

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ДИЗАЙНА  
И ТЕХНОЛОГИИ»

На правах рукописи

Горин Максим Сергеевич

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОДИСПЕРСИЙ  
ПОЛИФТОРАЛКИЛАКРИЛАТОВ И КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ  
ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН**

Специальность 05.17.06

Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
кандидат технических наук, доцент  
Редина Л.В.

Москва – 2014

## СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
<b>Введение</b> .....	4
<b>1 Литературный обзор</b> .....	8
1.1 Общие положения и математическое описание смачивания твердых тел.....	8
1.2 Основные типы соединений и методы, используемые для гидро-, олеофобизации волокнистых материалов.....	14
1.3 Закономерности эмульсионной полимеризации.....	28
<b>2 Экспериментальный раздел</b> .....	42
2.1 Диспергирование латексов полифторалкилакрилатов и оценка эффективности их использования для снижения смачиваемости волокнистых материалов.....	44
2.2 Получение нанодисперсий поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата методом миниэмульсионной полимеризации и применение их для модифицирования волокнистых материалов.....	49
2.3 Получение и использование композиций на основе нанодисперсного латекса поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата для модифицирования волокнистых материалов.....	72
<b>3 Методический раздел</b> .....	89
3.1 Объекты исследования.....	89
3.2 Получение латексов и исследование их свойств.....	91
3.3 Математическая обработка результатов эксперимента.....	107
<b>Выводы</b> .....	109
<b>Список сокращений</b> .....	111
<b>Библиографический список</b> .....	112
<b>Приложение А</b> .....	131
<b>Приложение Б</b> .....	134

**Приложение В**

Проект технологического режима на масло-, водоотталкивающую отделку ткани «Термол <sup>®</sup> » фторсодержащим препаратом на основе ЛФМ-Н-У .....	136
--	-----

**Приложение Г**

Акт о наработке и исследовании свойств опытно-экспериментальных образцов ткани «Термол <sup>®</sup> », модифицированной фторсодержащим препаратом на основе ЛФМ-Н-У .....	144
---	-----

## Введение

**Актуальность.** При получении текстильных материалов с комплексом защитных свойств заметное место занимают технологии, обеспечивающие возможность придания материалам антиадгезионных (масло-, водоотталкивающих) свойств с использованием фторорганических соединений [1], широкое применение среди которых получили латексы полифторалкилакрилатов (ПФАА). Нанесенные на волокна эти препараты образуют защитный слой, снижающий поверхностную энергию субстрата, следствием чего является уменьшение адгезии к нему различных веществ, в том числе жидких агрессивных сред, оказывающих раздражающее действие на кожу человека. Однако ПФАА, как и другие фторорганические продукты, являются дорогостоящими модифицирующими препаратами, что ограничивает области их применения. Одним из путей повышения эффективности применения ПФАА при снижении расхода может быть использование их в виде нанодисперсий, в том числе в композиции с другими препаратами. Практическое отсутствие работ в этом направлении делает актуальным проведение детального исследования и разработки способов получения нанодисперсных систем полифторалкилакрилатов и композиций на их основе.

**Цель работы.** Разработка способов получения нанодисперсных систем полифторалкилакрилатов и композиций на их основе, пригодных для придания волокнистым материалам антиадгезионных (масло-, водоотталкивающих) свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо:

- проанализировать литературные данные о закономерностях смачивания твердых тел, типах соединений и методах, используемых для гидро-, олеофобизации волокнистых материалов;
- изучить закономерности получения нанодисперсий полифторалкилакрилатов путем диспергирования готовых латексов и методом миниэмульсионной полимеризации и исследовать их коллоидно-химические свойства;
- разработать условия получения и регулирования свойств композиций на основе нанодисперсий полифторалкилакрилатов и синтетических каучуков и изу-

чить их эффективность использования для модифицирования химических волокон с целью придания им антиадгезионных свойств;

- разработать оптимальные параметры процессов получения волокнистых материалов, модифицированных нанодисперсными системами полифторалкилакрилатов и композициями на их основе.

#### **Научная новизна работы:**

- впервые получены нанодисперсии поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата (поли-ПФП) с размером (радиусом) частиц 44 нм методом миниэмульсионной полимеризации с использованием ультразвукового (УЗ) диспергирования эмульсии мономера;

- установлено, что применение ультразвука на стадии эмульгирования мономера приводит к существенному повышению скорости полимеризации и значительному увеличению порядка реакции по ПАВ и позволяет получать устойчивые дисперсные системы при 100% конверсии мономера;

- установлено формирование латексных частиц композиционной структуры при взаимодействии компонентов дисперсной фазы нанодисперсного фторполимерного латекса поли-ПФП и латекса СКД-1С;

- показано, что структура поверхности, формируемая при использовании для модифицирования латексов поли-ПФП с наноразмерными частицами, обеспечивает поверхности волокнистых материалов более высокий уровень олеофобности и эффект супергидрофобности;

- впервые показана возможность растворения поли-ПФП в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$  и последующей модификации волокнистых материалов, обеспечивающей высокий уровень гидро-, олеофобности.

**Практическая значимость.** Разработан способ получения латекса поли-ПФП с наноразмерными частицами (ЛФМ-Н-У) и его применения для модифицирования волокнистых материалов. Определены оптимальные условия модифицирования вязкозных материалов разработанным препаратом ЛФМ-Н-У и композицией на его основе, обеспечивающие придание материалам высокого уровня антиадгезионных свойств. Установлена возможность снижения на 40-50% количе-

ства фторполимера за счет использования нанодисперсного латекса при сохранении высокого уровня гидро-, олеофобности модифицированного материала.

Материалы диссертации использованы в лекционном курсе дисциплины «Функционально-активные полимерные материалы» магистерской программы «Химическая технология полимерных волокон и композиционных материалов» по направлению 240100.68 Химическая технология.

Для исследования закономерностей получения нанодисперсий полифторалкилакрилатов, определения их коллоидно-химических свойств и эффективности полученных препаратов при модифицировании волокнистых материалов использован комплекс физико-химических методов, включающий газо-жидкостную хроматографию, оптические методы, атомно-силовую микроскопию, метод макроэлектрофореза, математическое моделирование и др. Для обработки полученных результатов использовали компьютерные программы Microsoft Excel, Origin 6.1, NetChrom for Windows.

Работа проводилась в соответствии с основными направлениями научных исследований кафедры технологии химических волокон и наноматериалов ФГБОУ ВПО МГУДТ, в рамках темы №12-621-45 «Разработка принципов получения наноструктурированных функционально-активных полимерных материалов», выполняемой по государственному заданию Министерства образования и науки РФ (2011 г. проект № 3.1305.) и гранта молодых исследователей МГТУ имени А.Н. Косыгина №11-617-45.

**Личный вклад автора:** состоял в поиске и анализе литературных источников по теме диссертации, постановке целей и задач, выполнении экспериментальных исследований, анализе и обобщении результатов, написании публикаций.

**Публикации.** Основные результаты диссертации изложены в 15 печатных работах, в том числе, в 2 статьях в журналах, включенных в перечень ВАК, 1 статьи в сборнике трудов конференций, 12 тезисах докладов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на Международной научно-практической конференции и школе молодых ученых «Нано-, Био, Информационные технологии в текстильной и легкой промышлен-

ности» (Иваново, 2011), Международной научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (Текстиль 2011) (Москва, 2011), VII Всероссийской студенческой олимпиаде с международным участием «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы» (Санкт-Петербург, 2011), Межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов (Поиск-2011) «Молодые ученые - развитию текстильной и легкой промышленности» (Иваново, 2011), Второй Всероссийской школле-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, 2011), II научно-практической конференции «Нанотехнологии в текстильной и легкой промышленности» (Москва, 2011), IV Всероссийской конференции по химической технологии (Москва, 2012), Международной научно-практической конференции «Сегодня и завтра медицинского, технического и защитного текстиля. Роль традиционных и высоких технологий» (Медтекстиль 2012) (Москва, 2012), Международной научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (Текстиль 2012) (Москва, 2012), 65-й Внутривузовской научной студенческой конференции «Молодые ученые – XXI веку» (Москва, 2013), Международной научной конференции и IX всероссийской олимпиаде молодых ученых «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы» (Санкт-Петербург, 2013), Международной научной конференции «Новое в технике и технологии текстильной и легкой промышленности» (Витебск, 2013), Международной научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (Текстиль 2013) (Москва, 2013).

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа изложена на 147 страницах машинописного текста, состоит из введения, литературного обзора, экспериментального раздела, методического раздела, выводов, списка литературы. Работа содержит 43 таблицы, 46 рисунков и 4 приложения. Библиография включает 159 наименований.

## 1 Литературный обзор

### 1.1 Общие положения и математическое описание смачивания твердых тел

Смачивание определяется как адгезионное взаимодействие, отличающееся от других видов межмолекулярных взаимодействий тем, что происходит на поверхности раздела фаз и, следовательно, обуславливается свойствами поверхности твердого тела и свойствами смачивающей жидкости [2].

В большинстве случаев жидкость, контактирующая с твердым телом, остается на его поверхности в виде капли разной формы, определяемой углом между поверхностью капли и поверхностью твердого тела в месте их контакта, называемым краевым углом смачивания  $\Theta$  (рисунок 1.1) [3].

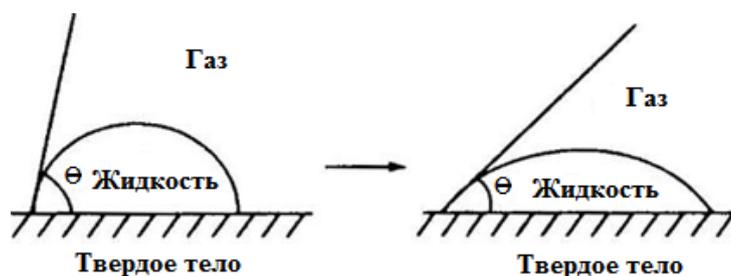


Рисунок 1.1 – Растекание капли жидкости по поверхности твердого тела

При растекании капли по поверхности площади контактирующих поверхностей жидкость – твердое тело и жидкость – газ увеличиваются, а площадь контакта твердое тело–газ и краевой угол  $\Theta$  уменьшаются. Таким образом, величина краевого угла  $\Theta$  определяется конкуренцией между способностью капли растекаться по поверхности твердого тела и ее стремлением сжаться для минимизации своей поверхности, и в равновесии степень растекания контролируется поверхностным натяжением жидкости  $\sigma_{жг}$ , поверхностным натяжением (свободной поверхностной энергией) твердого тела  $\sigma_{тг}$  и межфазным натяжением на границе жидкость–твердое тело  $\sigma_{тж}$  (рисунок 1.2).

Высокая свободная поверхностная энергия твердого тела  $\sigma_{тг}$  способствует растеканию капли по поверхности, т.е. сдвигу точки трехфазного контакта на рисунке 1.2 влево.

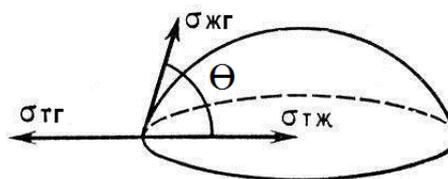


Рисунок 1.2 – Поверхностные силы, определяющие смачивание

Межфазное натяжение  $\sigma_{тж}$  и горизонтальная компонента поверхностного натяжения  $\sigma_{жг}$  жидкости, равная  $\sigma_{жг} \cos\Theta$ , действуют в противоположном направлении. Поэтому в равновесии, когда результирующая сила равна нулю, справедливо равенство (1.1), известное как уравнение Юнга:

$$\sigma_{тг} = \sigma_{тж} + \sigma_{жг} \cos\Theta \quad (1.1)$$

В соответствии с уравнением Юнга, снижение поверхностной энергии твердых поверхностей, в том числе текстильных материалов, способно привести к такому соотношению поверхностных энергий, когда  $\sigma_{тг} < \sigma_{тж}$ , вследствие чего окажется, что  $\cos\Theta < 0$ , а краевой угол  $\Theta \geq 90^\circ$ , и жидкость не будет смачивать эти поверхности. Чаще всего смачивающей жидкостью является вода, поэтому такие поверхности принято называть гидрофобными.

Необходимо учитывать, что уравнение (1.1) применимо лишь для гладких поверхностей. На шероховатых поверхностях, к которым можно отнести текстильные материалы, реализуется один из двух типов смачивания [4]: гомогенное (рисунок 1.3 а), при котором жидкость полностью заполняет впадины на всей поверхности твёрдого тела и гетерогенное (рисунок 1.3 б), при котором жидкость контактирует с выпуклостями, а впадины заполнены воздухом.

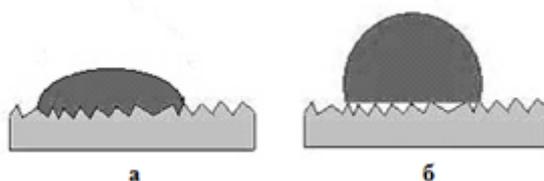


Рисунок 1.3 – Смачивание твердой поверхности при заполнении впадин шероховатости жидкостью (водой) (а) и при заполнении впадин воздухом (б).

Для расчета  $\cos\Theta$  в первом случае используют формулу Венцеля (1.2), во втором – Касси-Бакстера (1.3) [5-7]:

$$\cos\Theta_k = k\cos\Theta_0, \quad (1.2)$$

$$\cos\Theta_k = -1 + k\cos\Theta_0, \quad (1.3)$$

- где  $\Theta_k$  – угол смачивания шероховатой поверхности;  
 $\Theta_0$  – угол смачивания гладкой поверхности того же материала;  
 $k$  – фактор шероховатости, определяемый отношением площадей реальной поверхности  $S$  к ее геометрической проекции на плоскость  $S_0$ ;  
 $f$  – доля проекции смоченной площади на поверхность подложки с учётом частичного заполнения пор.

Для поверхностей, в которых шероховатость на микромасштабе совмещается с шероховатостью на наномасштабе поверхности с учетом микрособственностей рельефа, характерно проявление ультра- ( $\Theta > 120^\circ$ ) и супергидрофобных ( $\Theta > 150^\circ$ ) свойств [8]. Такие поверхности имитируют природные высокогидрофобные текстуры, например, поверхность листа лотоса (рисунок 1.4) и позволяют добиться значительного увеличения значения краевого угла (вплоть до  $180^\circ$ ).

Получение и исследование таких поверхностей в последнее время привлекает огромное внимание в связи с обширным полем их возможных применений, благодаря антиадгезионным свойствам: на поверхности не могут закрепиться бактерии (антибактериальные свойства), покрытие обеспечивает максимальную защиту, предотвращая контакт воды с основным материалом (металлом) (антикор-

розионные свойства), покрытие препятствует образованию наледи и предотвращает образование сосулек (антиобледенение) [9].

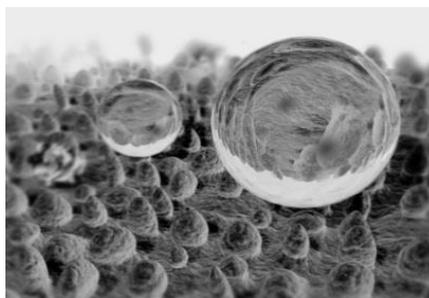


Рисунок 1.4 – Капля воды на поверхности листа лотоса

Кроме шероховатости, реальный текстильный материал обладает пористостью (микро- и макропоры). При взаимодействии таких материалов с жидкостью необходимо учитывать проявление сил капиллярного всасывания. В этом случае применимо уравнение Лапласа [7], связывающее капиллярное давление ( $P_k$ ) с поверхностным натяжением жидкости ( $\sigma_{жг}$ ) и средним радиусом капилляров ( $r_k$ ) уравнением (1.4):

$$P_k = \frac{2\sigma_{жг}\cos\Theta}{r_k} \quad (1.4)$$

Жидкость не проникает в капилляры ткани и не смачивает ее, когда  $P_k < 0$ , что может быть реализовано при величине краевого угла смачивания поверхности волокон  $\Theta > 90^\circ$  [10].

Таким образом, растекание жидкости по подложке определяется структурой и свойствами поверхности твёрдого тела и свойствами смачивающей жидкости. Поверхностное натяжение большинства жидкостей изучено и приводится в справочных данных. Свойства твердого тела, обуславливающие его поведение при смачивании, оценивают с помощью показателя критического поверхностного натяжения или критической поверхностной энергии ( $\sigma_k$ ). Критическая поверхностная энергия  $\sigma_k$  определяется как точка, в которой прямая, выражающая зависимость  $\cos\Theta$  от поверхностного натяжения жидкостей, пересекает линию нуле-

вого краевого угла, т. е. линию, соответствующую полному смачиванию, как это показано на рисунке 1.5 для политетрафторэтилена.

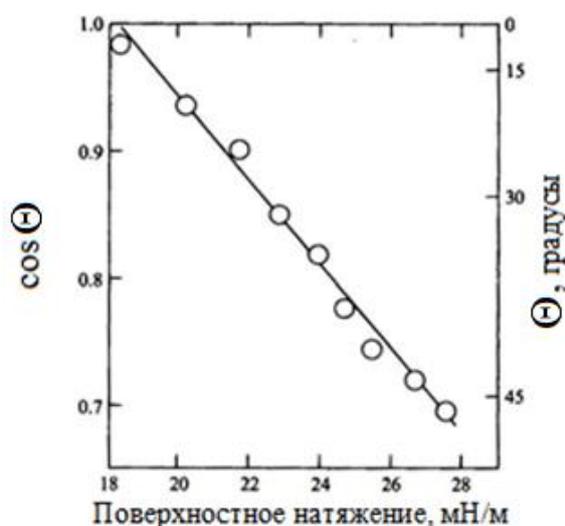


Рисунок 1.5 – Зависимость Зисмана для *n*-алканов на политетрафторэтилене

Теоретически все жидкости, поверхностное натяжение которых равно или ниже  $\sigma_k$ , должны растекаться по этой поверхности. Однако на практике  $\sigma_k$  не является постоянной величиной для данного твердого тела, а несколько меняется в зависимости от природы жидкости [11,12].

В таблице 1.1 приведены значения критической поверхностной энергии ряда полимеров, содержащих определенный тип функциональных групп.

Как видно из этой таблицы, поверхности с наименьшими значениями  $\sigma_k$  и, следовательно, с наименьшим значением поверхностной энергии содержат плотно упакованные группы  $-\text{CF}_3$ . Замена одного атома фтора на атом водорода приводит к заметному возрастанию величины  $\sigma_k$ . Низкое значение  $\sigma_k$  указывает на низкую адгезию жидкостей к поверхностям, содержащим трифторметильные группы (иногда введение концевой  $\text{CF}_3$ -группы не приводит к сильному снижению смачиваемости, поскольку появление диполя, связанного с  $\text{CF}_3\text{-CH}_2$ -группой, дает противоположный эффект).

Таблица 1.1 – Зависимость критической поверхностной энергии от природы групп, локализованных на поверхности полимера, при 20°C [12]

Поверхностные группы	$\sigma_k$ , мН/м
<i>Фторуглеродные поверхности</i>	
-CF <sub>3</sub>	6
-CF <sub>2</sub> H	15
-CF <sub>3</sub> и -CF <sub>2</sub> -	17
-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -	18
-CF <sub>2</sub> -CFH-	22
-CF <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	25
-CFH-CH <sub>2</sub> -	28
<i>Углеводородные поверхности</i>	
-CH <sub>3</sub> (кристалл)	20-22
-CH <sub>3</sub> (монослой)	22-24
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	31
-CH- (фенильного цикла)	35
<i>Хлоруглеродные поверхности</i>	
-CClH-CH <sub>2</sub> -	39
-CCl <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	40
-CCl <sub>2</sub> -	43

Поверхности, содержащие СН<sub>3</sub>-группы, характеризуются меньшими значениями  $\sigma_k$ , по сравнению с поверхностями, включающими СН<sub>2</sub>-группы. Отсюда следует, что поверхности с высоким содержанием метильных групп должны иметь низкие значения поверхностной энергии, что соответствует действительности. Наиболее распространенное силиконовое масло – полидиметилсилоксан служит наилучшим примером такой поверхности, обогащенной метильными группами [12-14].

Таким образом, для придания твердой поверхности несмачиваемости какой-либо жидкостью требуется снизить поверхностную энергию твердого тела так, чтобы она была меньше поверхностной энергии смачивающей жидкости. Это может быть достигнуто введением в состав поверхностного слоя вещества с низким поверхностным натяжением (гидро-, олеофобизатора). Наибольшее снижение поверхностной энергии твердого тела при нанесении одного и того же вещества наблюдается при создании на этой поверхности идеально ориентированного и предельно упакованного мономолекулярного слоя фобизатора. При этом как бы образуется новая поверхность, свойства которой будут определяться свойствами нанесенного соединения [6,13]. Повышение шероховатости гидрофобных поверх-

ностей способствует увеличению эффекта несмачивания. Для текстильных материалов, уже обладающих шероховатостью, актуальным остается вопрос выбора природы и строения гидро-, олеофобизатора.

## **1.2 Основные типы соединений и методы, используемые для гидро-, олеофобизации волокнистых материалов**

В качестве примеров гидро-, олеофобизирующих агентов в порядке возрастающей эффективности можно выделить три группы соединений. К первой относятся углеводороды с длинным алкильным радикалом (парафины, воска в сочетании с солями и другими добавками, высшие органические кислоты, их соли, ангидриды, хлорангидриды, полимеры производных акриловой и метакриловой кислот, алкоксиметильные производные амидов высших кислот, мочевины, меламина, гуанамина и других производных триамина, содержащих алкильные группы) ( $\sigma_k = 31\text{--}61$  мН/м). Ко второй группе относят кремнийорганические соединения (силиконы, силаны, полиалкилгидросилоксаны, аминоалкоксисилоксаны и др.) ( $\sigma_k = 14\text{--}21$  мН/м). К третьей группе олео-, гидрофобных соединений относят фторированные углеводороды ( $\sigma_k = 6\text{--}18$  мН/м) [2].

На протяжении долгого времени основу модифицирующих препаратов для придания водоотталкивающих свойств составляли углеводороды с длинным алкильным радикалом и кремнийорганические соединения, обладающие достаточно высокой эффективностью и сравнительно невысокой ценой на промышленном рынке.

Как показал опыт применения данных препаратов, к концу XX века лидирующие позиции в текстильной промышленности заняли кремнийорганические соединения, именно этот тип модификатора нашел широкое применение в области получения покрытий с гидрофобными свойствами. Среди них наиболее доступными и эффективными являются алкилсиликонаты и полимерные соединения, особенно полиалкилгидроксилоксаны, способные помимо водоотталкивающих свойств придавать волокнистым материалам ряд других ценных физических

качеств: несминаемость, устойчивость к истиранию, а также уменьшение усадки ткани. Конформация силикона на поверхности такова, что силоксановая основная цепь взаимодействует с поверхностью, а метильные группы ориентированы наружу (рисунок 1.6).

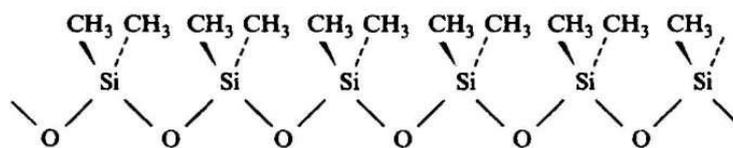


Рисунок 1.6 – Расположение групп полидиметилсилоксана на поверхности

Недостатками препаратов первой и второй групп является их неспособность сообщать волокнистым материалам устойчивость к жидкостям с малым поверхностным натяжением, таким как масла и маслоподобные жидкости.

Для получения гидро-, олеофобных волокнистых материалов и покрытий лидирующие позиции занимают фторсодержащие соединения [10-12,15-17]. Это связано со специфическими свойствами атома фтора. Связь -C-F- отличается меньшей поляризуемостью, инертностью, высокой прочностью, малой склонностью к внутри- и межмолекулярным взаимодействиям. Все это обуславливает низкую поверхностную энергию материалов, содержащих фторорганические соединения. Наиболее часто встречающимися представителями данного типа модификаторов являются препараты на основе фторсодержащих полимеров: политетрафторэтилена (ПТФЭ) [18-24], ПФАА [25-32], поливинилиденфторида (ПВДФ) [33], полиарилэфироксадиазолов [34] и фторсодержащих полиимидов [35].

Для придания гидро-, олеофобных свойств волокнистым материалам и изделиям используют различные методы поверхностного модифицирования, обеспечивающие распределение модификатора в поверхностных слоях материала [36]. Одним из новых способов поверхностного модифицирования является «прямое фторирование» [37,38]. Этим термином называют процесс гетерогенного взаимодействия газообразного молекулярного фтора или его газовых смесей (с N<sub>2</sub>, He, Ar, O<sub>2</sub> и др.) с поверхностью полимерных материалов. «Прямое фторирование» обладает рядом важных с точки зрения практического его применения особенно-

стей. Процесс протекает спонтанно при комнатной температуре с приемлемой скоростью и не требует ни нагрева, ни дополнительного инициирования в виде УФ-света. Этот процесс составляет основу «сухой» технологии поверхностного модифицирования, экологическую безопасность которой обеспечивают существующие надёжные и хорошо отработанные методы нейтрализации оставшегося количества  $F_2$  и продукта реакции  $HF$ . Применение «прямого фторирования» позволяет улучшить ряд эксплуатационных характеристик полимерных изделий, в частности их гидрофобную способность и химическую стойкость к агрессивным средам [37,38].

Другим современным экологически чистым способом гидро-, олеофобизации текстильных материалов является нанесение фторсодержащих модификаторов в среде сверхкритического диоксида углерода (с.к. $CO_2$ ). Исследования в этом направлении особо значимы, поскольку большинство фторполимеров не растворяется в традиционных растворителях, что исключает возможность применения к ним стандартных растворных технологий [39-41].

Сверхкритический  $CO_2$  – эффективный растворитель для процессов формирования наноразмерных пленок, обладающих гидрофобными и супергидрофобными свойствами. Небольшая его вязкость и малое поверхностное натяжение способствуют проникновению растворенного полимера в поверхностные поры и дефекты. Изменением температуры и давления можно варьировать процесс взаимодействия растворителя, полимера и подложки и находить оптимальные условия для создания максимально однородных и бездефектных покрытий (рисунок 1.7), толщина которых лежит в пределах 3,5-35 нм [42].

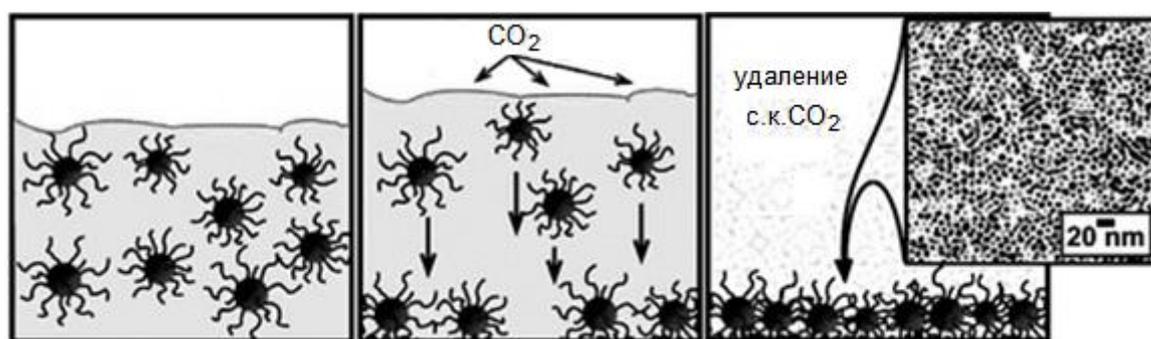


Рисунок 1.7 – Формирование покрытия полимера в среде сверхкритического  $CO_2$

В работах [18,43] показана возможность формирования на поверхности полиэфирных материалов покрытия из раствора ультрадисперсного политетрафторэтилена торговой марки «Форум» в с.к.СО<sub>2</sub>. Данный препарат состоит из смеси низкомолекулярных и высокомолекулярных перфторированных линейных цепей  $(-CF_2-)_n$ , при этом длина цепей в низкомолекулярной фракции может достигать десятков звеньев [19]. Данные о краевых углах смачивания полученных модифицированных полиэфирных материалов приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Краевые углы смачивания на полиэфирной пленке и полиэфирной ткани, обработанных ПТФЭ из раствора в с.к.СО<sub>2</sub>

Условия обработки		Краевой угол смачивания водой, $\Theta^\circ$	
Давление, МПа	Температура, $^\circ\text{C}$	Полиэфирная плёнка	Полиэфирная ткань
20	90	119	137
40	70	91	139
50	70	99	138
50	90	106	135

Как видно из таблицы 1.2, уровень гидро-, олеофобности плёнки зависит от параметров её обработки. Поскольку во всех случаях модифицированное покрытие обладает одинаковым химическим составом, разные значения краевого угла смачивания полиэфирной плёнки объясняются тем, что при обработке в растворе с.к.СО<sub>2</sub> изменяется её микрорельеф. В то же время краевой угол смачивания полиэфирной ткани не зависит от параметров обработки, при этом модифицированная ткань имеет  $\Theta > 120^\circ$  и приобретает ультрагидрофобность. Значительно большее проявление эффекта гидро-, олеофобности у ткани объясняется тем, что образующееся покрытие повторяет микрорельеф подложки – гладкий для полиэфирной плёнки и шероховатый для ткани (рисунок 1.8).

В мировой практике фторуглеродные модификаторы наиболее широко используют на стадии заключительной отделки текстильных материалов. И большую часть современных методов придания волокнистым материалам гидро- и олеофобных свойств называют наномодифицированием, поскольку они основаны на применении нанообъектов или формировании с их участием наноразмерных слоев на поверхности волокон [20,44].

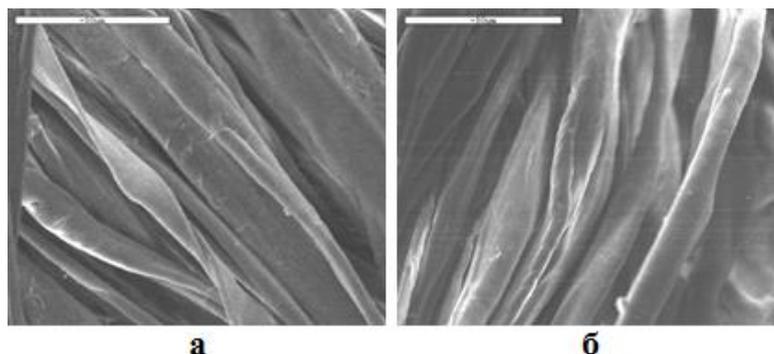


Рисунок 1.8 – Микрофотографии образцов полиэфирной ткани (а) - исходной, (б) - обработанной в среде с.к.СО<sub>2</sub>

Так, в работах [21] исследовано влияние модификации ультрадисперсным ПТФЭ полипропиленовых нитей на стадии их формования из расплава. Установлено, что при введении в расплав 2-4% порошка ПТФЭ небольшое его количество (в пересчете на фтор до ~ 1% мас.) локализуется в тонком поверхностном слое нити в виде отдельных частиц, образуя наноразмерные впадины и увеличивая шероховатость полимерного материала. Использование этого метода обеспечивает формирование на поверхности волокнистого материала прочно связанного с его макромолекулами наноразмерного слоя фторполимера, толщина которого обеспечивает прочность и долговечность образовавшегося покрытия. Следствием изменения состава и структуры поверхности полипропиленовых материалов является также повышение гидрофобности и нетканого иглопробивного полотна геотекстильного назначения, полученного на основе модифицированных волокон (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Показатели гидрофобности полипропиленового иглопробивного полотна геотекстильного назначения торговой марки «ГронТ» поверхностной плотности 350 г/м<sup>2</sup>

Вид полотна	С замасливателем		Без замасливателя	
	Θ, °	τ, мин	Θ, °	τ, мин
Немодифицированное	130±3	5±2	143±3	>30
Модифицированное	142±3	>30	149±3	>30

В настоящее время основное внимание исследователей сосредоточено на разработке и получении гидрофобизаторов нового поколения, позволяющих реали-

зовать эффект ультрагидрофобности. В ряде работ [45-47] показано, что использование фторуглеводородных заместителей в составе силоксановых олигомеров и варьирование соотношения между длиной углеводородного заместителя и силоксановой составляющей являются началом на пути достижения этого эффекта.

Так, целью работы [45] было исследование сравнительной гидрофобизирующей эффективности новых фторсодержащих силанов, различающихся длиной фторуглеводородной цепочки и природой функциональных групп, входящих в структуру основной цепи (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Новые фторсодержащие силаны

Название	Формула
Триметокси {3-[(2,2,3,3,4,4,5,5, октафторпентил)окси]пропил} силан	$\text{HCF}_2 - (\text{CF}_2)_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ А
Олигосилоксан на основе триметокси {3-[(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,- гексадекафторнонил)окси]пропил} силан	$(\text{CH}_2)_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - (\text{CF}_2)_7 - \text{CF}_2\text{H}$ $[-\overset{ }{\text{Si}} - \text{O}_{1,5} -]_n$ Б
2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7- тридекафтор-N-[3-(триэтоксисилил)пропил]-гептанамид	$\text{CF}_3 - (\text{CF}_2)_7 - \text{C}(\text{O}) - \text{NH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ В

В таблице 1.5 представлены значения краевого угла смачивания  $\theta^\circ$ , полученные при обработке хлопчатобумажной ткани спиртовыми растворами фторокремнийорганических модификаторов. Как видно из этих данных, все модификаторы сообщают довольно высокий краевой угол смачивания водой более  $120^\circ$ . Самым эффективным является препарат В, содержащий длинный (С-8) фторорганический радикал с  $\text{CF}_3$ -группой на конце. Этот препарат сообщает и высокий уровень маслоотталкивающих свойств. Такая высокая эффективность может объясняться синергическим действием атомов кремния и фтора в модификаторе [45].

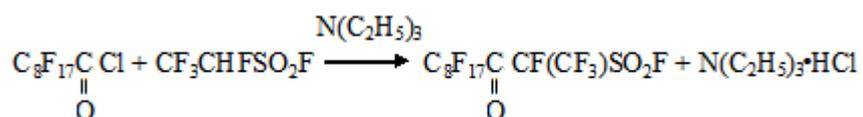
Другим перспективным направлением в области получения высокогидрофобных текстильных волокнистых материалов является использование для модифицирования фторсодержащих поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Таблица 1.5 – Влияние типа модифицирующего агента и условий обработки ткани на краевой угол смачивания водой

Модификатор	Количество модификатора от массы ткани, %	Краевой угол смачивания водой, $\Theta^\circ$
А	-	125
	4,9	127
Б	1,4	125
	0,2	132
В	1,4	132
	0,2	133

В работах [48-50] представлен способ, включающий адсорбцию фторуглеродных ПАВ на поверхности полимерных волокон, который позволяет сформировать наноразмерные модифицирующие слои, существенно изменяющие поверхностные свойства тканей при использовании минимального количества модификаторов.

В работах [49,50] предложен способ химической модификации волокон, основой которого является использование поверхностно-активных фторсодержащих кетонов. В сравнении с ангидридами и галогенангидридами фторсодержащих кислот соответствующие фторкетоны обеспечивают химическое связывание фторсодержащих поверхностно-активных фрагментов с текстильными волокнами за счет образования кеталей. Наиболее изученным фторкетонном для целей модификации волокон является перфторундекан-3-он-2-сульфонилфторид (ПФСК-8), который получают в реакции хлорангидрида перфторпеларгоновой кислоты с 1-гидротетрафторэтансульфонилфторидом в присутствии триэтиламина [49]:



Для закрепления этого фторорганического препарата авторы [50] использовали комплексообразование его с катионными водорастворимыми полимерами, способными к образованию интерполимерных комплексов, как с поверхностными группами волокон текстильных материалов, так и с фторсодержащим ПАВ. С этой целью в качестве полимерно-якорного полимера использовали полигексаметиленгуанидин хлорид и катионизированный хитозан. Макромолекулы таких по-

лимеров частично нейтрализуют поверхностный отрицательный заряд волокон и перезаряжают поверхность. В результате этого на поверхности формируется нерастворимый интерполимерный комплекс фторсодержащий ПАВ–катионный полимер. Схема такого комплекса приведена на рисунке 1.9.

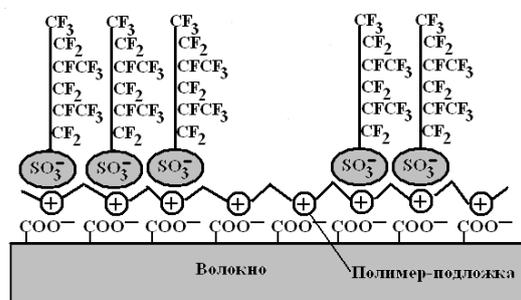


Рисунок 1.9 – Схема строения модифицирующего слоя интерполимерного комплекса фторсодержащего ПАВ неофлон-301 и катионного полимера на поверхности волокон текстильных материалов

После осаждения комплекса на волокнах ткани удается достичь высоких значений краевых углов смачивания водой (таблица 1.6). Увеличение концентрации модифицирующего комплекса ПФСК-8 и неофлон-301 повышает защитное действие, вплоть до величины  $\Theta = 130^\circ$  (рисунок 1.10).

Таблица 1.6 – Влияние природы текстильных материалов на краевой угол смачивания водой после модификации комплексами

Текстильный материал, состав в %	Краевой угол смачивания водой, $\Theta^\circ$
Нетканый материал (вискоза/хлопок/полиэфир - 90/5/5)	120
Нетканый материал (полиэфир/вискоза - 50/50)	130
Ткань (хлопок 100%)	130

Однако новые препараты, предложенные в работах [49,50] используются в среде органических растворителей (спирт и перхлорэтилен), что ухудшает экологичность процесса. Поэтому для промышленного применения наиболее широко используются водные дисперсии фторсодержащих полимеров (латексы) ПФАА.

Главный принцип использования таких препаратов для получения волокнистых материалов с гидро-, олеофобными свойствами сводится к созданию на по-

верхности волокна плотноупакованного равномерного ориентированного слоя макромолекул, содержащих длинные фторалкильные радикалы [25,26,51,52].

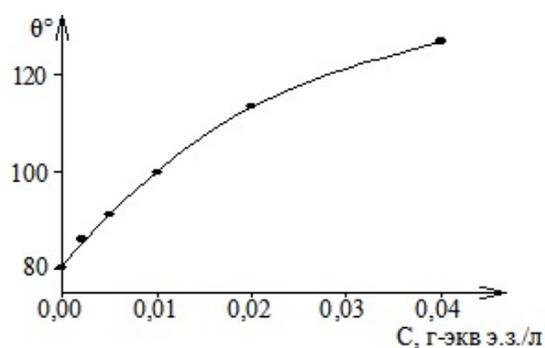


Рисунок 1.10 – Зависимость краевого угла смачивания ткани водой после модификации поверхности волокон интерполимерным комплексом от концентрации раствора

Влияние длины и строения фторалкильных радикалов в ПФАА подробно изучено в работе [53]. При исследовании эффективности применения для модификации текстильных материалов латексов ряда новых полифторалкилакрилатов (таблица 1.7) показано, что наиболее высокий уровень антиадгезионных свойств достигается при использовании полимеров – модификаторов, содержащих длинный неразветвленный радикал. Полимеры с разветвленной цепью и с фторалкильным радикалом, содержащим атомы кислорода, по сравнению с полимерами, содержащими линейный радикал, являются несколько менее эффективными, но вполне подходящими для придания необходимого уровня гидро-, олеофобных свойств [26,53,54].

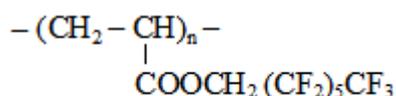
Таблица 1.7 – Влияние строения фторалкильных радикалов в звеньях сополимеров ПФАА на смачиваемость вязких материалов

№ п/п	$-(\text{CH}_2-\underset{\text{COOR}}{\text{CH}})_n-$ , где R=	Краевой угол смачивания, $\Theta^\circ$	
		вазелиновым маслом	водой
1	$-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$	84	122
2	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$	74	115
3	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{7-17}\text{CF}_3$	91	121
4	$-\text{CH}_2(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2)_2\text{CF}_3$	54	100
5	$-\text{CH}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_5\text{F}_{11}$	63	103
6	$-\text{CH}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_7\text{F}_{15}$	73	113
7	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$	64	110

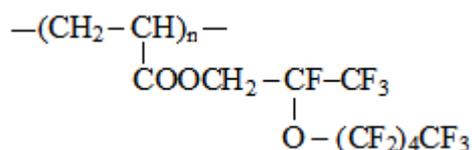
Важным направлением в развитии технологии модифицирования волокнистых материалов с целью придания им антиадгезионных свойств является использование не индивидуальных фторсодержащих полимеров, а сополимеров или композиций на их основе [55,56].

Для повышения эффекта гидро-, олеофобности и замедления вымывания полимера из материала в процессе эксплуатации предлагается комбинировать фторполимерные продукты с гидрофобизирующими и фиксирующими агентами – кремнейорганическими соединениями, производными метилолмеланина, алкиленмочевины изоцианатов и другими добавками, а также использовать для обработки текстильных материалов сополимеры фторалкилакрилатов с мономерами, содержащими реакционноспособные группы, способные взаимодействовать с функциональными группами волокнообразующих полимеров – хлорангидридные и метилольные и др. [27,54-57].

Большинство представленных на мировом рынке импортных препаратов, используемых для придания текстильным материалам гидро-, олеофобных свойств, также представляют собой композиционные системы, отвечающие вышеуказанным требованиям. В настоящее время в мировой практике известно большое число импортных препаратов, используемых для обработки волокнистых материалов: Олитекс, «ГИДРОФОБ-1» (Россия), Rucso-Guard (фирма «Хехст», Германия), Плувион ВРП (фирма «Боме», Швеция), Oleophobic C (фирма «Сибя», Швейцария), Танувал F (фирма «Танатекс», Голландия), препарат Chimique Belge SA: Ucelon (фирма «Union», Бельгия), препарат MS-148 (фирма «Lei», Великобритания), препарат Rhodorsil 10606 (фирма «Rhone-Poulenc», Франция), модификаторы фирмы «BASF» (Германия), фторсодержащие препараты для текстильной химии серии «Nuva» (фирма «Клариант», Швейцария) [28,58,59]. Среди отечественных препаратов наиболее известен латекс ЛФМ-3 [29], представляющий собой водную дисперсию поли-1,1-дигидроперфторгептилакрилата:



Его применение позволяет получать текстильные материалы с высоким уровнем несмачиваемости, но недостатком этого препарата является высокая цена и ограниченная сырьевая база. В последнее время разработан новый, более доступный и дешевый препарат – латекс на основе поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата (латекс ЛФМ-Н):



Доступность этого препарата объясняется тем, что для его получения используется окись гексафторпропилена – продукта, производимого в промышленном масштабе. Однако эффективность ЛФМ-Н, как показано в работе [30], не достаточно высокая. Кроме того, этот препарат, как и другие фторорганические продукты, является более дорогим по сравнению с не содержащими фтор препаратами, используемыми для модифицирования волокнистых материалов. Для снижения расхода и повышения эффективности получают дисперсные системы с частицами композиционной структуры [27,60]. При осаждении на волокне они ориентируются гидрофильной частью к его поверхности, а гидрофобной - от нее, что приводит к образованию плотноупакованного слоя гидро-, олеофобных молекул и существенному снижению поверхностной энергии материала.

В работе [27] описан метод получения фторполимерных латексов с композиционной структурой частиц типа «ядро-оболочка» двухстадийной затравочной полимеризацией в системе «мономер-мономер» (полистирол - «затравочный» полимер и поли-1,1-дигидроперфторгептилакрилат).

Вместе с тем, существенный интерес, как более простой способ получения латексов с композиционной структурой частиц, представляет одностадийная затравочная полимеризация. В работе [27] полимеризацию проводили на частицах готовых латексов, в частности промышленных латексов СКД-1 и СКФ-32, основу которых составляют, соответственно, водная дисперсия сополимера бутадиена и метакриловой кислоты и водная дисперсия сополимера трифторхлорэтилена и ви-

нилиденфторида. При исследовании эффективности использования полученных латексов для снижения смачиваемости целлюлозных волокнистых материалов показано (таблица 1.8), что системы, полученные методом затравочной полимеризации на частицах промышленных латексов, позволяют придавать волокну высокую несмачиваемость, близкую к несмачиваемости волокон, модифицированных латексом ЛФМ-3 [27,31].

Таблица 1.8 – Смачиваемость вискозных волокон, модифицированных латексами, полученными одностадийной затравочной полимеризацией

Модификатор*	Способ полимеризации	Соотношение компонентов, % масс.	$\Theta_m, ^\circ$	$M_y,$ у.е.
ЛФМ-3	-	100	57,1	120
СКФ-32	-	100	36	<50
СКД-1	-	100	37	<50
(ЛФМ-3:СКФ-32)	Одностадийная затравочная полимеризация	(50:50)	55,2	120
(ЛФМ-3+СКД-1)	Одностадийная затравочная полимеризация	(50:50)	46,1	100
(ЛФМ-3 +ПСт)	Двухстадийная затравочная полимеризация	(50:50)	52	110

\* - содержание сополимера на волокне 0,8%

Согласно данным, полученным при модифицировании целлюлозных волокнистых материалов латексами этого типа, установлено также, что эти модификаторы обладают более высокой эффективностью защитного действия по сравнению с сополимерами аналогичного состава.

Принципиально иным и значительно более простым способом получения полимерных дисперсий с композиционной структурой частиц является смешение готовых латексных систем. Этот метод был использован в работах [27,32] для получения латексов с предполагаемой композиционной структурой частиц, в которых роль гидрофобного компонента играл латекс ЛФМ-3, а второго компонента – один из промышленных латексов – СКД-1, БНК-40/4, СВХ, СКФ-32.

Исследование процесса формирования композиционной структуры было рассмотрено с позиций коллективного взаимодействия частиц при различном их количестве в смеси, используя известную систему дифференциальных уравнений, описывающую скорость исчезновения более мелких частиц с образованием ду-

плетов на начальной стадии коагуляции с начальными условиями ( $n_1(0)=n_1$ ;  $n_s(0)=n_p(0)=0$ ):

$$\frac{dn_1}{dt} = -a \cdot n_1 \cdot N + 2b \cdot n_s, \quad (1.5)$$

$$\frac{dn_s}{dt} = \frac{1}{2} a \cdot n_1 \cdot N - (b + b_2) \cdot n_s + b_1 \cdot n_p, \quad (1.6)$$

$$\frac{dn_p}{dt} = b_2 \cdot n_s - b_1 \cdot n_p, \quad (1.7)$$

где  $n_s$  – количество слабых дуплетов (образовавшихся в дальней яме);

$n_p$  – количество дуплетов, образовавшихся в ближней яме, а потому более прочных;

$N, n_1$  – число частиц в  $1 \text{ см}^3$  дисперсии 1 и 2 соответственно;

$a$  и  $b$  – коэффициенты агрегации и распада соответственно, характеризующие вероятности эффективного сближения и отрыва более мелкой частицы от более крупной:  $b_1$  и  $b_2$  – коэффициенты перехода частиц из ближней потенциальной ямы ( $b_1$ ) в дальнюю и выхода из дальней ямы ( $b_2$ ).

Таблица 1.9 – Коллоидно-химические свойства латексов и композиций\*

Латекс	Размер частиц, нм	ЭКП, мВ	Порог быстрой коагуляции (ПБК), моль/л, по $Al_2(SO_4)_3$ моль/л · $10^3$
ЛФМ-3	83	-35,0	0,1
БНК- 40/4	88,5	-29,2	2,0
СКФ-32	80,5	-36,2	3,0
СКД-1	95,0	-42,0	0,6
БНК-40/4 + ЛФМ-3	95	-38,9	11,5
СКД-1 + ЛФМ-3	100	-25,9	3,0
СКФ-32 + ЛФМ-3	90,3	-34,5	30,0

\*- соотношение компонентов в композиции 50:50% масс.

Согласно полученным данным (таблица 1.9) установлено, что коллоидно-химические характеристики частиц смеси полимерных дисперсий не являются усреднёнными значениями для её компонентов, а отражают параметры новой структуры. Из условия максимально возможного насыщения поверхности одной частицы другими в работе [27] получено выражение для оптимального соотноше-

ния компонентов в смеси латексов, отличающихся по размеру частиц и плотности:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \cdot \frac{r_1}{r_2}, \quad (1.8)$$

где  $m_{1,2}$  - масса латекса с крупными и мелкими частицами соответственно;

$\rho_{1,2}$  - плотность латекса с крупными и мелкими частицами соответственно;

$r_{1,2}$  – радиус крупных и мелких частиц латексов.

Высокая эффективность полученных композиций доказана при исследовании краевого угла смачивания водой плёнок (таблица 1.10).

Таблица 1.10 – Смачиваемость пленок, полученных из латексных композиций

Состав композиции	Соотношение компонентов в композиции, % масс.	$\Theta_B, ^\circ$
ЛФМ-3	100	98
ЛФМ-3 + БНК-40/4	50 : 50	104
ЛФМ-3 + СКД-1	50 : 50	107
ЛФМ-3 +СКФ-32	50 : 50	108

Аналогичные исследования были проведены в работе [32] с использованием более дешевого и доступного латекса поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата (ЛФМ-Н) (таблица 1.11).

Таблица 1.11 – Маслоотгаливающие свойства вязких материалов, модифицированных композициями латексов различного состава

Соотношение	$M_y$ , у.е. ЛФМ-Н:БНК-40/4	$M_y$ , у.е. ЛФМ-Н:СКФ-32	$M_y$ , у.е. ЛФМ-Н:СКД-1С
0:100	0	0	0
20:80	0	75	0
40:60	50	80	50
50:50	80	80	60
60:40	80	80	60
80:20	95	95	80
100:0	95	95	95

Согласно полученным данным (таблица 1.11), было установлено, что маслоотгаливающие свойства модифицированных материалов существенно зависят

от соотношения компонентов в композиции. Наиболее высокий уровень маслоотталкивающих свойств обеспечивает обработка волокнистых материалов композициями ЛФМ-Н с БНК-40/4 или СКФ-32. Эти свойства сохраняются практически на первоначальном уровне при введении до 20% второго компонента [32].

Достижение максимального уровня отталкивающих свойств в композиции с соотношением ЛФМ-Н:БНК-40/4 80:20 автор объясняет образованием в этой системе частиц композиционной структуры, что подтверждается данными коллоидно-химических исследований. В этом случае реализуется так называемый механизм «flip-flop», когда фторсодержащие группы на воздухе располагаются на поверхности волокнистого материала, обуславливая гидрофобные свойства, а гидрофильные сегменты располагаются под поверхностью. В результате такой ориентации поверхность имеет низкое поверхностное натяжение, а гидрофобные сегменты ограничивают возможность масляных загрязнений проникать вглубь волокнистого материала [32].

Таким образом, достижение высокого уровня антиадгезионных свойств волокнистых материалов во многом зависит от состава, структуры частиц дисперсной фазы и коллоидно-химических свойств используемых модифицирующих латексных систем, которые формируются в процессе их получения. Поэтому знание закономерностей эмульсионной полимеризации необходимо для разработки методов получения новых типов латексов, применяемых для модифицирования волокнистых материалов.

### **1.3 Закономерности эмульсионной полимеризации**

Коллоидные дисперсии полимеров в водной фазе (латексы) получают методом эмульсионной полимеризации. Название метода не соответствует его коллоидной сущности, так как полимеризация протекает не в каплях исходной эмульсии, а в частицах гораздо меньшего размера. Такие частицы образуются в ходе процесса непосредственно в водной фазе или из мицелл эмульгатора.

Полимерной основой в латексах являются полимеры и сополимеры виниловых, акриловых и диеновых мономеров [61-66]. Ряд мономеров применяются в качестве добавок к основным и дополнительным для модификации свойств образующегося полимера за счет введения различных функциональных групп. К таким модифицирующим мономерам относятся:

- акриловая (метакриловая) кислота (улучшают адгезионные свойства полимеров);
- акриламид и другие амиды (и метилоламиды) ненасыщенных кислот (повышают прочность пленок и сообщают им способность к сшиванию);
- аминоксодержащие мономеры, например, диметиламиноэтилметакрилат (сообщают латексным частицам в кислой среде положительный заряд) и др. [67-69].

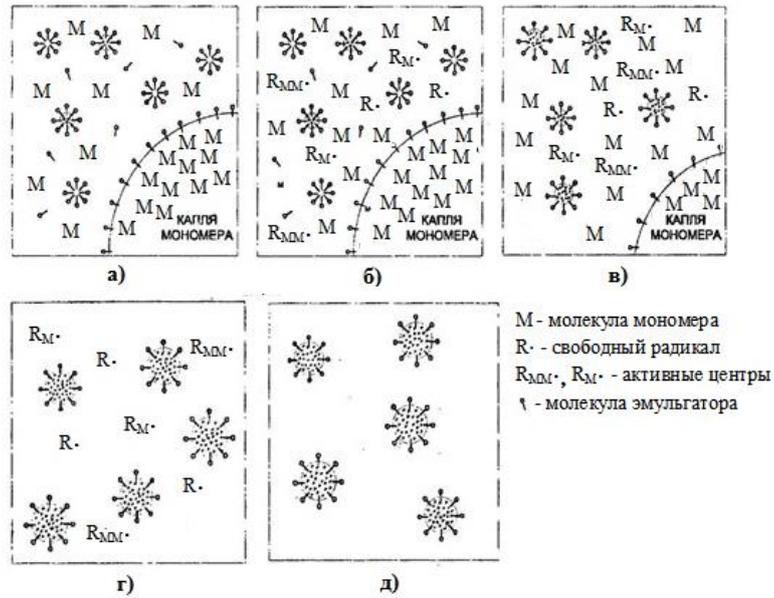
Для проведения эмульсионной полимеризации нерастворимый в воде мономер диспергируют в водном растворе какого-либо ПАВ, в результате чего образуется эмульсия. В качестве эмульгаторов применяют различные ПАВ: анионактивные (алкилсульфонат Na, соли жирных кислот и др.) и неионогенные (оксиэтилированные кислоты, полипропиленгликоли и др.) [70-72], а также ПАВ смешанного типа (алкилсульфонат натрия ( $C_{15}H_{31}SO_3Na$ ) «Е-30», сульфанола «НП-3», алкилбензосульфонат натрия  $RC_6H_4SO_2ONa$ , где R- $C_{9-25}$ , сульфированный оксиэтилированный нонифенол и его нессульфированный аналог «ОП-10», цетиловый спирт,  $\alpha$ -(карбоксиэтил)- $\omega$ -(триметилсилокси)полидиметилсилоксан «ПДС», лейканол, третичный додецилмеркаптан  $CH_3(CH_2)_8-C(CH_3)_2$ , калиевое мыло канифоли). Один из компонентов ПАВ смешанного типа способствует дроблению и микроэмульгированию мономера и формированию в межфазном слое полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) электростатического фактора устойчивости, а второй повышает прочность межфазного слоя, образуя структурно-механический фактор устойчивости [73-80].

Эмульгаторы катионного типа «отравляют» многие инициаторы, поэтому их применяют только в очень редких случаях [81].

ПАВ адсорбируются на поверхности раздела фаз и уменьшают избыточную поверхностную свободную энергию. Как правило, молекулы ПАВ имеют дифильное строение, т.е. содержат фрагменты, обладающие гидрофобными (олеофобными) и гидрофильными (олеофильными) свойствами. Уже при очень небольших концентрациях, порядка 1%, молекулы ПАВ образуют ассоциаты, называемые мицеллами. Ключевую роль в механизме эмульсионной полимеризации играет процесс солубилизации, характеризующийся проникновением молекул мономера внутрь мицелл, располагаясь в их углеводородном ядре [66,82,83].

Обычно в рецептах получения латексов концентрация эмульгаторов составляет 5-6 м.ч. на 100 м.ч. мономеров. Уменьшение их концентрации приводит к снижению скорости процесса, потере агрегативной устойчивости латекса, а повышение – к увеличению вязкости системы в процессе полимеризации [84].

Согласно традиционным представлениям, эмульсионная полимеризация нерастворимого в воде мономера, начинающаяся при введении в систему инициатора, протекает внутри мицелл ПАВ. По мере развития полимеризационного процесса новые порции мономера поступают в растущие полимер-мономерные частицы из капель эмульсии [85-87]. Помимо мономера, воды, эмульгатора к числу обязательных компонентов традиционного варианта эмульсионной полимеризации относится также водорастворимый инициатор (персульфат калия или аммония) или окислительно-восстановительная система (ОВС) [81,88-90]. В качестве дополнительных компонентов часто вводятся регуляторы молекулярной массы, например меркаптаны RSH, и буферные смеси. Эмульсионную полимеризацию обычно проводят при интенсивном перемешивании в достаточно широком интервале температур от 20 до 80°C [88,91]. На рисунке 1.11 приведена схематическая иллюстрация распределения компонентов по фазам, которые могут присутствовать в эмульсионной полимеризации [92].



а) до иницирования; б) стадия 1: следует сразу за иницированием; в) стадия 2: начинается, когда все мицеллы эмульгатора использованы для формирования ПМЧ; г) стадия 3: начинается, когда исчезают капли мономера; д) окончание полимеризации

Рисунок 1.11 – Стадии эмульсионной полимеризации

По мере протекания полимеризации в системе происходят изменения, которые определяют характер зависимости скорости полимеризации  $W$  ( $W = dP/dt$ ) и поверхностного натяжения водной фазы от глубины конверсии  $P$  (рисунок 1.12) [93].

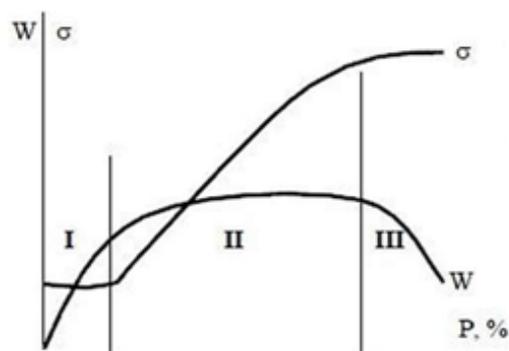


Рисунок 1.12 – Зависимость скорости эмульсионной полимеризации ( $W$ ) и поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) эмульсионной системы от глубины конверсии ( $P$ )

Выделяют три кинетические фазы (стадии) процесса эмульсионной полимеризации: зарождение и рост ПМЧ (стадия I), исчезновение мицеллярной микро-

фазы эмульгатора, израсходование капель мономера, обеспечивающих постоянство концентрации мономера в зоне реакции роста цепей в ПМЧ (стадия II) и снижение скорости полимеризации вследствие уменьшения концентрации мономера в ПМЧ (стадия III) [94,95].

Скорость расходования мономера для радикальной полимеризации отражает следующее уравнение [96]:

$$\frac{-d[M]}{dt} = k_p \cdot [M] \cdot [M\cdot], \quad (1.9)$$

где  $k_p$  – константа скорости роста цепи;

$[M]$  и  $[M\cdot]$  – концентрация мономера и свободных радикалов (активных центров) соответственно.

Данное выражение применяют к стационарной стадии эмульсионной полимеризации при условии замены  $[M]$  на концентрацию мономера в латексной частице  $[M]_л$ ,  $[M\cdot]$ , выражая ее через общее число частиц в единице объема системы  $n$ .

$$[M\cdot] = \frac{n^*}{N_A}, \quad (1.10)$$

где  $N_A$  – число Авогадро;

$n^*$  – число активных частиц (т.е. содержащих растущую цепь).

Так как полимеризация идет не во всех ПМЧ одновременно, то отношение  $n^*/n$  есть среднее (эффективное) число активных центров, приходящееся на одну латексную частицу  $n_{ср}$  ( $n_{ср} < 1$ ):

$$n_{ср} = \frac{n^*}{n}, \quad (1.11)$$

Тогда скорость полимеризации мономера на стационарном участке выражается уравнением:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [M]_л \cdot n_{ср} \cdot \frac{n}{N_A} \quad (1.12)$$

Было также показано, что радикалы, инициирующие эмульсионную полимеризацию, не погибают в водной фазе, а являются долго живущими и способными проникать в ПМЧ. Поэтому все радикалы, образовавшиеся в водной фазе, достигают частичек полимера [88].

Если инициатор маслорастворимый (например, динитрилазоизомасляная кислота), то независимо от растворимости мономера полимеризация начинается и протекает только в мицеллах и ПМЧ.

В некоторых случаях во время синтеза каучуковых латексов при достижении указанной конверсии процесс обрывают путем введения стопперов. Это связано с тем, что с уменьшением скорости процесса снижается производительность оборудования. Кроме того, при высоких степенях конверсии (более 60%) вследствие значительной концентрации полимерных цепей в ПМЧ резко возрастает скорость процессов передачи цепи на макромолекулы, что приводит к их разветвлению и ухудшению качества конечного продукта (каучука) [97].

Современная теория эмульсионной полимеризации допускает зарождение частиц и в мономерной фазе (в каплях эмульсии), необходимым условием чего является уменьшение размера капель до значений, сопоставимых с размером мицелл, солубилизовавших мономер. В работах [98,99] показано, что при образовании тем или иным путем капель мономера с диаметром менее 0,7 мкм, эмульсия имеет столь развитую поверхность раздела, что капли могут эффективно захватывать радикалы и быть местом протекания полимеризационного процесса. Кроме метода классической эмульсионной полимеризации, в последнее время все большую популярность приобретает метод миниэмульсионной полимеризации [100-112]. Высокая популярность этого метода, вероятнее всего, связана с тем, что он позволяет получать латексы с наноразмерными частицами.

Суть миниэмульсионной полимеризации заключается в том, что исходная система представляет собой множественную дисперсную среду, состоящую из микрокапель мономера, стабилизированных ПАВ [113]. Как только начинается полимеризация в микрокаплях мономера, и они становятся ПМЧ, микрокапли мономера, в которых не произошло инициирование полимеризации, полностью рас-

ходятся на полимеризацию в ПМЧ. При этом скорость роста мицелл ниже скорости реакции полимеризации, и в ситуации приблизительно 1:1, происходит переход (копирование) мономерных частиц в частицы полимера, «замораживающий» критически стабилизированное состояние миниэмульсионной полимеризации.

Образование микрокапель мономера авторами [113] было подтверждено также данными анализа дисперсности эмульсий, полученных в статических и динамических условиях в работах [61,81,114].

В статических условиях образование плотного белого слоя микроэмульсии происходит на межфазной границе акриловый мономер (бутилакрилат, этилакрилат, метилакрилат) – водный раствор эмульгатора при соотношении мономер:водная фаза, равном 1:1 по объему, концентрации эмульгатора 4 вес.% в расчете на воду. Объем слоя микроэмульсии наблюдался существенно больше в присутствии неионного эмульгатора.

В динамических условиях образование микроэмульсии и ее объем оценивали, определяя устойчивость эмульсий в поле центробежных сил, по времени полного разрушения эмульсий, полученных в присутствии эмульгаторов Е-30 и Ц-30. Было показано, что время полного разрушения эмульсии этилакрилата, полученной в присутствии Е-30, составляет 13 мин, а Ц-30 – 42 мин (в первом случае в системе присутствуют следы микроэмульсии, а во втором — объем микроэмульсии составляет 4 об.%).

Увеличение концентрации мономера выше величины предельной солубилизации в мицеллах эмульгатора приводит к образованию большого числа капель мономера малого размера, которые помимо мицелл эмульгатора способны принимать участие в образовании частиц при иницировании полимеризации. Это приводит к образованию большого числа ПМЧ, для стабилизации которых эмульгатора в системе не хватает, что и приводит к их коагуляции и необходимости проведения полимеризации в условиях дробной подачи мономеров или эмульгатора и мономеров по ходу процесса.

Участие микрокапель эмульсии в формировании ПМЧ также подтверждается данными о распределении по размерам латексных частиц, полученных при проведении полимеризации с единовременной и дробной загрузкой компонентов системы. Было установлено, что для проведения полимеризации и сополимеризации акриловых мономеров при единовременной загрузке компонентов системы необходимо использовать приемы, лимитирующее в начальной эмульсии число частиц, способных принимать участие в образовании ПМЧ [115].

Таким приемом может являться способ предварительного создания концентрированной эмульсии мономера, состоящей из микрокапель мономера, что достигается приготовлением концентрированной системы мономер: эмульгатор: вода с последующим разбавлением ее водой и мономером. В этом случае формирование ПМЧ происходит из микрокапель мономера, и общее число образовавшихся ПМЧ определяется числом микрокапель мономера, созданных на стадии предварительного эмульгирования небольшой части мономера. Процесс полимеризации акриловых мономеров в этих условиях протекает с заданной стационарной скоростью до высоких конверсии мономера при сохранении высокой стабильности реакционной системы [116].

Формирование ПМЧ происходит в течение всего процесса полимеризации и одним из путей их эволюции является коагуляция из-за невысокой устойчивости вследствие низкой концентрации олигомерных радикалов. Это является одной из причин получения и частиц с относительно большим диаметром (120-250 нм), что приводит к получению полимерных суспензий с широким распределением частиц по размерам [116,117].

Методом миниэмульсионной полимеризации получены латексы на основе полистирола [102,118] и его сополимеров с кремнийсодержащим мономером [103] и бутадиеном [104], поливинилацетата [105], сополимеры метилметакрилата [106] и сополифторакрилатов [100,112]. Меняя условия получения эмульсионной системы, а, следовательно, и ее состав, можно регулировать механизм образования ПМЧ и получать полимерные суспензии с заданным диаметром частиц и распределением их по размерам [119]. В тех случаях, когда удастся обеспечить форми-

рование ПМЧ преимущественно из микрокапель мономера, распределение частиц по размерам в полимерной суспензии становится узким [119,120].

При миниэмульсионной полимеризации большое внимание уделяется выбору инициатора. Часто применяются ОВС, которые характеризуются низкими величинами энергии активации. Их использование позволяет обеспечить возможность проведения реакции при более низких температурах. Миниэмульсионную полимеризацию с использованием обратимых ОВС можно проводить в трубчатых реакторах по непрерывному и периодическому способам [107] и в реакторах постоянного смешения [108].

При получении латексов методом миниэмульсионной полимеризации большую роль уделяют их стабильности, которая регулируется с помощью инициаторов и ПАВ. Так, в работе [108] была проведена миниэмульсионная полимеризация с раскрытием гетероциклического мономера с использованием масло- и водорастворимого инициатора. Доказано, что применение водорастворимого инициатора увеличивает стабильность латексных частиц, в то время как маслорастворимый инициатор позволяет получить крупные и плохо стабилизированные частицы.

В работе [109] для повышения стабильности миниэмульсии были использованы ионный (додецилсульфат) и объемный (полистирол-*b*-этиленоксид) стабилизаторы. В качестве стабилизатора могут также выступать полимерные ПАВ, например, поливиниловый спирт (ПВС), который прививается при миниэмульсионной полимеризации винилацетата. Свойства латекса, стабилизированного ПВС, зависят от степени прививки. В работе [110] удалось достичь максимального уровня прививки, за счет использования в качестве инициатора персульфата калия.

Для стабилизации миниэмульсий часто используют гребнеобразные полимерные ПАВ [102,110]. В работе [102] показано, что с увеличением гидрофобности гребнеобразного полимерного ПАВ повышается стабильность капель миниэмульсии и снижается вероятность получения полимера с бимодальным молекулярно-массовым распределением. Полимерные ПАВ при миниэмульсионной

полимеризации могут использоваться совместно с обратимыми окислительно-восстановительными системами [118].

Концентрация ПАВ влияет как на кинетику процесса, так и на стабильность получаемых латексов. Так, в работе [32] установлено повышение скорости эмульсионной полимеризации фторалкилакрилата и возможность образования стабильных нанодисперсий (с радиусом частиц менее 44 нм) при увеличении содержания эмульгатора С-10 в системе до 14-20% от массы мономера.

В работе [100] методом миниэмульсионной полимеризации были получены латексы на основе сополифторакрилатов в присутствии ПАВ (стеарилтриметиламмоний хлорида  $C_{17}H_{35}N^+(CH_3)_3Cl$ ) и водорастворимого инициатора (2,2-азобис-2-амидинопропандигидрохлорида). В условиях правильно подобранных температуры реакции ( $75^\circ C$ ) и количества фторакрилата, ПАВ, соразтворителя (монометилового эфира дипропиленгликоля) и додецилмеркаптана получена эмульсия сополимера фторакрилата с размером частиц 50 нм. Оценка водоотталкивающих свойств полиэфирных материалов, модифицированных этим латексом, показала более высокую эффективность, чем при использовании коммерческих продуктов с более высоким содержанием фтора.

Авторами [111] исследованы кинетические закономерности полимеризации стирола в присутствии магнетита и предложен новый механизм синтеза магнито-содержащих полимерных наносфер методом миниэмульсионной полимеризации. Ими показано, что одним из факторов, который может влиять на диаметр и дисперсность частиц, является гидродинамика процесса. При исследовании влияния скорости перемешивания системы на средний диаметр наночастиц было установлено, что увеличение числа оборотов мешалки способствует уменьшению размера наночастиц магнетита.

Для снижения диаметров полимерных микросфер был использован метод ультразвукового (УЗ) воздействия на систему. Известно, что явление УЗ основано на пульсации и схлопывании кавитационных пузырьков, которая приводит к ряду энергоемких процессов, в том числе диспергированию твердых тел и эмульгированию несмешивающихся жидкостей, что обуславливает разнообразные химиче-

ские, биохимические, коллоидно-химические, биологические эффекты и т.д. [120-123].

В таблицах 1.11 и 1.12 представлены результаты исследования влияния УЗ обработки с различным временем и мощностью воздействия на размер частиц, из которых видно, что увеличение мощности и времени УЗ воздействия на систему приводит к уменьшению диаметра микросфер и сужению коэффициента вариации размеров частиц. С увеличением концентрации инициатора скорость полимеризации увеличивается до конверсии  $\sim 80\%$ , а затем заметно снижается, что, видимо, определяется ограничением диффузии радикалов из водной фазы к месту реакции из-за формирования прочного адсорбционного слоя на поверхности частиц (рисунок 1.13).

Таблица 1.11 – Влияние времени УЗ обработки на среднечисловой диаметр полимерных микросфер при мощности воздействия на систему, равной 25% от максимально возможной

Время УЗ обработки, мин	Диаметр частиц, нм	Коэффициент вариации размеров, %
0,5	135	15
1,0	112	21
2,0	96	1
5,0	87	21
10,0	84	17
20,0	83	15

Таблица 1.12 – Влияние мощности УЗ обработки на диаметр полимерных микросфер при времени воздействия, равном 2 минутам

Мощность УЗ, % от макс	Диаметр частиц, нм	Коэффициент вариации размеров, %
10	147	27
15	130	23
25	124	20
30	103	19
40	89	13

Совокупность полученных данных позволила авторам [104,111] создать полимерные суспензии, в которых практически все полимерные микросферы, диаметр которых лежит в интервале от 80 до 100 нм, содержали магнитный материал.

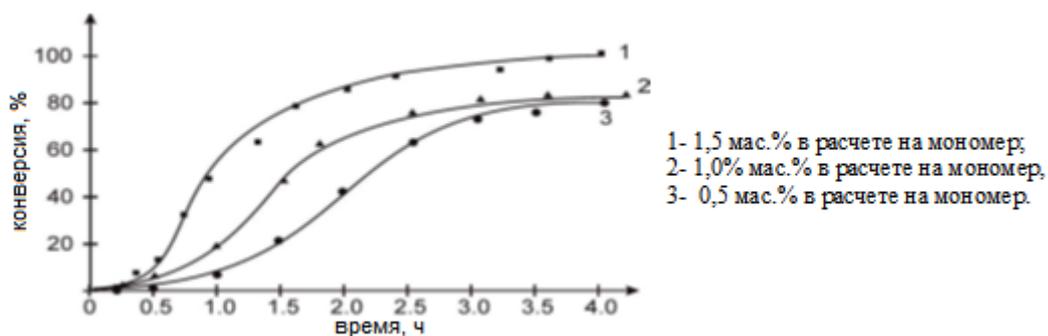


Рисунок 1.13 – Зависимость выхода полимера от времени при различных концентрациях персульфата калия

Метод миниэмульсионной полимеризации с применением УЗ воздействия использован в работе [112] при исследовании кинетики и морфологической характеристики сополимеров фторакрилата (ФА), лаурилметакрилата (ЛМА) и метилметакрилата (ММА). Стабилизатором дисперсной системы служил цетилтриметиламмоний (ЦТАБ), а инициатором – 2,2'-азобисизобутилонитрил (АИБН). Гомогенизацию эмульсии мономеров в присутствии ПАВ проводили УЗ в течение 120 с при температуре 0°C. Установлено, что диаметр частиц получаемого латекса зависит не только от времени полимеризации, но и от концентрации эмульгатора. Еще до начала реакции сополимеризации, увеличение количества ПАВ приводит к уменьшению диаметра частиц в эмульсии. В процессе сополимеризации их размер остается почти неизменным, и при концентрации эмульгатора, равной 4,8%, достигается наименьший радиус частиц эмульсии – 57 нм. Для обеспечения 100% выхода полимера необходимо использовать большое количество инициатора (1,5% от массы мономера) и проводить реакцию при температуре максимально возможной (80°C). Создаваемая УЗ высокодисперсная система, приводит к повышению скорости процесса сополимеризации, которая заканчивается через 120 мин (рисунок 1.14).

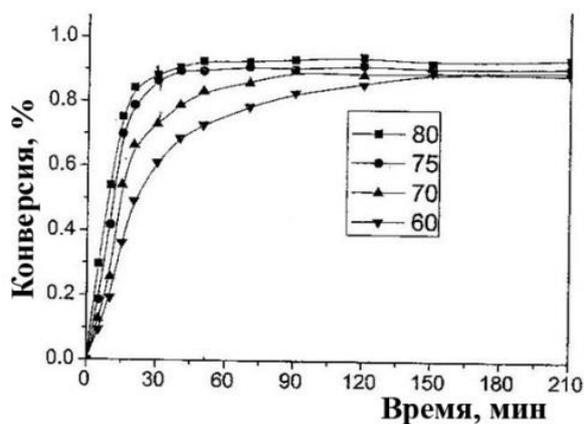


Рисунок 1.14 – Конверсия мономера в зависимости от продолжительности реакции при температурах 60, 70, 75 и 80°C

УЗ кроме диспергирующего действия может играть роль инициатора полимеризации. Так, в работе [106] рассмотрены композиции сополимеров метилметакрилата и бутилметакрилата, полученные методом миниэмульсионной полимеризации, инициированной УЗ. Показано, что свободно-радикальная полимеризация с использованием УЗ инициирования является миниэмульсионной. На рисунке 1.15 представлена схема полимеризации, инициированная ультразвуком.

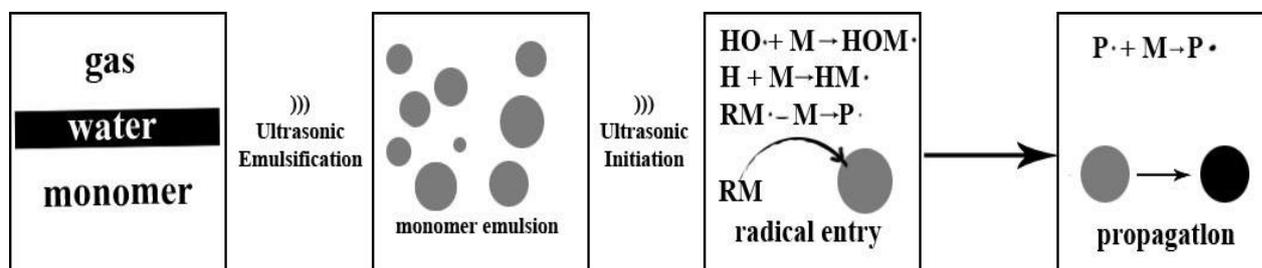


Рисунок 1.15 – Схема миниэмульсионной полимеризации, инициированной УЗ

Таким образом, методом миниэмульсионной полимеризации можно получить термодинамически устойчивые наноразмерные латексы с размером частиц 50-100 нм. Такие дисперсные системы представляют интерес в тех случаях, когда важны малый размер частиц и высокая устойчивость дисперсий, используемых для процессов модифицирования волокнистых материалов.

Из анализа литературных данных можно сделать следующие выводы:

- наиболее эффективными гидро-, олеофобизаторами волокнистых материалов являются фторсодержащие полимеры различного строения или композиции на их основе;

- с технологической точки зрения наиболее приемлемыми являются водные дисперсии полифторалкилакрилатов, для повышения эффективности которых необходимо снижать размер частиц полимера-модификатора до наноразмерного уровня;

- для получения латексов с наноразмерными частицами целесообразно использовать метод миниэмульсионной полимеризации, которая проводится в присутствии больших количеств ПАВ, соразтворителя, повышающего растворимость мономера, и при использовании УЗ воздействия на эмульсию мономера.

## 2 Экспериментальный раздел

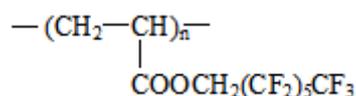
Как указано в литературном обзоре, снижение смачиваемости волокон жидкостями различной химической природы достигается путем уменьшения поверхностной энергии волокна при введении в его поверхностный слой соединений с низким поверхностным натяжением. Для этой цели широко и эффективно используются фторсодержащие полимеры и сополимеры.

Наиболее технологически приемлемым является использование для модифицирования поверхностных свойств химических волокон водных дисперсий – латексов полифторалкилакрилатов (ПФАА). При обработке волокнистых материалов лиофобные частицы латексов, располагаясь на поверхности волокна, образуют защитный слой, снижающий поверхностную энергию субстрата. Следствием этого является уменьшение адгезии текстильных материалов по отношению к различным веществам, в том числе снижение смачиваемости и диффузии во внутренние слои волокна жидкостей различной химической природы и, особенно с низким поверхностным натяжением.

Как показали исследования последних лет [32,124,125], качество образующегося на волокне защитного слоя и эффективность его модифицирующего действия зависят от длины и строения перфторалкильного радикала, а для одного и того же типа фторполимера – от коллоидно-химических свойств латекса. Полимеры ПФАА на основе мономеров с перфторалкильной цепью с восемью атомами углерода являются наиболее распространенными модификаторами, выпускаемыми в промышленном масштабе и обеспечивающими высокий уровень масло-, водо-, грязеотталкивающих свойств волокнистых материалов. Однако такие фторсодержащие соединения могут разлагаться с выделением перфтороктанкарбоновой кислоты [126], что негативно влияет на экологическую обстановку. Поэтому исследования последних лет посвящены получению фторсодержащих полимеров и сополимеров на основе фтормономеров, которые содержат линейную перфторалкильную цепь с числом фторированных атомов углерода меньше восьми, и ис-

пользованию данных продуктов для придания им высокого уровня антиадгезионных свойств [126-129].

Указанным выше требованиям в полной мере соответствует разработанный ранее отечественными учеными препарат ЛФМ-3 на основе поли-1,1-дигидроперфторгептилакрилата (поли-ПФГА), обеспечивающий высокий уровень антиадгезионных свойств поверхности волокнистых материалов [29]:



Однако многоступенчатость процесса его получения (рисунок 2.1), ограниченная сырьевая база, большие энергетические затраты и невысокий выход мономера ПФГА стали основными причинами выпуска данного продукта лишь в опытно-промышленном масштабе.

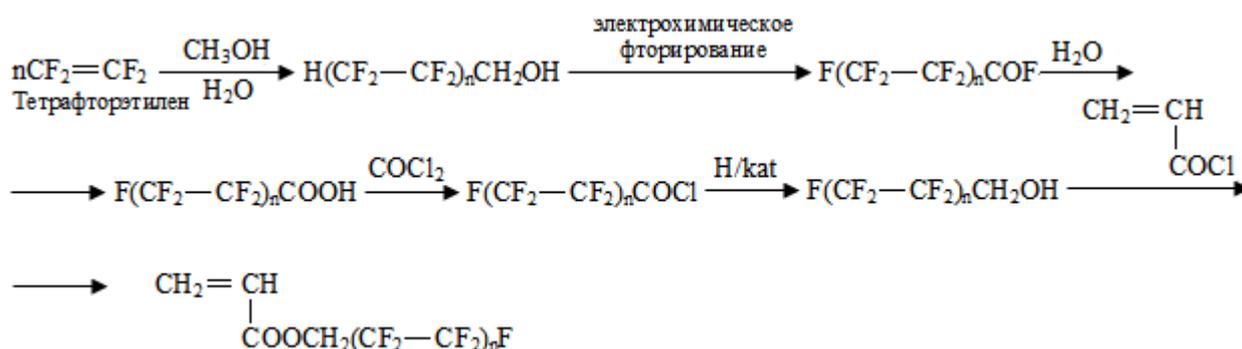
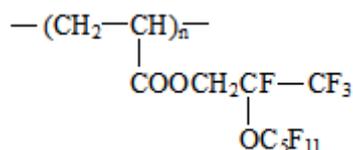


Рисунок 2.1 – Схема получения фторалкилакрилатов

Последней отечественной разработкой является латекс ЛФМ-Н на основе поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата (поли-ПФП) [26,32]:



Основным преимуществом этого препарата перед латексом ЛФМ-3 является его доступность, поскольку исходным сырьем для получения мономера служит окись гексафторпропилена, которая выпускается в промышленном масштабе, и

имеет меньшую стоимость. Кроме того, перфторалкильный радикал в этом полимере состоит из пяти фторированных углеродных атомов, что соответствует современным требованиям, предъявляемым к таким препаратам.

Эффективность модифицирования волокнистых материалов фторполимерами определяется не только низкой стоимостью самого латекса, что пока труднодостижимо, но, в первую очередь снижением расхода полимера, необходимого для модификации волокна и минимизации энергозатрат на сушку и термообработку модифицированных материалов. Сорбционный слой частиц, осевших на волокно в результате гетерокоагуляции, в зависимости от размера частиц латекса занимает лишь тысячную или сотую долю поверхности [10].

Как указывалось в литературном обзоре, наличие наноразмерных частиц в составе дисперсий ПФАА, нанесенных на волокнистый материал, резко повышает эффективность их использования для придания антиадгезионных свойств, поскольку увеличивается равномерность распределения модифицирующего слоя и доля модифицированной поверхности. Известно также, что вследствие большого избытка поверхностной энергии адгезионное взаимодействие наноразмерных частиц с твердой поверхностью существенно выше, чем взаимодействие крупноразмерных, и это обуславливает их лучшее закрепление на субстрате [32,100].

Все это делает актуальной разработку способов получения нанодисперсий ПФАА. Согласно литературным данным [130], уменьшение размеров частиц латексов можно осуществлять, используя физические и химические методы, в частности, различные приемы диспергирования готовых латексов или управляя этим процессом на стадии их получения.

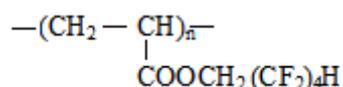
## **2.1 Диспергирование латексов полифторалкилакрилатов и оценка эффективности их использования для снижения смачиваемости волокнистых материалов**

В данном разделе для получения нанодисперсных латексов ПФАА были использованы следующие методы диспергирования готовых латексов:

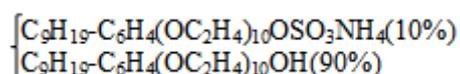
- механическое диспергирование латексов с помощью гомогенизатора;
- ультразвуковое (УЗ) воздействие.

При диспергировании готовых латексов параллельно протекают два конкурирующих процесса: собственно диспергирование и агрегирование частиц. Результирующий эффект – средний размер и распределение частиц латекса по размерам зависят от длительности процесса, температуры, природы жидкой фазы, присутствия стабилизаторов (чаще всего ПАВ), поэтому, подбирая условия, можно получать латексы с оптимальными характеристиками [74,130].

При изучении влияния механического диспергирования на размер частиц готовых латексов в качестве объекта исследования нами был использован более доступный и близкий по своей природе к латексу ЛФМ-Н латекс ЛФ-2, основу которого составляет поли-1,1,5-тригидроперфторамилакрилат:



Латекс ЛФ-2 получен методом водно-эмульсионной полимеризации в опытно-промышленных условиях ФГУП «РНИЦ Прикладная химия» (г. Пермь). Стабилизатором полимерной дисперсии служил ПАВ С-10, представляющий собой частично сульфированные гидроксиэтилпроизводные нонилфенола с числом оксиэтильных групп 10:



Диспергирование латекса проводили с помощью гомогенизатора HOMOGENIZATOR MPW-324 с числом оборотов мешалки 7500 об/мин.

Для эксперимента готовили две серии образцов латексов с 1%-ой концентрацией, в одну из которых добавляли С-10 для повышения стабильности системы. Затем каждый образец заливали в отсек гомогенизатора и через 30 минут перемешивания отбирали пробы для определения размеров частиц оптическим методом [85]. По окончании процесса диспергирования даже в присутствии дополнительного количества ПАВ при отстаивании на дне гомогенизатора наблюдалось расслаивание системы и образование значительного

количества коагулюма. Размер частиц латексов, полученных в таких условиях, резко уменьшался (менее 44 нм), однако с технологической точки зрения использование такого способа снижения размера частиц латексов является малопригодным из-за образования большого количества отходов в виде коагулюма.

С практической точки зрения эффективным может быть получение латексов ПФАА с использованием ультразвукового способа диспергирования. Действие ультразвука основано на трансформации волнового колебательного движения в однонаправленное и нестационарные виды движения, сопровождающиеся интенсификацией тепло-, массообменных и других процессов в многофазных средах. При распространении интенсивного УЗ в жидкости возникает акустическая кавитация – рост пузырьков из имеющихся субмикроскопических зародышей газа или пара в жидкостях, которые начинают пульсировать с частотой УЗ и захлопываются в положительной фазе давления. При захлопывании пузырьков газа возникают большие локальные давления, образуются сферические ударные волны, благодаря которым и происходит диспергирование материалов [121].

С целью исследования влияния УЗ на размер частиц готовых латексов были использованы следующие водные дисперсии ПФАА: латекс ЛФ-2 и латекс ЛФМ-Н, стабилизированные одним и тем же анионоактивным ПАВ С-10 в количестве 8% от массы полимера. Для УЗ воздействия на систему использовали установку УЗУ-0,25 мощностью 0,27 кВт и рабочей частотой 18,5 кГц. УЗ обработке подвергали разбавленные 1%-ые латексы, поскольку такая концентрация является рабочей при модифицировании волокнистых материалов. Влияние продолжительности УЗ воздействия на размер латексных частиц приведено на рисунке 2.2.

Согласно полученным данным, размер частиц исходных латексов ЛФ-2 и ЛФМ-Н уже после 20 секунд УЗ воздействия уменьшился на 10 и 15% соответственно, дальнейшая обработка УЗ способствует их росту. Следовательно, воздействие УЗ на фторполимерные латексы приводит как к дроблению частиц, так и к их агрегации.

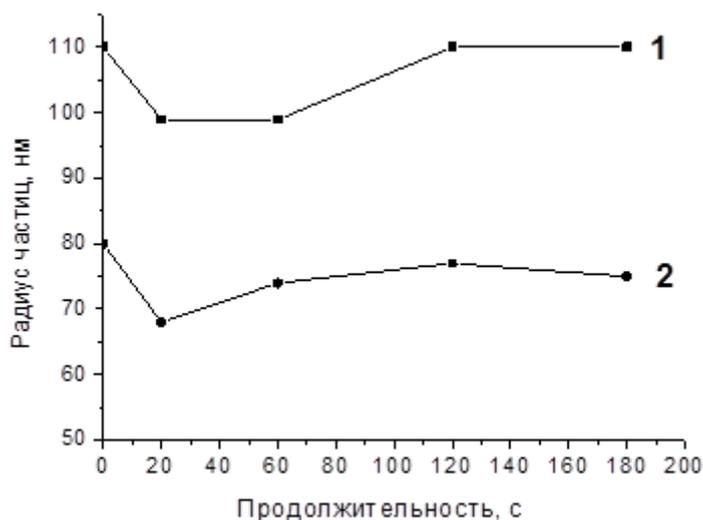


Рисунок 2.2 – Влияние продолжительности УЗ воздействия на размер частиц латексов ЛФ-2 (1), ЛФМ-Н (2)

Достигнутые минимальные значения размеров частиц латексов ЛФ-2 и ЛФМ-Н ( $r = 99$  и  $68$  нм соответственно) остаются неизменными при хранении их в течение 120 часов.

Для оценки эффективности использования латексов ЛФ-2, ЛФМ-Н, подвергнутых УЗ диспергированию, было проведено модифицирование вязкозных волокнистых материалов (нити и ткани). Обработка материалов осуществлялась по стандартной схеме, включающей: замачивание в латексе 1% концентрации, 100% отжим, сушку при  $100-110^{\circ}\text{C}$  в течение 10-15 минут и термообработку при  $150^{\circ}\text{C}$  в течение 5-7 минут.

Уровень антиадгезионных свойств модифицированных материалов оценивали по величине краевого угла смачивания водой ( $\Theta_{\text{в}}$ ) и вазелиновым маслом ( $\Theta_{\text{м}}$ ) [131], по показателю маслоотталкивания ( $M_{\text{y}}$ ) в соответствии с методикой фирмы «3М» [132] и показателю водоотталкивания ( $V_{\text{y}}$ ) [133]. Данные анализа основаны на определении состава гептано-масляной смеси, не впитывающейся в модифицированный материал, и на определении состава смеси изопропанол-вода, также не впитывающейся в модифицированный материал при контакте жидкости с волокнистым субстратом.

Таблица 2.1 – Антиадгезионные свойства вязкозных волокнистых материалов, модифицированных латексами ПФАА

Время УЗ обработки, с	ЛФ-2		ЛФМ-Н			
	На нити		На нити		На ткани	
	$\Theta_{в, \circ}$	$\Theta_{м, \circ}$	$\Theta_{в, \circ}$	$\Theta_{м, \circ}$	$B_0$	$M_y$
0	73±1	72±1	83±1	77±2	0	90
20	80±2	77±2	89±2	84±2	3	95
40	-	-	84±2	82±1	-	-
60	70±2	69±1	83±2	81±1	1	90
90	71±2	70±1	-	-	-	-
180	-	-	80±2	78±2	-	-

Как видно из данных таблицы 2.1, при модифицировании вязкозных нитей латексами ЛФ-2, ЛФМ-Н, подвергнутыми УЗ обработке, краевой угол смачивания водой и вазелиновым маслом повышается незначительно, всего на 5-7°. Более заметно увеличение гидрофобных свойств наблюдается при модифицировании озвученным латексом ЛФМ-Н вязкозной ткани. Вероятно, это связано с формированием на шероховатой поверхности ткани равномерного модифицирующего слоя за счет частиц латексов меньшего размера, высокая укрывная способность которых обеспечивает концентрирование функционально-активных гидро-, олеофобных групп фторсодержащих полимеров.

Таким образом, среди физических методов воздействия на готовые латексы, позволяющих снизить размер их частиц, более эффективным по сравнению с механическим диспергированием является УЗ обработка. Использование таких латексов для модифицирования волокнистых материалов позволяет повысить уровень антиадгезионных свойств. Однако это повышение недостаточно высоко, что, возможно, связано с незначительным (10-15%) снижением размеров частиц латексов.

Снижение размера латексных частиц до нанометрового диапазона принципиально может быть осуществлено при направленном изменении механизма образования полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) в процессе синтеза полимера с образованием латекса ПФАА. В качестве такого способа в последние годы особый интерес представляет миниэмульсионная полимеризация [100-112].

## 2.2 Получение нанодисперсий поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата методом миниэмульсионной полимеризации и применение их для модифицирования волокнистых материалов [134-140]

В работе [32] было установлено, что при получении поли-ПФП методом эмульсионной полимеризации, увеличение количества ПАВ (С-10) приводит к уменьшению размера частиц латексов. Латексы, полученные при введении ПАВ в количестве 14-20% от массы мономера, характеризуются высокой агрегативной устойчивостью, а размер частиц (радиус) составляет менее 44 нм [32]. Однако использование для обработки волокон латексов с таким большим количеством ПАВ приводит к локализации его избытка в модифицирующем слое, что обуславливает существенное снижение антиадгезионных свойств и требует тщательного удаления ПАВ многократной промывкой.

Для получения латексов поли-ПФП с наноразмерными частицами при умеренном содержании ПАВ в системе был использован метод миниэмульсионной полимеризации, для осуществления которого на стадии подготовки эмульсии мономера были применены следующие приемы:

- интенсивное перемешивание с помощью механической мешалки;
- ультразвуковое диспергирование на установке УЗУ-0,25.

Полимеризацию инициировали водорастворимым инициатором пероксодисульфатом калия ( $K_2S_2O_8$ ). В качестве стабилизатора эмульсии мономера и полимерной суспензии использовали анионоактивный ПАВ С-10 в количестве 8% от массы мономера. Эмульгирование мономера проводили в водно-органической среде, в качестве которой использовали смесь воды с ацетоном. Синтез осуществляли в среде инертного газа (азота) в течение 3 часов при температуре  $75 \pm 2^\circ C$ . Для сравнения были исследованы процессы получения латексов поли-ПФП в присутствии 8 и 18% ПАВ по обычной технологии (без интенсивного эмульгирования мономера).

Изучение кинетики образования полимерной дисперсной фазы проводили весовым методом, основанном на определении сухого остатка образующейся полимерной дисперсии.

Характеристика условий проведения миниэмульсионной полимеризации, кинетические и выходные параметры процесса представлены в таблице 2.2 и на рисунке 2.3.

Таблица 2.2 – Влияние условий получения латексов ЛФМ-Н на кинетику процесса

Условное обозначение	Условия проведения эмульсионной полимеризации			Сухой остаток, % от мономера	Количество коагулюма, % от мономера	Скорость образования полимерной дисперсной фазы, $\cdot 10^4$ моль/л $\cdot$ с
	ПАВ, % от массы мономера	Диспергирование				
		Механическое перемешивание	УЗ*			
ЛФМ-Н-1	18	-	-	22,9	1,2	1,30
ЛФМ-Н-2	8	-	-	7,6	67,0	0,50
ЛФМ-Н-3	8	+	-	9,4	14,0	0,90
ЛФМ-Н-4	8	-	+	13	4,6	0,83

\*- продолжительность УЗ эмульгирования 60 с

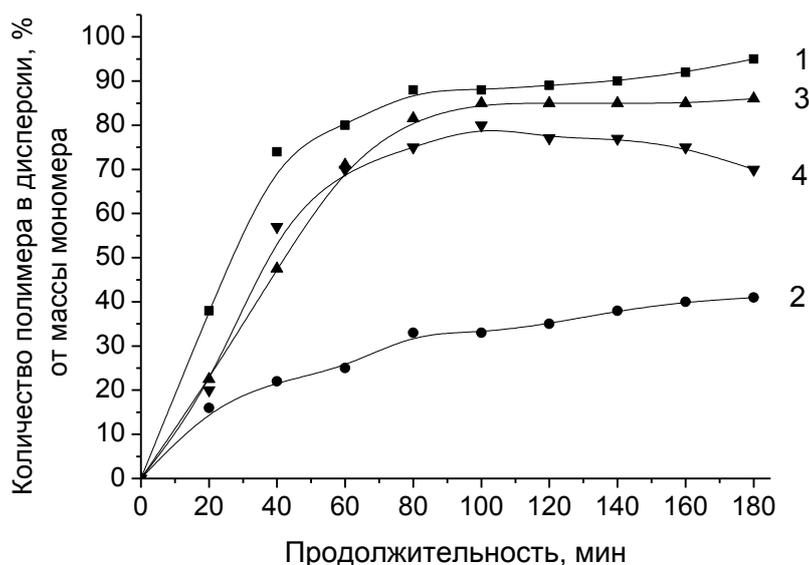


Рисунок 2.3 – Кинетика эмульсионной полимеризации ПФП при содержании ПАВ С-10 18% (1), 8% (2-4) от массы мономера, при интенсивном механическом перемешивании (3) и при УЗ диспергировании (4)

Как видно из этих данных, с уменьшением содержания ПАВ С-10 в системе с 18 до 8% от массы мономера без дополнительного диспергирования эмульсии мономера скорость полимеризации снижается приблизительно в 2,5 раза, при этом происходит образование значительного количества (67,0%) коагулюма. Факт дестабилизации системы, полученной при использовании пониженного количества ПАВ, подтверждается при исследовании основных коллоидно-химических свойств полученных латексов (таблица 2.3).

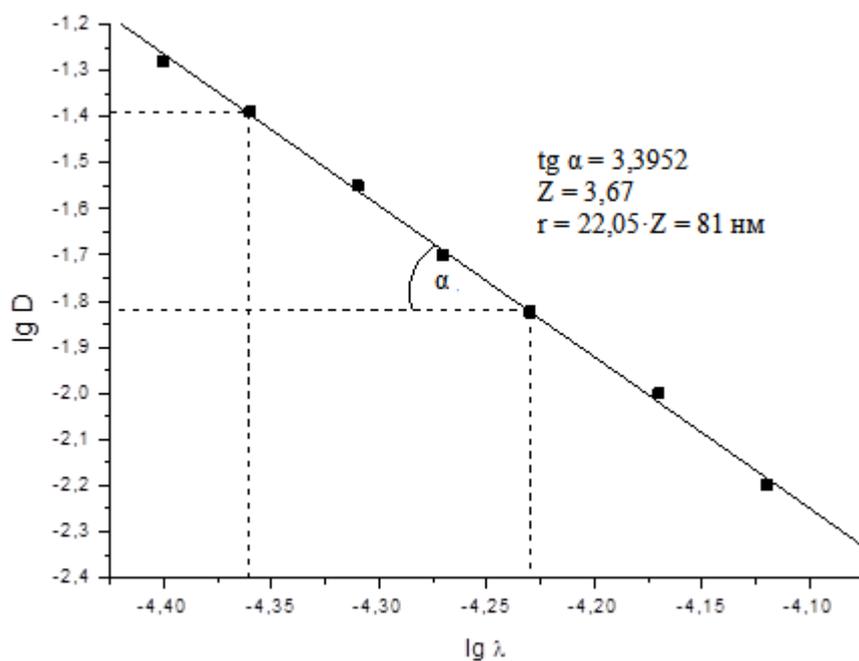
Для достоверности результатов определения размеров частиц латексов использовали методы оптического и динамического светорассеяния (DLS) [85] и приборы фирмы UNICO 1201 (UNITED PRODUCTS & INSTRUMENTS, США) и Zetasizer Nano (Malvern, Англия) соответственно. Было установлено, что оба метода позволяют получить воспроизводимые и хорошо совпадающие результаты: например, для латекса ЛФМ-Н-2 радиус частиц составил 81 и 80 нм (рисунок 2.4).

Электрокинетический потенциал ( $\zeta$ -потенциал) оценивали, используя метод макроэлектрофореза [141]. Поверхностное натяжение определяли методом отрыва платинового кольца от поверхности жидкости [85]. Определение порога быстрой коагуляции (ПБК) латексов осуществляли ускоренным методом, основанном на зависимости светорассеяния коагуляционной системы через определенный промежуток времени после введения электролита ( $\text{BaCl}_2$ ) в латекс от концентрации коагулирующего электролита [142].

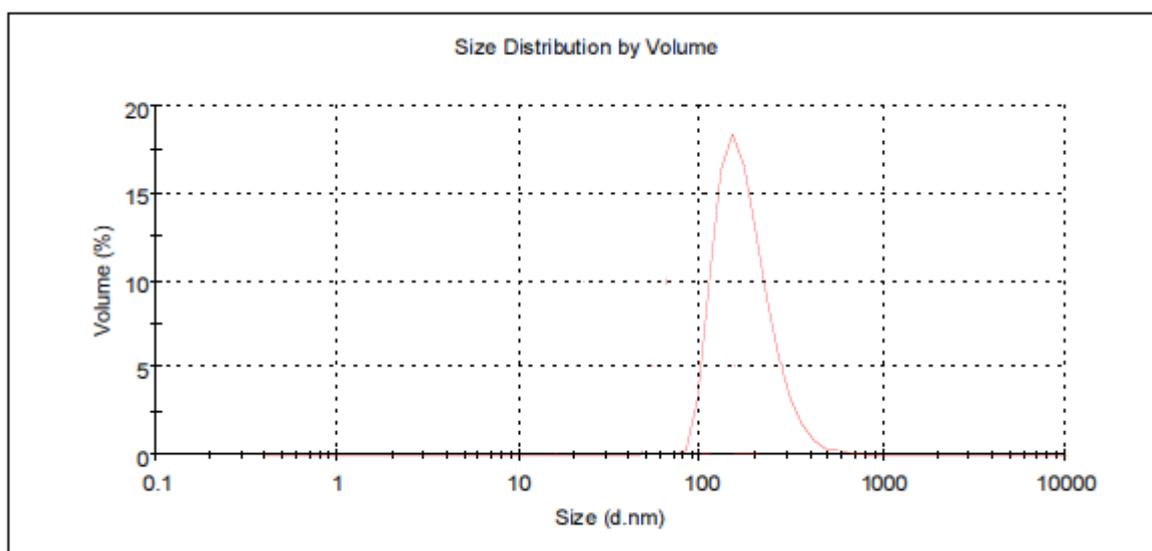
Таблица 2.3 – Коллоидно-химические свойства латексов ЛФМ-Н, полученных в различных условиях

Условное обозначение	Концентрация ПАВ С-10		Радиус частиц, нм	$\zeta$ - потенциал, мВ	Поверхностное натяжение, мН/м	ПБК по $\text{BaCl}_2$ , моль/л
	% от массы мономера	$\cdot 10^2$ моль/л				
ЛФМ-Н-1	18	4,8	<44	-38±5	26±2	0,80±0,01
ЛФМ-Н-2	8	2,1	81	-55±5	39±2	0,20±0,01
ЛФМ-Н-3	8	2,1	137	-53±5	38±2	0,10±0,01
ЛФМ-Н-4	8	2,1	49*	-21±5	32±2	0,10±0,01

\*- данные DLS



а



б

Рисунок 2.4 – Определение размеров частиц латекса ЛФМ-Н-2 методом светорассеяния (а) и методом DLS (б)

Как видно из данных таблицы 2.3, уменьшение содержания С-10 с 18 до 8% от массы мономера приводит к заметному увеличению размера частиц латекса ЛФМ-Н-2. Механическое диспергирование оказалось недостаточно эффективным способом предварительного эмульгирования коллоидных систем, результатом чего стало образование при эмульсионной полимеризации достаточно крупных по

размеру частиц (ЛФМ-Н-3). Использование УЗ на стадии эмульгирования мономера позволяет получить латекс (ЛФМ-Н-4) с размером частиц нанометрового диапазона.

Данные таблицы 2.3 также показывают, что при снижении размеров частиц латексов наблюдается уменьшение величины  $\zeta$ - потенциала и ПБК, что, вероятно, связано с уменьшением их адсорбционной насыщенности. Значение поверхностного натяжения латексов, полученных с 8% С-10, заметно увеличивается (в 1,5 раза), что может оказать влияние на уровень антиадгезионных свойств модифицированных волокнистых материалов.

С целью проверки эффективности использования латексов поли-ПФП, полученных методами обычной эмульсионной и миниэмульсионной полимеризаций, была проведена обработка вязкой ткани и изучены ее антиадгезионные свойства как до, так и после промывки водой по методикам, описанным ранее (таблица 2.4).

Таблица 2.4 – Масло-, водоотталкивающие свойства вязкой ткани (до/после промывки водой), модифицированной латексами ЛФМ-Н, полученными в различных условиях

Условное обозначение	Условия проведения эмульсионной полимеризации			Масло-, водоотталкивающие свойства			
	ПАВ, % от массы мономера	Диспергирование		В <sub>о</sub> , балл	М <sub>у</sub> , у.е.	Θ <sub>в</sub> , °	Θ <sub>м</sub> , °
		Механическое перемешивание	УЗ*				
ЛФМ-Н-1	18	-	-	0/4	95/100	80/125	85/115
ЛФМ-Н-2	8	-	-	0/3	90/100	85/100	90/100
ЛФМ-Н-3	8	+	-	0/3	90/90	80/97	89/95
ЛФМ-Н-4	8	-	+	1/3	95/100	90/120	97/102

\*- продолжительность УЗ эмульгирования 60 с

Из приведенных в таблице 2.4 данных видно, что латекс, полученный при УЗ воздействии и характеризующийся малым размером частиц, является значительно более эффективным модификатором свойств поверхности вязкого волокнистого материала. Промывка модифицированных волокнистых материалов дистиллированной водой при 60°C в течение 20-30 мин во всех случаях приводит

к повышению уровня антиадгезионных свойств, так как при этом удаляется ПАВ, входящий в состав модифицирующего слоя. Повышение уровня водоотталкивающих свойств после промывки происходит тем интенсивнее, чем больше содержание ПАВ С-10 в исходном латексе.

Таким образом, при использовании УЗ диспергирования эмульсии мономера в отличие от интенсивного механического перемешивания удалось получить латекс с меньшим размером (радиусом) частиц, который составил 49 нм. Очевидно, воздействие УЗ на эмульсию мономера перед синтезом приводит к уменьшению размеров микрокапель, являющихся предшественниками ПМЧ, в которых далее протекает процесс полимеризации.

Известно, однако, что длительная УЗ обработка может приводить к слипанию частиц и образованию грубодисперсных суспензий [121]. Поэтому представляло интерес изучить закономерности получения латексов ЛФМ-Н при различной продолжительности УЗ воздействия на эмульсию мономера перед синтезом. При воздействии УЗ на эмульсию мономера, содержащую 8% С-10, наблюдался переход системы с четкой границей раздела фаз мономер–водный раствор ПАВ в более однородную систему, что говорит о высоком эмульгирующем действии УЗ (рисунок 2.5).

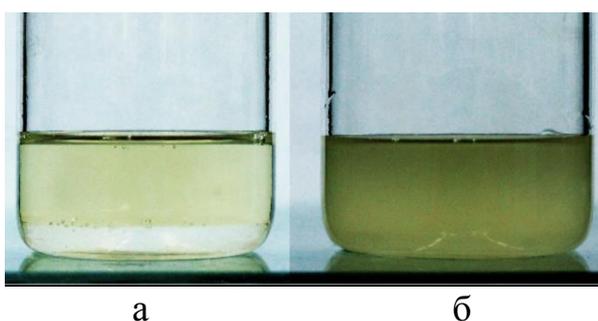


Рисунок 2.5 – Эмульсии мономера до (а) и после (б) УЗ обработки

Основными параметрами, определяющими кинетическую устойчивость дисперсной системы, являются плотность дисперсной фазы и размер частиц или капель эмульсии. Увеличение размера частиц и капель эмульсии способствует расслоению дисперсной системы на две макрофазы.

Вклад микрокапель мономера в формирование ПМЧ хорошо виден при сравнении кинетики эмульсионной полимеризации и кинетики образования полимерной дисперсной фазы латекса ЛФМ-Н.

Кинетику образования полимерной дисперсной фазы ЛФМ-Н оценивали весовым методом, а начальную скорость полимеризации ПФП рассчитывали по содержанию остаточного мономера, определенном методом газо-жидкостной хроматографии на установке «Кристаллюкс-4000М» с использованием в качестве неподвижной фазы колонки полисорба-1, модифицированного полиметилсилоксановой жидкостью (ПМС-100) [143].

На рисунках 2.6, 2.7 представлены кинетические кривые получения латекса ЛФМ-Н в присутствии 8% С-10 от массы мономера и в условиях различной продолжительности УЗ воздействия.

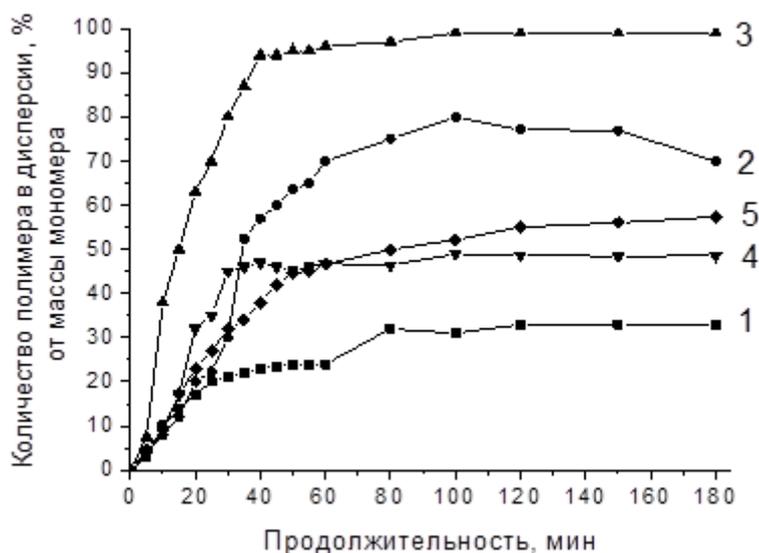


Рисунок 2.6 – Кинетика образования полимерной дисперсной фазы латекса ЛФМ-Н при различной продолжительности УЗ воздействия на эмульсию мономера перед синтезом (1 – 0 с; 2 – 60 с; 3 – 120 с; 4 – 240 с; 5 – 480 с)

Из представленных на рисунках 2.6, 2.7 данных видно, что УЗ воздействие влияет как на достигаемый уровень конверсии мономера, так и на скорость реакции. Начальная скорость полимеризации фторсодержащего мономера при использовании УЗ воздействия в течение 120 с повышается в 7 раз (таблица 2.5). При

этом полимерная дисперсия ЛФМ-Н, полученная в обычных условиях без УЗ воздействия, обладает низкой стабильностью, следствием чего является образование ~ 70% коагулюма от массы мономера.

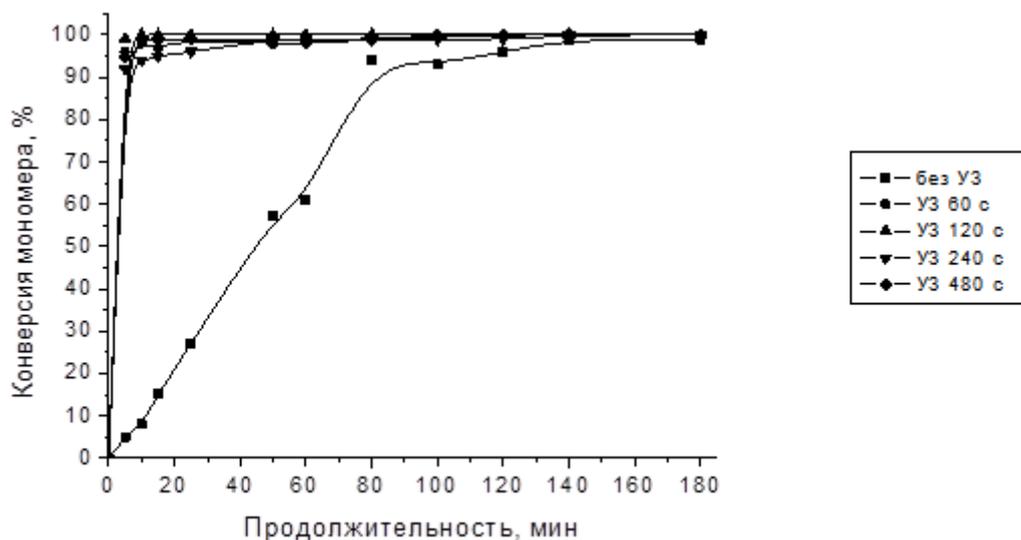


Рисунок 2.7 – Кинетика эмульсионной полимеризации ПФП при различной продолжительности УЗ воздействия на эмульсию мономера перед синтезом

Данные о влиянии продолжительности УЗ воздействия на основные кинетические показатели процесса получения латексов приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Влияние продолжительности УЗ воздействия на кинетику эмульсионной полимеризации ПФП

Продолжительность УЗ воздействия, с	Количество коагулюма, %	Скорость образования полимерной дисперсной фазы, $\cdot 10^4$ моль/л $\cdot$ с	Начальная скорость эмульсионной полимеризации ПФП, $\cdot 10^4$ моль/л $\cdot$ с
-	67,0	0,50	0,9
60	4,6	0,83	7,0
120	0	1,79	7,0
240	7,0	1,63	6,8
480	12,6	0,98	7,0

Как было указано в литературном обзоре, основными факторами, определяющими скорость эмульсионной полимеризации и молекулярно-массовые характеристики образовавшегося полимера, является число ПМЧ и их распределение по размерам.

Для объяснения полученных закономерностей были определены размеры капель приготовленных эмульсий мономера с помощью стереоскопического микроскопа МБС-10 (рисунок 2.8), а с помощью биологического цифрового микроскопа MOTIC серии DMBA 310 (MOTIC INCORPORATION LTD, США) были получены изображения капель эмульсионной системы (рисунок 2.9).

Как видно из данных рисунков 2.8 и 2.9, происходит дробление капель эмульсии мономера, особенно интенсивно протекающее при продолжительности УЗ воздействия 120 и 240 с. Очевидно, этим и объясняется повышение скорости полимеризации и выхода полимера, обычно наблюдаемое при миниэмульсионной полимеризации.

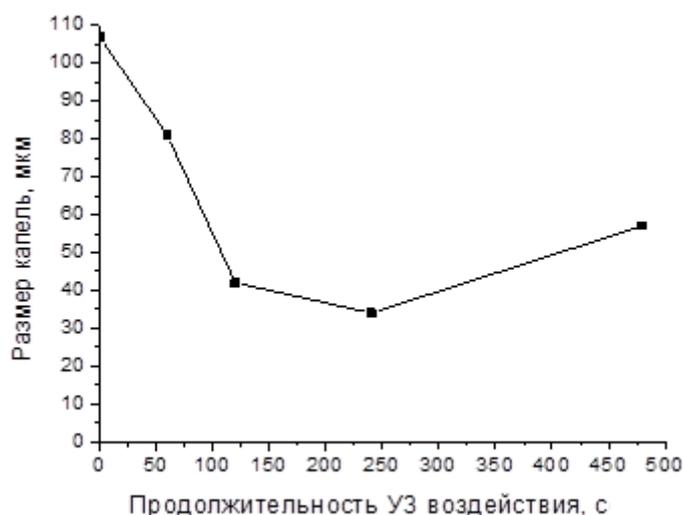


Рисунок 2.8 – Зависимость размеров капель эмульсии мономера от времени воздействия УЗ

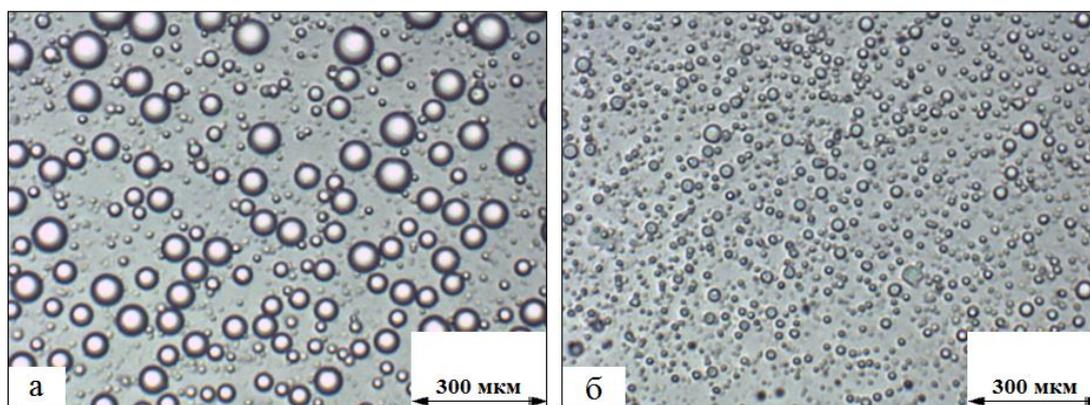


Рисунок 2.9 – Микрофотографии капель эмульсии мономера до (а) и после (б) УЗ воздействия

На рисунке 2.10 представлены фотографии латексов, полученных при различном времени УЗ обработки эмульсии мономера перед синтезом, из которых видно, что латекс, полученный при озвучивании эмульсии мономера в течение 120 с, является самым прозрачным и, следовательно, содержит самые мелкие частицы.

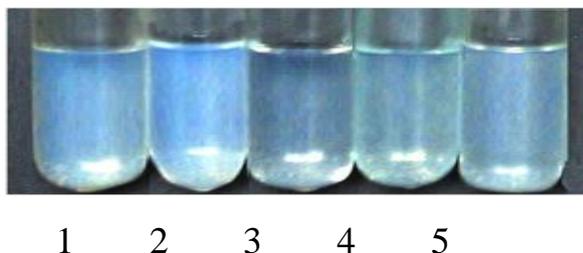


Рисунок 2.10 – Фотографии латексов, полученных при различном времени УЗ воздействия на эмульсию мономера (1 – без УЗ; 2 – 60 с; 3 – 120 с; 4 – 240 с; 5 – 480 с)

При изучении размеров частиц синтезированных латексов методом динамического светорассеяния подтверждено, что в этих условиях, действительно, образуется водная дисперсия с минимальным размером частиц ( $r = 44$  нм). Данные о влиянии продолжительности УЗ воздействия на стадии эмульгирования мономера перед синтезом на размер частиц и другие коллоидно-химические свойства полученных латексов приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Влияние продолжительности УЗ воздействия на коллоидно-химические свойства латексов поли-ПФП

Продолжительность УЗ воздействия, с	Радиус частиц, нм	$\zeta$ -потенциал, мВ	Поверхностное натяжение, мН/м	ПБК по $\text{BaCl}_2$ , моль/л
-	$80 \pm 1$	$-55 \pm 5$	$36 \pm 2$	$0,20 \pm 0,01$
60	$49 \pm 1$	$-21 \pm 5$	$36 \pm 2$	$0,10 \pm 0,01$
120	$44 \pm 1$	$-26 \pm 5$	$37 \pm 2$	$0,40 \pm 0,01$
240	$49 \pm 1$	$-26 \pm 5$	$40 \pm 2$	$0,10 \pm 0,01$
480	$48 \pm 1$	$-26 \pm 5$	$34 \pm 2$	$0,10 \pm 0,01$

Таким образом, изменяя условия получения эмульсионной системы, а, следовательно, и ее состав, можно регулировать механизм образования ПМЧ и получать полимерные суспензии с заданным диаметром частиц и распределением их

по размерам. Латексы, полученные в условиях УЗ воздействия, представляют собой нанодисперсные системы (диаметр частиц менее 100 нм), отличающиеся по величине заряда частиц от латексов, полученных в обычных условиях. Электрокинетический потенциал латексов, синтезированных в условиях УЗ воздействия, уменьшается, что должно способствовать снижению барьера отталкивания между частицей латекса и заряженным отрицательно волокном. Как видно из приведенных данных, оптимальным временем УЗ воздействия является 120 с. Полученный в этих условиях латекс не содержит коагулюма и отличается высокой стабильностью, что подтверждается данными ПБК. Факт уменьшения размера частиц латекса, полученного с использованием УЗ, доказан методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью микроскопа NTEGRA (NT-MDT, Россия) [144,145]. АСМ изображения пленок, сформированных из латексов, полученных без и с обработкой УЗ, представлены на рисунке 2.11.

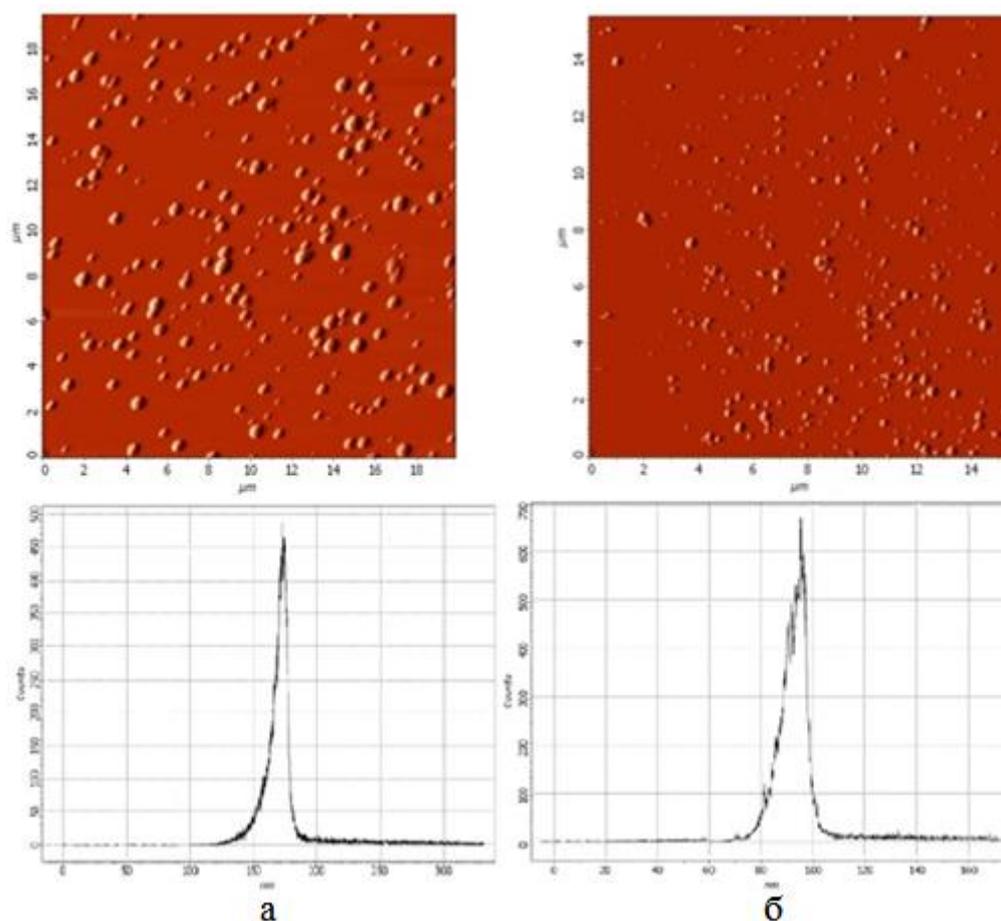


Рисунок 2.11 – Влияние условий полимеризации на размер частиц латекса ЛФМ-Н, полученного с использованием 8% С-10 без УЗ (а) и с УЗ 120 с (б)

Из этих данных также видно, что для латекса, синтезированного методом миниэмульсионной полимеризации, характерно более узкое распределение частиц по размерам, чем для образца, полученного обычной эмульсионной полимеризацией.

Эффективность применения нанодисперсных латексов при модифицировании волокнистых материалов представлена в таблице 2.7. В качестве исходных волокнистых материалов были использованы вискозная и полиэфирная ткани.

Таблица 2.7 – Масло-, водоотталкивающие свойства волокнистых материалов, модифицированных латексом ЛФМ-Н\* (до/после промывки водой)

Продолжительность УЗ воздействия, с	Радиус частиц, нм	Масло-, водоотталкивающие свойства			
		$V_o$ , балл	$M_y$ , у.е.	$\Theta_B, ^\circ$	$\Theta_M, ^\circ$
Вискозная ткань					
60	49±1	1/3	95/100	90/120	97/102
120	44±1	2/5	100/110	105/130	100/118
240	49±1	1/3	90/100	95/120	106/110
480	48±1	1/4	90/100	100/121	110/115
Полиэфирная ткань					
60	49±1	0/1	90/100	90/113	90/94
120	44±1	2/4	90/110	118/122	110/118
240	49±1	1/3	70/100	97/116	106/111
480	48±1	1/3	70/100	99/120	102/114

\*- концентрация С-10 8% от массы мономера

Из данных таблицы 2.7 видно, что использование латекса ЛФМ-Н с наноразмерными частицами, полученного в условиях УЗ воздействия на эмульсию мономера в течение 120 с, позволяет сообщить как вискозной, так и полиэфирной тканям более высокий уровень водо-, маслоотталкивающих свойств. При этом следует отметить, что уровень антиадгезионных свойств модифицированных вискозных материалов выше, чем полиэфирных. Возможной причиной этой разницы является различная структура поверхности волокон тканей: шероховатая у вискозных и гладкая у полиэфирных. Последующая промывка модифицированных материалов дистиллированной водой (при 60°C в течение 20-30 мин) приводит к повышению антиадгезионных свойств и достижению эффекта супергидрофобности ( $\Theta_B=130^\circ$ ), что объясняется удалением избытка ПАВ, входящего в состав мо-

дифицирующего слоя. Этот факт позволяет предположить, что дальнейшее уменьшение количества ПАВ при получении латекса в условиях УЗ диспергирования эмульсии мономера позволит исключить операцию промывки после модификации.

С целью повышения эффективности применения препарата ЛФМ-Н была исследована возможность получения стабильных латексов поли-ПФП с максимально низким содержанием С-10 (6; 4; 2 % от массы мономера). Синтез проводили в описанных выше условиях при УЗ воздействии в течение 120 с.

На рисунке 2.12 и в таблице 2.8 представлены результаты кинетических исследований процесса получения латекса ЛФМ-Н в присутствии 2-8% С-10 от массы мономера, что соответствует изменению его концентрации с 0,0055 до 0,022 моль/л.

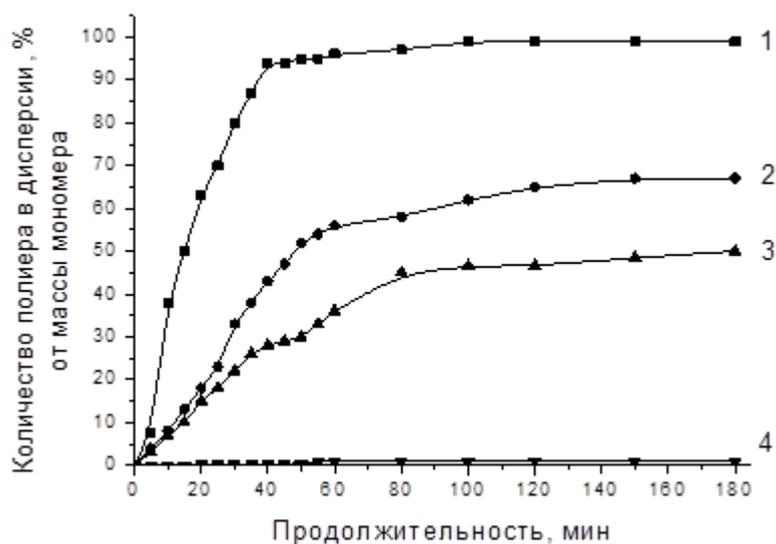


Рисунок 2.12 – Кинетика образования полимерной дисперсной фазы латекса ЛФМ-Н при различном содержании С-10 (1 – 8%; 2 – 6%; 3 – 4%; 4 – 2% от массы мономера) в условиях УЗ воздействия 120 с

Как видно из этих данных, при уменьшении количества С-10 с 8 до 6-4% от массы мономера в системе наблюдалось образование значительного количества коагулюма. При использовании 2% С-10 от массы мономера образование латекса не произошло, о чём говорят данные по количеству выделившегося коагулюма.

Таблица 2.8 – Влияние содержания ПАВ С-10 на скорость образования полимерной дисперсной фазы

Концентрация ПАВ С-10,		Количество коагулюма, %	Скорость образования полимерной дисперсной фазы, $\cdot 10^4$ моль/л·с
% от массы мономера	$\cdot 10^2$ моль/л		
8	2,20	0	1,79
6	1,70	9,4	0,72
4	1,10	12,3	0,57
2	0,55	99,0	-

Самая высокая скорость образования полимерной дисперсной фазы ( $1,79 \times 10^{-4}$  моль/л·с) достигнута при содержании С-10 8% от массы мономера, дальнейшее снижение количества ПАВ в системе приводит к снижению скорости реакции. Рассчитанные значения скоростей реакций полимеризации ПФП при различном содержании С-10 были использованы для установления порядка реакции по эмульгатору (таблица 2.9).

Таблица 2.9 – Зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора в условиях УЗ воздействия

Концентрация ПАВ С-10,		$\lg C_{эм}$	$\lg V$
% от массы мономера	$\cdot 10^2$ моль/л		
8	2,20	-1,658	-3,747
6	1,70	-1,770	-4,143
4	1,10	-1,958	-4,244

Порядок реакции по эмульгатору определяли по логарифмической зависимости скорости полимеризации от мольной концентрации эмульгатора (рисунок 2.13).

Было найдено, что порядок реакции полимеризации ПФП по эмульгатору С-10 равен 1,541. Из литературных данных [32] известно, что порядок реакции по С-10 для того же мономера без УЗ воздействия равен 0,2049. Установленное отличие связано с тем, что на стадии приготовления эмульсии мономера использовалось УЗ воздействие.

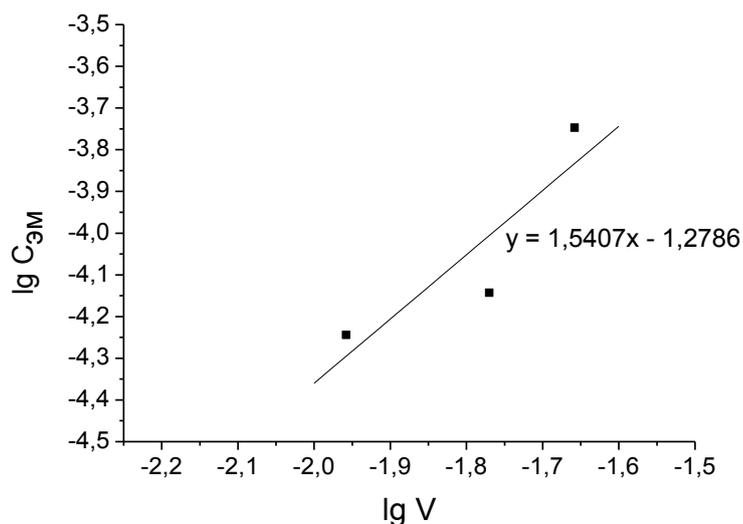


Рисунок 2.13 – Зависимость  $\lg V$  от  $\lg C_{эм}$  для процесса полимеризации ПФП в условиях УЗ воздействия на эмульсию мономера

Изменение содержания ПАВ в эмульсии ПФП может привести не только к изменению скорости процесса полимеризации, но и коллоидно-химических свойств получаемых латексов (таблица 2.10).

Таблица 2.10 – Коллоидно-химические свойства латексов, полученных с различным содержанием С-10 при УЗ воздействии 120 с

Концентрация С-10		Радиус частиц, нм	$\zeta$ - потенциал, мВ	Поверхностное натяжение, мН/м
% от массы мономера	$\cdot 10^2$ моль/л			
8	2,20	44*	-26±5	37±2
6	1,70	>176	-26±5	37±2
4	1,10	>176	-24±5	36±2

\*- данные DLS

Как видно из таблицы 2.10 снижение количества ПАВ, используемого для получения латексов, приводит к образованию грубодисперсных водных дисперсий, при этом самый малый размер частиц имеет латекс, полученный с 8% С-10. Уменьшение количества ПАВ в латексе не оказывает существенного влияния на другие коллоидно-химические свойства, такие как поверхностное натяжение и электрокинетический потенциал.

Модифицирующая способность латексов ЛФМ-Н, полученных в условиях пониженного содержания С-10, для разных волокнистых материалов была определена по ранее описанным методикам. Данные об антиадгезионных свойствах модифицированных вискозной и полиэфирной тканей представлены в таблице 2.11.

Из таблицы 2.11 видно, что уменьшение концентрации С-10, используемого при получении латекса полимеризацией ПФП с УЗ воздействием, с  $2,2 \cdot 10^{-2}$  до  $1,1 \cdot 10^{-2}$  моль/л не привело к повышению уровня масло-, водоотталкивающих свойств. Вероятно, это связано с тем, что латексы ЛФМ-Н, полученные при пониженном содержании С-10, обладают крупным размером частиц, которые могут осложнять процесс образования равномерного бездефектного слоя макромолекул модификатора на волокне.

Таблица 2.11 – Масло-, водоотталкивающие свойства волокнистых материалов, модифицированных латексами ЛФМ-Н с различным содержанием С-10 (до/после промывки водой)

Концентрация ПАВ С-10		Масло-, водоотталкивающие свойства			
		В <sub>о</sub> , балл	М <sub>у</sub> , у.е.	Θ <sub>в</sub> , °	Θ <sub>м</sub> , °
% от массы мономера	·10 <sup>2</sup> моль/л				
Вискозная ткань					
8	2,20	2/5	100/110	105/130	100/118
6	1,70	0/1	85/90	98/115	105/112
4	1,10	1/2	90/95	101/114	111/112
Полиэфирная ткань					
8	2,20	2/4	90/110	118/122	110/118
6	1,70	0/1	85/90	91/115	108/109
4	1,10	1/1	90/90	108/116	109/112

Дополнительная промывка модифицированных образцов водой в указанных выше условиях, позволяет повысить уровень масло-, водоотталкивающих свойств. Следует отметить, что для образцов волокнистых материалов, модифицированных латексами с высоким содержанием ПАВ (см. таблицу 2.4), увеличение значений краевых углов смачивания после промывки более значительно, чем для об-

разцов, модифицированных латексом с пониженным содержанием ПАВ (9-12%) и составляет 20-50%.

Для определения максимального уровня гидро-, олеофобных свойств, которые может сообщать волокнистым материалам поли-ПФП, была проведена обработка тканей путем нанесения полимера в среде сверхкритического диоксида углерода (с.к.СО<sub>2</sub>). Известно, что сверхкритический диоксид углерода является универсальным растворителем, в котором растворяются многие полимеры, в том числе фторсодержащие. В ряде работ [21,146,147] показана возможность придания ультрагидрофобных свойств тканям из полипропиленовых и полиэфирных волокон при использовании раствора политетрафторэтилена в среде с.к.СО<sub>2</sub>. Такие технологии называются флюидными и применяются в фармацевтике, биотехнологии, пищевой и текстильной промышленности [33]. Однако данные о растворимости в этой среде полифторалкилакрилатов и полифторалкоксиакрилатов в литературе отсутствуют. Поэтому представляло интерес изучить возможность растворения поли-ПФП в среде с.к.СО<sub>2</sub> и модифицирования в этих условиях вискозной и полиэфирной тканей.

В качестве образца поли-ПФП был использован коагулюм латекса ЛФМ-Н, являющийся отходом при синтезе этого полимера методом водно-эмульсионной полимеризации.

Определение растворимости проводили на установке, разработанной в ФГБУН ИНЭОС РАН<sup>1</sup> по методике, описанной на стр. 104. 100%-ная растворимость поли-ПФП была установлена при давлении 35 МПа и температуре 85°С. В этих же условиях была проведена обработка волокнистых материалов. В таблице 2.12 представлены водо-, маслоотталкивающие свойства и краевые углы смачивания водой и вазелиновым маслом вискозной и полиэфирной тканей, модифицированных в среде с.к.СО<sub>2</sub> до и после термообработки.

---

<sup>1</sup> Выражаем благодарность д.ф.-м.н. Л.Н. Никитину за помощь в организации работы.

Таблица 2.12 – Антиадгезионные свойства волокнистых материалов, модифицированных в среде с.к.СО<sub>2</sub>

До термообработки				После термообработки			
В <sub>о</sub> , балл	М <sub>у</sub> , у.е.	Θ <sub>в</sub> , °	Θ <sub>м</sub> , °	В <sub>о</sub> , балл	М <sub>у</sub> , у.е.	Θ <sub>в</sub> , °	Θ <sub>м</sub> , °
Вискозная ткань							
5	110	124	119	5	110	124	121
Полиэфирная ткань							
5	100-110	116	111	5	100-110	116	110

Поли-ПФП в среде с.к.СО<sub>2</sub> в отсутствие ПАВ придаёт вязкому и полиэфирному материалам более высокий уровень антиадгезионных свойств по сравнению со стандартной технологией поверхностной обработки их латексом. Уровень водоотталкивающих свойств повышается на 3-4 балла и составляет 5 баллов, а маслоотталкивающих свойств на 10 у.е., достигая М<sub>у</sub> = 110 у.е.

Высокая эффективность модифицирования поли-ПФП в среде с.к.СО<sub>2</sub> показана при изучении краевых углов смачивания. На основании полученных данных установлено, что краевой угол смачивания водой и вазелиновым маслом модифицированных волокнистых материалов даже в условиях отсутствия характерной для стандартного метода модификации стадии термообработки, составляет для вискозной ткани 124° и 119°, а для полиэфирной ткани – 116° и 111° соответственно, что совпадает с данными после промывки для образцов тканей, модифицированных латексами (таблица 2.11).

Таким образом, процесс модифицирования волокнистых материалов с целью придания им антиадгезионных свойств в среде с.к.СО<sub>2</sub> является высоко эффективным и экологически чистым. Кроме того он позволяет решить проблему утилизации побочного продукта, образующегося в ходе эмульсионной полимеризации в виде коагулюма и исключить стадию термообработки материала в процессе модифицирования. Тем не менее, поскольку в настоящее время этот метод трудноосуществим в промышленных условиях, наиболее технологически приемлемым является метод поверхностного модифицирования с использованием нанодисперсных латексов поли-ПФАА.

Эффективным методом получения таких латексов является миниэмульсионная полимеризация. На основании представленных ранее данных кинетических

исследований и результатов оценки коллоидно-химических свойств латексов поли-ПФП выбраны оптимальные условия этого процесса:

- продолжительность УЗ диспергирования эмульсии мономера – 120 с;
- количество эмульгатора С-10 – 8% от массы мономера;
- количество инициатора ( $K_2S_2O_8$ ) – 2% от массы мономера;
- температура реакции – 75°C;
- продолжительность реакции – 3 ч.

Латекс, полученный по указанному режиму (ЛФМ-Н-У), является нанодисперсной (радиус частиц 44 нм), агрегативно и кинетически устойчивой системой.

Известно, что эффективность модифицирования волокнистых материалов фторполимерами определяется снижением расхода полимера и энергозатрат на сушку и термообработку. С целью нахождения оптимальных условий получения волокнистых материалов с высоким уровнем антиадгезионных свойств с использованием нанодисперсного латекса ЛФМ-Н-У был применен метод математического планирования эксперимента [148].

В основе экспериментальных планов лежит факторный эксперимент, при реализации которого факторы ( $X_i$ ) изменяют свои значения на двух и более заданных уровнях. В данной работе была использована нелинейная двухфакторная модель, уравнение регрессии которой имеет вид:

$$Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_3X_1X_2 + B_4X_{12} + B_5X_{22} \quad (2.1)$$

Основными факторами процесса модифицирования были выбраны: расход полимера ( $X_1$ , %) и температура термообработки, ( $X_2$ , °C). В качестве выходных параметров (критериев оптимизации) были выбраны: маслоотталкивающие свойства образцов модифицированного материала ( $Y_1$ ), краевой угол смачивания вазелиновым маслом ( $Y_2$ ) и краевой угол смачивания водой ( $Y_3$ ).

Основной уровень параметров процесса выбирался на основании экспериментальных данных. План эксперимента составлялся в кодовом и натуральном масштабах. Плановая и рабочая матрица эксперимента, в которой указывали конкретные условия проведения каждого опыта, представлены в таблице 2.13.

Таблица 2.13 – Плановая и рабочая матрица модели второго порядка для двухфакторного эксперимента

Входные параметры		Кодовое обозначение	Расход полимера, %	Температура, °С		
Основной уровень		О	0,6	125		
Шаг варьирования		Ш	0,35	18		
Нижний уровень		-	0,25	107		
Верхний уровень		+	0,95	143		
«Звездные точки» +1,414 -1,414		+1,414 -1,414	1,1 0,1	150 100		
Опыт №		X <sub>1</sub>		X <sub>2</sub>		
		Код.	Нагур.	Код.	Нагур.	
«Ядро плана»		1	+	0,95	+	143
		2	-	0,25	+	143
		3	+	0,95	-	107
		4	-	0,25	-	107
«Звездные точки»		5	-1,414	0,1	0	125
		6	+1,414	1,1	0	125
		7	0	0,6	-1,414	100
		8	0	0,6	+1,414	150
		9	0	0,6	0	125
		10	0	0,6	0	125
«Центр плана»		11	0	0,6	0	125
		12	0	0,6	0	125
		13	0	0,6	0	125

Модифицирование вязкого материала (ткань и нить) проводили по схеме, описанной ранее: пропитка, отжим, сушка, термообработка. Антиадгезионные свойства модифицированного материала приведены в таблице 2.14.

Таблица 2.14 – Свойства вязких материалов, модифицированных латексом ЛФМ-Н-У

Опыт №	M <sub>v</sub> , у.е.	Θ <sub>м</sub> , °	Θ <sub>в</sub> , °
1	85	72±1	76±1
2	65	75±2	79±1
3	90	73±2	80±2
4	65	75±1	75±1
5	50	74±1	76±2
6	100	74±2	76±1
7	80	75±2	76±1
8	85	81±2	80±2
9	90	82±2	82±1
10	95	85±1	84±2
11	90	84±1	84±2
12	95	83±2	84±1
13	90	82±2	85±2

Расчет и анализ коэффициентов регрессии проводился на ЭВМ по программе, разработанной на кафедре ТХВиН МГУДТ (приложение А).

Для показателя  $M_y$  вязкозной ткани, модифицированной латексом ЛФМ-Н-У, в соответствии с уравнением (2.1) было составлено общее уравнение регрессии:

$$Y_1 = 92,0000 + 14,4625X_1 + 0,2588X_2 - 1,2500X_1X_2 - 9,1870X_1^2 - 5,4370X_2^2 \quad (2.2)$$

Оценку значимости рассчитанных коэффициентов регрессии проводили путем сравнения с доверительными интервалами. Коэффициент являлся значимым, если он по абсолютному значению больше чем доверительный интервал. Уравнение регрессии с учетом значимости коэффициентов имеет вид:

$$Y_1 = 92,0000 + 14,4625X_1 - 9,1870X_1^2 - 5,4370X_2^2 \quad (2.3)$$

Оценку адекватности полученных уравнений проводили по критерию Фишера. Данное уравнение (2.3) является адекватным, т.к. расчетный коэффициент Фишера меньше табличного:  $F_{\text{расч.}} = 5,0455 < F_{\text{табл.}} = 6,59$ .

Анализируя полученное уравнение регрессии, можно сделать вывод о том, что на значение критерия  $Y_1$ , для показателя  $M_y$ , расход полимера-модификатора ( $X_1$ ) влияет больше, чем температура термофиксации ( $X_2$ ). По описанному выше алгоритму были получены уравнения и для других критериев оптимизации (краевые углы смачивания вазелиновым маслом и водой). В таблице 2.15 представлены адекватные уравнения регрессии для всех выходных параметров вязкозных материалов, модифицированных латексом ЛФМ-Н-У.

Таблица 2.15 – Адекватные уравнения регрессии

Критерии оптимизации	Уравнение регрессии
$M_y$	$Y_1 = 92,0000 + 14,4625X_1 - 9,1870X_1^2 - 5,4370X_2^2$
$\Theta_m$	$Y_2 = 83,2000 - 5,2224X_1^2 - 3,2224X_2^2$
$\Theta_b$	$Y_3 = 83,8000 - 2,0000X_1X_2 - 3,8368X_1^2 - 2,8368X_2^2$

Для поиска оптимальных условий процесса были построены графические изображения поверхностей отклика для  $Y_1$ ,  $Y_2$  и  $Y_3$  в трехмерном пространстве, которые представлены на рисунках 2.14-2.16 соответственно.

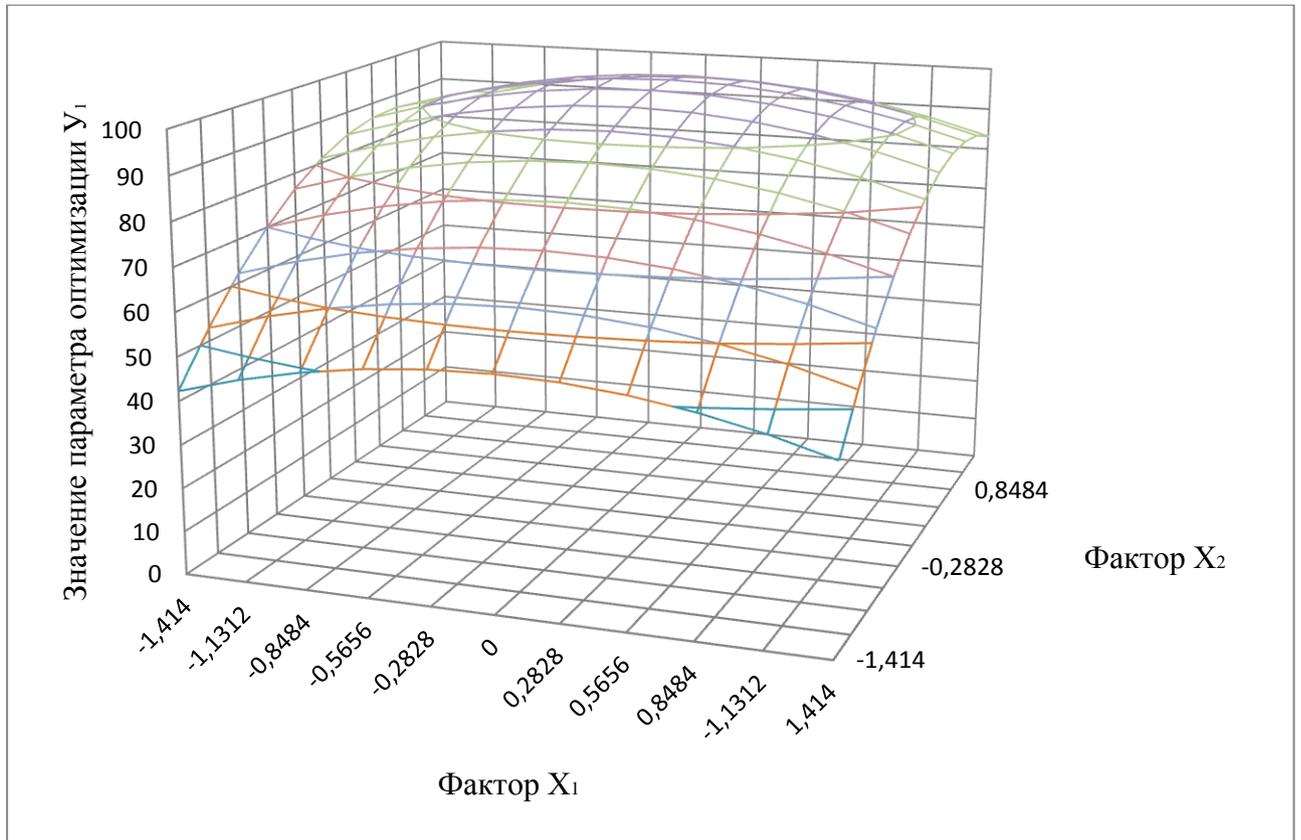


Рисунок 2.14 – Поверхность отклика в трехмерном пространстве для  $Y_1$

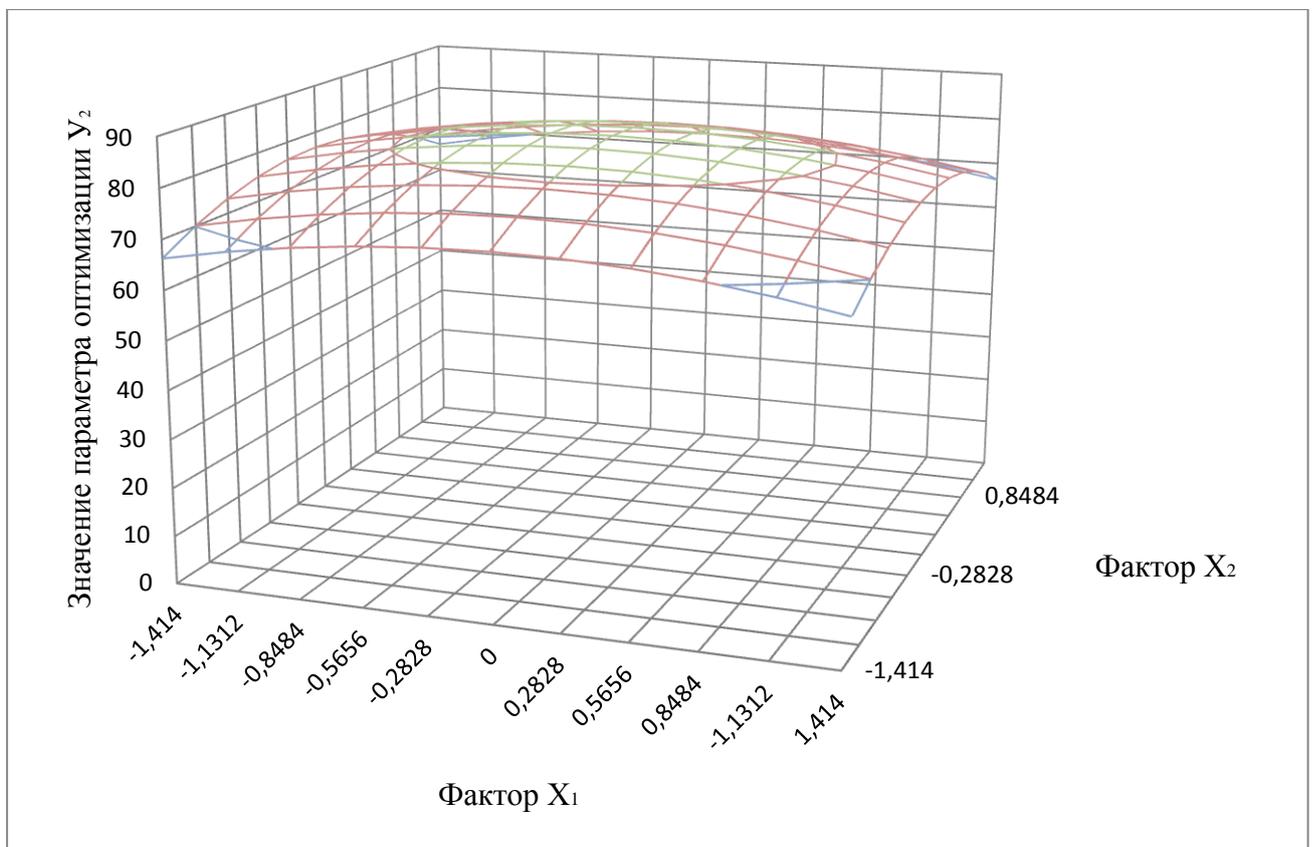


Рисунок 2.15 – Поверхность отклика в трехмерном пространстве для  $Y_2$

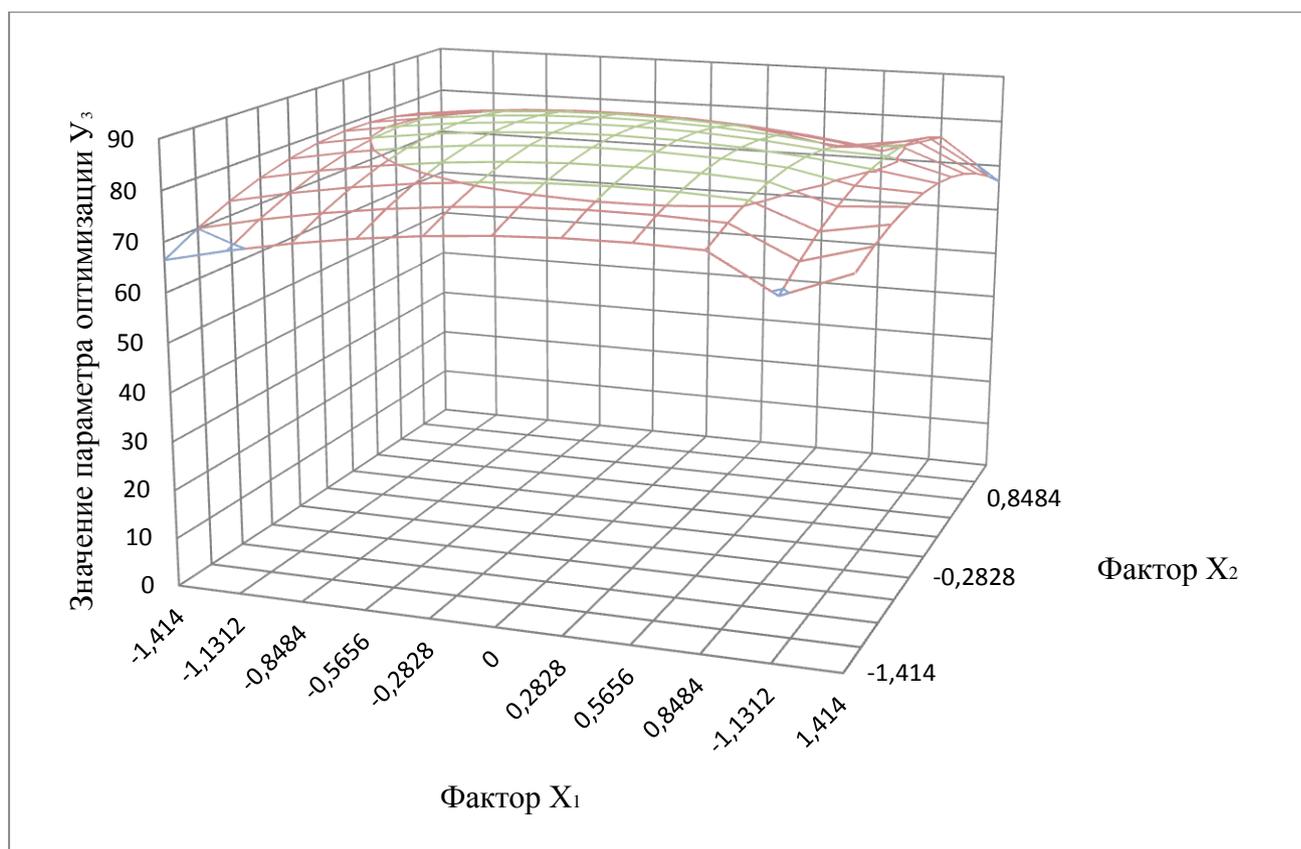


Рисунок 2.16 – Поверхность отклика в трехмерном пространстве для  $Y_3$

Анализ данных рисунков 2.14-2.16, позволил установить оптимальные значения основных параметров процесса: расход полимера – 0,6% и температура термофиксации – 125°C. Найденные значения оказались значительно ниже соответствующих показателей при использовании для модифицирования латексов ПФАА с крупным размером частиц 1–1,5% и 150°C.

Таким образом, использование латексов поли-ПФП с наноразмерными частицами позволяет организовать экономичный технологический процесс модифицирования волокнистых материалов с минимальными материальными и энергетическими затратами.

С учетом этих параметров технологический процесс модифицирования волокнистых материалов включает следующие стадии:

1. Пропитка ткани 0,6%-ым латексом ЛФМ-Н-У на плюсовке с последующим отжимом 100% (при изменении степени отжима концентрация полимера пересчитывается);

2. Сушка при 100°C в сушильной камере с принудительной циркуляцией воздуха в течение 10 мин;
3. Термообработка ткани при 125°C в течение 5 мин.

### **2.3 Получение и использование композиций на основе нанодисперсного латекса поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата для модифицирования волокнистых материалов [149-156]**

Для повышения эффективности использования латексов ПФАА при модифицировании волокнистых материалов с целью придания им антиадгезионных свойств часто используют не гомо-, а сополимеры фторалкилакрилатов.

Одной из причин высокой эффективности фторсодержащих сополимеров является специфическая ориентация фрагментов макромолекул, при которой гидро-, олеофобные радикалы ориентируются от модифицированной поверхности волокнистого материала, а гидрофильные – к поверхности, реализуя послойное расположение фрагментов модификатора на поверхности волокнистого материала. К системам с заданным расположением гидрофильных и гидрофобных фрагментов, то есть с композиционной структурой частиц относятся структуры типа «ядро – оболочка», в которой ядром является гидрофильный фрагмент, а оболочкой – гидро-, олеофобный фрагмент. Такие структуры могут быть получены при смешении латексов фторсодержащих полимеров с водными дисперсиями более дешевых и доступных полимеров, не содержащих фтор.

В проведенной ранее работе [27] показано, что для образования частиц латексов с заданной композиционной структурой при смешении латексов необходимо использовать исходные компоненты, частицы которых различаются размером и величиной  $\zeta$ - потенциала, так как в противном случае трудно или невозможно обеспечить преимущественное взаимодействие частиц при их сближении. Не исключено, что для получения стабильных композиционных систем необходимо использовать вариации крупнодисперсных латексов с тонкодисперсными, имеющими наноразмерный уровень частиц.



Как видно из этих данных, более высокой гидрофобностью обладают пленки, полученные из фторсодержащих латексов СКФ-32 и ЛФ-2, краевые углы смачивания водой которых близки по значению для пленки, сформованной из латекса ЛФМ-Н-У. Менее гидрофобными являются сополимеры латексов СКД-1С и СВХ, а самой низкой гидрофобностью обладают пленки сополимеров, составляющих основу латексов СКН и С-А.

Известно, что двухфазные полимерные системы, к которым относятся рассматриваемые латексы, представляют собой коллоидные системы, свойства которых зависят от размеров частиц, величины электрокинетического потенциала, лиофильной неоднородности их поверхности и т. д. Поэтому оценка их поведения, как в процессе получения, так и при последующем смешении может быть дана на основании изучения их коллоидно-химических характеристик по указанным выше методикам (таблица 2.17).

Таблица 2.17 – Коллоидно-химические свойства латексов

Группа	Название латекса	Коллоидно-химические свойства		
		Радиус частиц, нм*	Поверхностное натяжение, мН/м	ζ- потенциал, мВ
I	СКД-1С	88	54±2	-43±5
	СКН	111	36±2	-30±5
II	С-А	120	60±2	-
III	СВХ	>176	34±2	-68±5
	СКФ-32	78	58±2	-51±5
	ЛФ-2	111	34±2	-64±5
	ЛФМ-Н-У	44	37±2	-26±5

\*- данные по методу оптического светорассеяния

Как видно из данных таблицы 2.17, промышленные латексы СКФ-32, СКД-1С, отличаются малым размером частиц (78 и 88 нм), остальные промышленные латексы являются крупнодисперсными системами, размер их частиц входит в интервал от 110 до более 176 нм.

Среди представленных латексов самым малым поверхностным натяжением (34–36 мН/м) обладают СВХ, СКН, ЛФ-2, так как они, вероятно, были получены с наибольшим количеством ПАВ.

Значения  $\zeta$ - потенциала латексов находятся в широком интервале от минус 43 до минус 68 мВ, лишь для латекса СКН установлено минимальное значение этого показателя минус 30 мВ. Для латекса С-А определить значение не удалось из-за отсутствия четкой границы раздела.

При сравнении основных коллоидно-химических показателей промышленных латексов с нанодисперсным ЛФМ-Н-У установлено, что отношение размеров частиц латексов изменяется от 1,8 до более 4, а значение  $\zeta$ -потенциала у промышленных латексов в 1,65-2,62 выше, что принципиально создает условия для формирования композиционной структуры частиц при их смешении.

Для сравнения были проведены исследования по созданию таких же композиций на основе латекса ЛФМ-Н с крупными частицами. Для определения соотношения компонентов в смеси, при котором возможно образование частиц с композиционной структурой, были использованы уравнения, выведенные авторами работы [27]:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \cdot \frac{r_1}{r_2}, \quad (2.4)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – весовые концентрации частиц латексов (%);

$\rho_1$  и  $\rho_2$  – плотность частиц латексов (г/см<sup>3</sup>);

$r_1$  и  $r_2$  – радиус частиц латексов (нм).

При условии, что плотность фторсодержащих полимеров ( $\rho_2$ ) равняется  $\approx 1,6$  г/см<sup>3</sup>, а плотность полимеров, составляющих основу промышленных латексов ( $\rho_1$ ) находится в пределах 1 г/см<sup>3</sup>, выражение (2.4) принимает вид:

$$\frac{m_1}{m_2} = \alpha \cdot \frac{r_1}{r_2}, \quad (2.5)$$

где  $\alpha = 0,625$  (для смесей фторсодержащих латексов с не фторсодержащими водными дисперсиями);

$\alpha = 1$  (для смесей одинаковых по плотности латексов).

Таким образом, исходя из этого уравнения, можно оценить при каком соотношении размеров частиц водных дисперсий ( $r_1/r_2$ ), при смешении латексов ЛФМ-Н и ЛФМ-Н-У с крупнодисперсными промышленными водными дисперсиями будет происходить насыщение поверхности крупных частиц более мелкими и формирование композиционной структуры частиц (таблица 2.18).

Таблица 2.18 – Зависимость соотношения компонентов в смеси полимерных дисперсий от отношения  $r_1/r_2$

Состав композиции		Соотношение	
		$r_1/r_2$	$m_1 : m_2$
Композиции на основе фторполимерного латекса с крупными частицами			
	+ ЛФМ-Н		
СВХ		2,20	58 : 42
СКД-1С		1,10	41 : 59
СКН		1,39	46 : 54
С-А		1,50	48 : 52
СКФ-32		0,98	49 : 51
ЛФ-2		1,93	66 : 34
Композиции на основе фторполимерного латекса с наноразмерными частицами			
	+ ЛФМ-Н-У		
СВХ		4,00	71 : 29
СКД-1С		2,00	56 : 44
СКН		2,52	61 : 39
С-А		2,73	63 : 37
СКФ-32		1,77	64 : 36
ЛФ-2		3,50	78 : 22

Из полученных результатов видно, что показатель  $r_1/r_2$  у композиций на основе нанодисперсного латекса ЛФМ-Н-У в среднем в 2 раза выше, чем у композиций на основе латекса ЛФМ-Н.

Оптимальное насыщение крупных частиц промышленных латексов мелкими частицами будет проходить при меньшем содержании ЛФМ-Н-У, которое может составлять всего 30-40%, в то время как насыщение частицами латекса ЛФМ-Н требует его содержания в композиции около 50%. При недостатке мелких частиц число образующихся композиционных частиц может уменьшиться, поэтому для оценки эффективности модифицирующего действия композиций соотношение между компонентами было выбрано 50:50% масс.

Для приготовления композиций использовали разбавленные дисперсии промышленных латексов, после чего в эту дисперсию вводили расчетное количество концентрированных латексов ЛФМ-Н и ЛФМ-Н-У. Состав композиций рассчитывался, исходя из заданного количества полимеров, которое составляло 1%. Полученные композиции обладали агрегативной устойчивостью.

Для оценки эффективности использования полученных композиций были изучены антиадгезионные свойства модифицированных волокнистых материалов, (таблица 2.19). Чтобы установить влияние размеров и структуры полученных композиционных систем на достигаемый эффект модифицирования, в качестве текстильной основы для исключения влияния шероховатости материала была использована полиэфирная ткань.

Таблица 2.19 – Краевые углы\* смачивания полиэфирной ткани, модифицированных композициями на основе латексов ЛФМ-Н и ЛФМ-Н-У

Определяемые свойства	-	СВХ	СКД-1С	СКН	С-А	СКФ-32	ЛФ-2
Композиции на основе ЛФМ-Н							
Θ <sub>м</sub> , °	105	96	93	90	95	100	95
Θ <sub>в</sub> , °	112	99	110	100	111	110	110
Композиции на основе ЛФМ-Н-У							
	-	СВХ	СКД-1С	СКН	С-А	СКФ-32	ЛФ-2
Θ <sub>м</sub> , °	110	97	102	93	95	103	96
Θ <sub>в</sub> , °	118	108	113	103	107	112	112

\* - Ошибка опыта  $\Delta = \pm 1^\circ$

По данным, приведенным в таблице 2.19, наиболее эффективными композициями для придания волокнистым материалам высокого уровня антиадгезионных свойств являются композиции ЛФМ-Н-У с промышленными латексами СКД-1С и СКФ-32. Поскольку основной задачей повышения эффективности использования композиций является поиск дополнительного более дешевого компонента, в дальнейшем были проведены исследования смесей на основе латексов ЛФМ-Н-У с СКД-1С.

С целью установления возможных взаимодействий и доказательства образования композиционной структуры частиц, а также нахождения оптимального состава были получены композиции при различном соотношении

компонентов и изучены их коллоидно-химические свойства. Для сравнения были получены смеси такого же состава на основе латекса ЛФМ-Н (с крупными частицами). Суммарная концентрация полимеров в композициях составляла 1%.

Согласно полученным данным (таблицы 2.20 и рисунков 2.17, 2.18), коллоидно-химические характеристики смесей полимерных дисперсий отличаются от аналогичных характеристик индивидуальных латексов.

Таблица 2.20 – Коллоидно-химические свойства композиций на основе латексов ЛФМ-Н и ЛФМ-Н-У

Состав композиции, %		Размер частиц (r), нм*	ПБК по BaCl <sub>2</sub> , моль/л
ЛФМ-Н	СКД-1С		
0	100	88	0,06±0,01
20	80	118	0,08±0,01
40	60	121	0,10±0,01
50	50	164	0,14±0,01
60	40	94	0,25±0,01
80	20	115	0,35±0,01
100	0	80	0,20±0,01
ЛФМ-Н-У		Размер частиц (r), нм*	ПБК по BaCl <sub>2</sub> , моль/л
ЛФМ-Н-У	СКД-1С		
0	100	88	0,06±0,01
20	80	90	0,10±0,01
40	60	94	0,15±0,01
50	50	99	0,48±0,01
60	40	95	0,60±0,01
80	20	92	0,55±0,01
100	0	44	0,40±0,01

\*- данные по методу оптического светорассеяния

При смешивании латексов происходит заметное увеличение размеров частиц дисперсной фазы, что свидетельствует о протекании процесса флокуляции. Наиболее крупные частицы как в случае получения композиций на основе ЛФМ-Н, так и ЛФМ-Н-У, с СКД-1С образуются при массовом соотношении полимеров 50:50%.

Немонотонный характер изменения и других коллоидно-химических свойств свидетельствует о сложных процессах перестройки структуры дисперсной фазы при изменении ее композиционного состава. Значительное увеличение уровня электроотрицательного заряда частиц в области соотношений ЛФМ-Н-У:СКД-1С (40-60):(60-40) (рисунок 2.17) в смесях латексов может быть связано с

образованием меньшего числа более крупных частиц дисперсной фазы, что приводит к увеличению концентрации эмульгатора на их поверхности, и, как следствие, к повышению стабильности системы, о чем свидетельствует резкое возрастание (до 0,60 моль/л) ПБК в той же области соотношений полимерных компонентов.

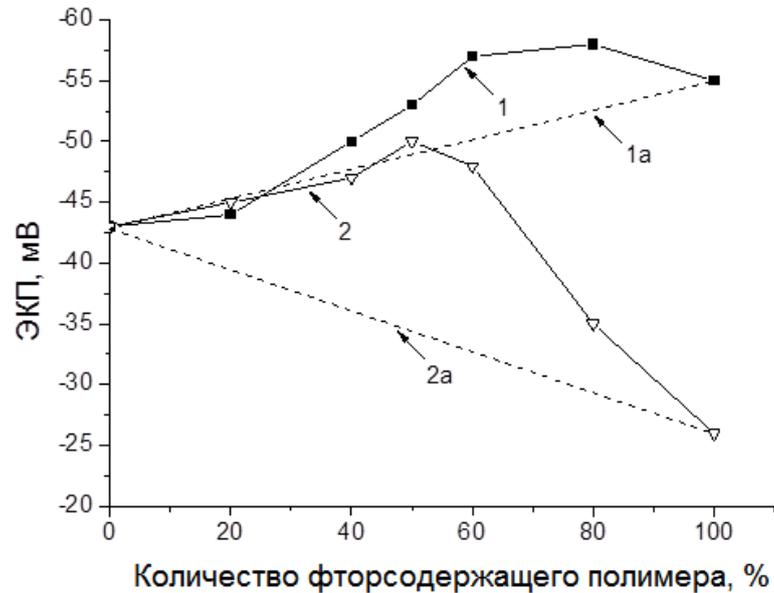


Рисунок 2.17 – Зависимость электрокинетического потенциала композиций от содержания ЛФМ-Н (1) и ЛФМ-Н-У (2) (1,2- экспериментальные кривые; 1a,2a- теоретически рассчитанные кривые)

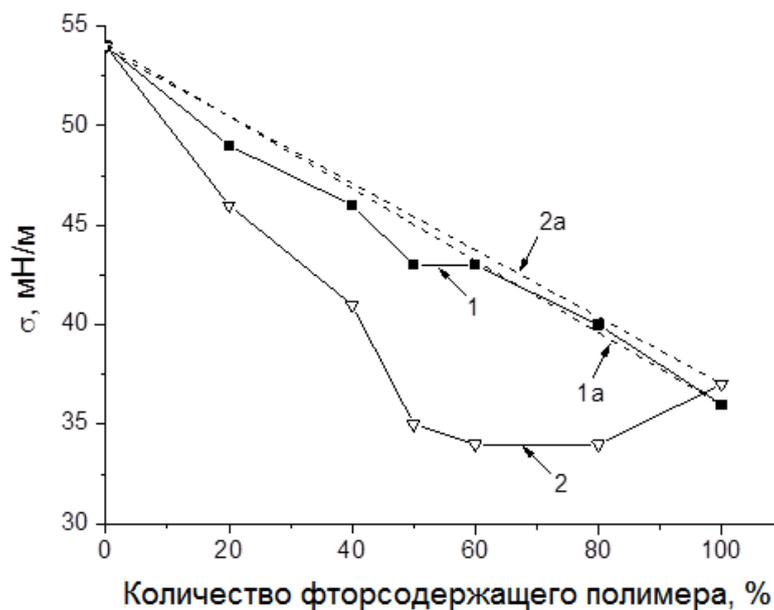


Рисунок 2.18 – Зависимость поверхностного натяжения композиций от содержания ЛФМ-Н (1) и ЛФМ-Н-У (2) (1,2- экспериментальные кривые; 1a,2a- теоретически рассчитанные кривые)

Изменяются и поверхностные свойства дисперсий композиционного состава, причем наибольшее отклонение от аддитивных значений наблюдается для композиции на основе нанодисперсного латекса ЛФМ-Н-У с СКД-1С при соотношении 50:50%, т. е. в области, в которой происходит образование наиболее крупных частиц дисперсной фазы (рисунок 2.18).

Таким образом, характеристики частиц смеси полимерных дисперсий отражают параметры новой структуры, что является свидетельством образования в смеси композиционных агрегатов, состоящих из неоднородных частиц.

Для визуализации частиц композиционной структуры, образующихся в процессе смешения латексов разной природы, был использован метод атомно-силовой микроскопии. Подготовку образцов латексов и композиций проводили путем разбавления до 0,01% концентрации и нанесения на поверхность слюды, поскольку этот материал обладает минимальной шероховатостью. Полученные изображения приведены на рисунке 2.19.

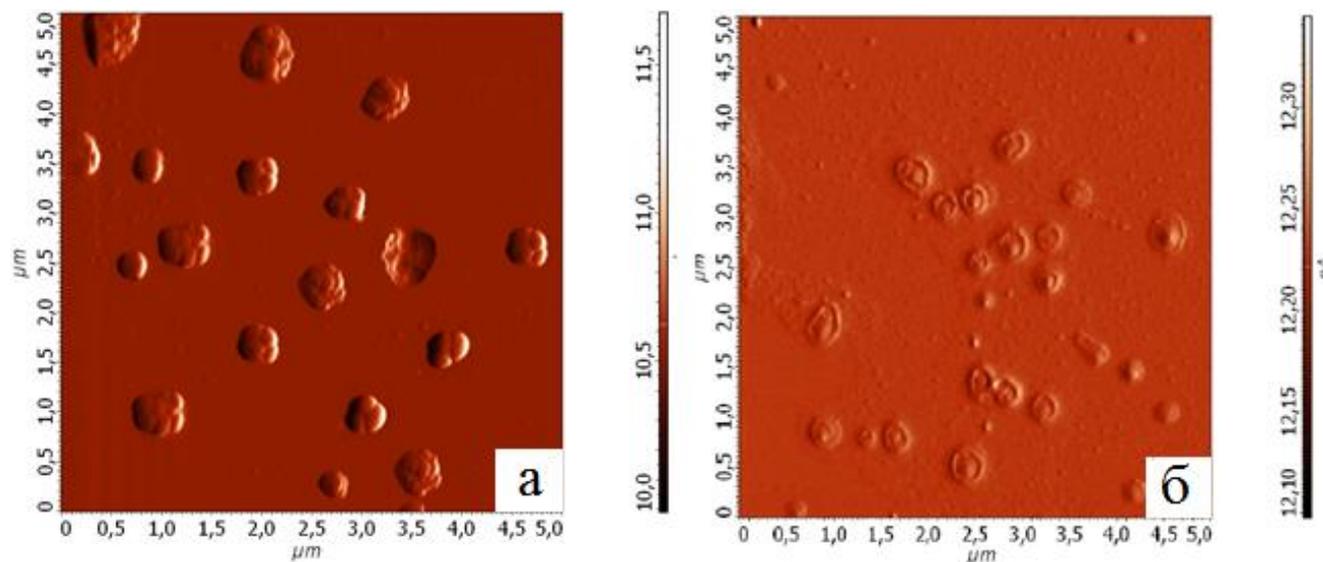


Рисунок 2.19 – АСМ-изображение частиц композиций латексов ЛФМ-Н:СКД-1С (а) и ЛФМ-Н-У:СКД-1С (б) при соотношении 50:50% масс.

Из рисунка 2.19 отчетливо видно образование новых композиционных структур частиц при смешении фторсодержащих латексов ЛФМ-Н и ЛФМ-Н-У с

промышленным латексом СКД-1С. Необходимо отметить, что полученные частицы отличаются по своему морфологическому строению. При смешении фторсодержащего латекса ЛФМ-Н с промышленным латексом СКД-1С, наблюдается образование структур, характерных в процессах агрегирования. И, наоборот, в случае смешения нанодисперсного латекса ЛФМ-Н-У с СКД-1С, отчетливо видно образование частиц с композиционной структурой типа «ядро-оболочка».

Для изучения эффективности использования композиций на основе латексов ЛФМ-Н и ЛФМ-Н-У для придания антиадгезионных свойств была проведена обработка вязкого материала по стандартной схеме.

Согласно полученным данным (таблица 2.21), все показатели антиадгезионных свойств вязкой ткани, модифицированной композициями, монотонно возрастают с увеличением содержания ЛФМ-Н или ЛФМ-Н-У во всем интервале соотношений компонентов.

Таблица 2.21 – Масло-, водоотталкивающие свойства вязкой ткани, модифицированной композициями на основе латексов ЛФМ-Н и ЛФМ-Н-У

Состав композиции, %		Масло-, водоотталкивающие свойства			
ЛФМ-Н	СКД-1С	$V_o$ , балл	$M_v$ , у.е.	$\Theta_v$ , °	$\Theta_m$ , °
20	80	1	70	95	85
40	60	2,5	85	105	100
50	50	3	85	115	105
60	40	4	95	123	111
80	20	5	100	125	115
100	0	0	90	85	90
ЛФМ-Н-У	СКД-1С				
20	80	4	95	125	110
40	60	4,5	95	127	113
50	50	5	100	135	117
60	40	5	110	140	120
80	20	5	110	143	123
100	0	2	100	105	100

\* - Ошибка опыта  $\Delta = \pm 2^\circ$

При этом следует отметить, что уровень антиадгезионных свойств вязкой ткани, модифицированной композициями на основе нанодисперсного латекса ЛФМ-Н-У выше, чем при использовании композиций на основе латекса ЛФМ-Н с крупными частицами. Высокий уровень гидро-, олеофобных свойств волокнисто-

го материала может быть достигнут уже при использовании модифицирующей композиции, содержащей всего 20% латекса ЛФМ-Н-У. Композицией, позволяющей сообщать такой же уровень масло- и водоотталкивающих свойств, как и при использовании только фторсодержащего латекса, является композиция ЛФМ-Н-У с СКД-1С, в которой содержание второго компонента составляет 40-50%. В то же время для композиции этого латекса с крупными частицами содержание не фторированного полимера (БНК-40/4) составляет не более 20% [32]. Использование для модифицирования вискозной ткани композиций, содержащих 50 и более процентов ЛФМ-Н-У, позволяет сообщить ей эффект супергидрофобности (краевой угол смачивания превышает  $130^\circ$ ). Как указывалось выше, при таком соотношении компонентов образуются частицы типа «ядро-оболочка». Осаждение частиц композиционной структуры на волокне приводит к образованию наиболее равномерного бездефектного модифицирующего слоя с низкой поверхностной энергией за счет расположения наноразмерных частиц ЛФМ-Н-У на поверхности частиц СКД-1С.

С целью поиска оптимальных условий модифицирования волокнистых материалов композициями на основе нанодисперсного латекса ЛФМ-Н-У и латекса СКД-1С был использован метод математического моделирования. Для математического моделирования процесса была использована нелинейная модель второго порядка для трехфакторного эксперимента [148].

Входными параметрами являлись содержание в композиции фторсодержащего полимера латекса ЛФМ-Н-У ( $X_1$ , %), концентрация электролита  $BaCl_2$  ( $X_2$ , г/л) и расход полимера-модификатора ( $X_3$ , %). Включение в состав модифицирующей композиции электролита может способствовать повышению уровня водо-, маслоотталкивающих свойств модифицированных материалов. План эксперимента составлялся в кодовом и натуральном масштабах. В качестве выходных параметров были выбраны более точные методы оценки гидро-, олеофобных свойств: краевой угол смачивания водой ( $Y_1$ ) и краевой угол смачивания вазелиновым маслом ( $Y_2$ ).

Модифицирование вязкой ткани проводили по вышеприведенной схеме. Значения входных параметров для нелинейной модели второго порядка для трехфакторного эксперимента представлены в таблице 2.22.

Таблица 2.22 – Плановая и рабочая матрица нелинейной модели второго порядка для трехфакторного эксперимента

Входные параметры		Кодовое обозначение	Содержание ЛФМ-Н-У в композиции, масс.ч. полимера		Концентрация, BaCl <sub>2</sub> , г/л		Суммарный расход полимеров, %	
Основной уровень		О	50		0,8		1,0	
Шаг варьирования		Ш	18		0,4		0,5	
Нижний уровень		-	32		0,4		0,5	
Верхний уровень		+	68		1,2		1,5	
«Звездные точки»								
+1,68		+1,68	80		1,4		1,84	
-1,68		-1,68	20		0,2		0,16	
Опыт №			X <sub>1</sub>		X <sub>2</sub>		X <sub>3</sub>	
			Код.	Натур.	Код.	Натур.	Код.	Натур.
«Ядро плана»	1		+	68	+	1,2	+	1,5
	2		+	68	+	1,2	-	0,5
	3		+	68	-	0,4	+	1,5
	4		+	68	-	0,4	-	0,5
	5		-	32	+	1,2	+	1,5
	6		-	32	+	1,2	-	0,5
	7		-	32	-	0,4	+	1,5
	8		-	32	-	0,4	-	0,5
«Звездные точки»	9		-1,68	20	О	0,8	О	1,0
	10		+1,68	80	О	0,8	О	1,0
	11		О	50	-1,68	0,2	О	1,0
	12		О	50	+1,68	1,4	О	1,0
	13		О	50	О	0,8	-1,68	0,16
	14		О	50	О	0,8	+1,68	1,84
«Центр плана»	15		О	50	О	0,8	О	1,0
	16		О	50	О	0,8	О	1,0
	17		О	50	О	0,8	О	1,0
	18		О	50	О	0,8	О	1,0
	19		О	50	О	0,8	О	1,0
	20		О	50	О	0,8	О	1,0

Антиадгезионные свойства модифицированной вязкой ткани приведены в таблице 2.23.

Таблица 2.23 – Свойства вискозной ткани, модифицированной композицией на основе латекса ЛФМ-Н-У

Опыт №	$\Theta_{в}, ^\circ$	$\Theta_{м}, ^\circ$
1	138,0	123,5
2	133,0	118,5
3	135,0	120,5
4	131,0	116,0
5	128,5	114,5
6	125,0	111,0
7	132,0	118,0
8	131,5	117,0
9	128,0	114,0
10	136,0	122,0
11	128,0	114,0
12	130,0	115,0
13	127,0	112,0
14	137,0	122,0
15	131,0	117,0
16	130,0	116,0
17	128,0	114,5
18	129,0	115,0
19	129,5	115,5
20	131,0	117,0

\* - Ошибка опыта  $\Delta = \pm 1^\circ$

Расчет коэффициентов уравнения регрессии и анализ полученного уравнения проводился по описанному ранее алгоритму на ЭВМ (приложение Б). В результате обработки данных на ЭВМ (с учетом значимости коэффициентов) получены уравнения регрессии (таблица 2.24).

Таблица 2.24 - Адекватные уравнения регрессии

Критерии оптимизации	Уравнение регрессии
$\Theta_{в}$	$Y_1 = 129,88 + 2,47X_1 + 2,14X_3 + 1,94X_1X_2 + 0,86X_1X_3$
$\Theta_{м}$	$Y_2 = 115,92 + 2,26X_1 + 2,25X_3 + 1,875X_1X_2$

Оценка адекватности уравнений показала, что расчетный критерий Фишера в обоих случаях ( $F_1 = 1,82$  и  $F_2 = 1,73$ ) не превышает табличного значения ( $F_{табл.} = 5,05$ ). Следовательно, уравнения адекватны и найденные модели с вероятностью 95% описывают искомую зависимость.

Анализируя полученные уравнения, можно сделать вывод о том, что значения критериев оптимизации (краевой угол смачивания водой,  $Y_1$  и краевой угол

смачивания вазелиновым маслом,  $Y_2$ ) в большей и равной степени зависят от содержания фторсодержащего латекса ЛФМ-Н-У в композиции ( $X_1$ ) и расхода полимера-модификатора ( $X_3$ ). Положительный знак перед коэффициентами  $X_1$  и  $X_3$  в обоих уравнениях показывает, что увеличение данных факторов ( $X_1$  и  $X_3$ ) приводит к росту величины параметров оптимизации: краевых углов смачивания водой и вазелиновым маслом. Учитывая значимость коэффициента для эффекта парного взаимодействия ( $X_1X_2$ ), повышение уровня масло-, водоотталкивающих свойств зависит в меньшей степени от одновременного увеличения содержания латекса ЛФМ-Н-У в композиции и концентрации электролита  $BaCl_2$ , вводимого в состав композиции.

Графические изображения поверхностей отклика для  $Y_1$  и  $Y_2$  в трехмерном пространстве при условии, что  $X_2 = \text{const}$ , представлены соответственно на рисунках 2.20 и 2.21.

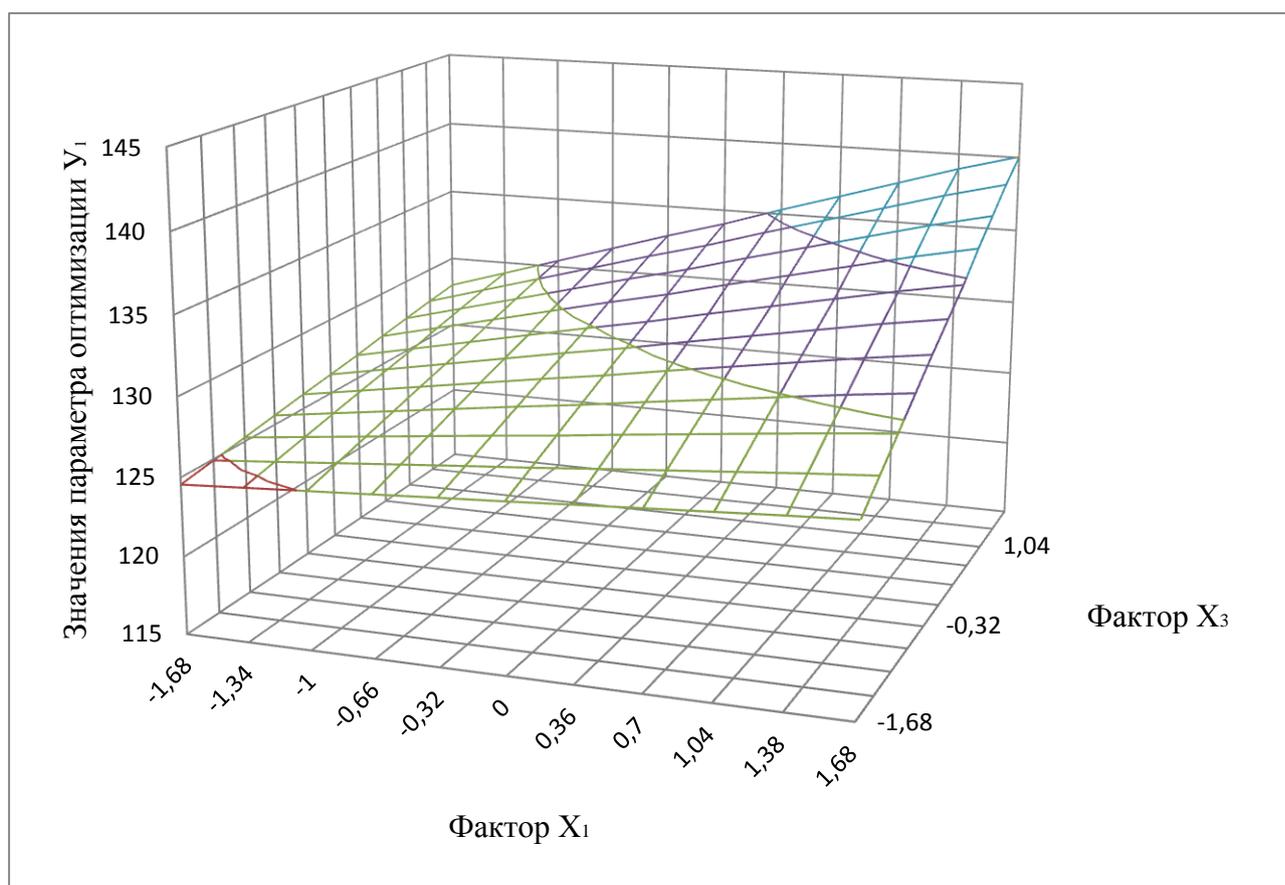


Рисунок 2.20 – Поверхность отклика в трехмерном пространстве для  $Y_1$

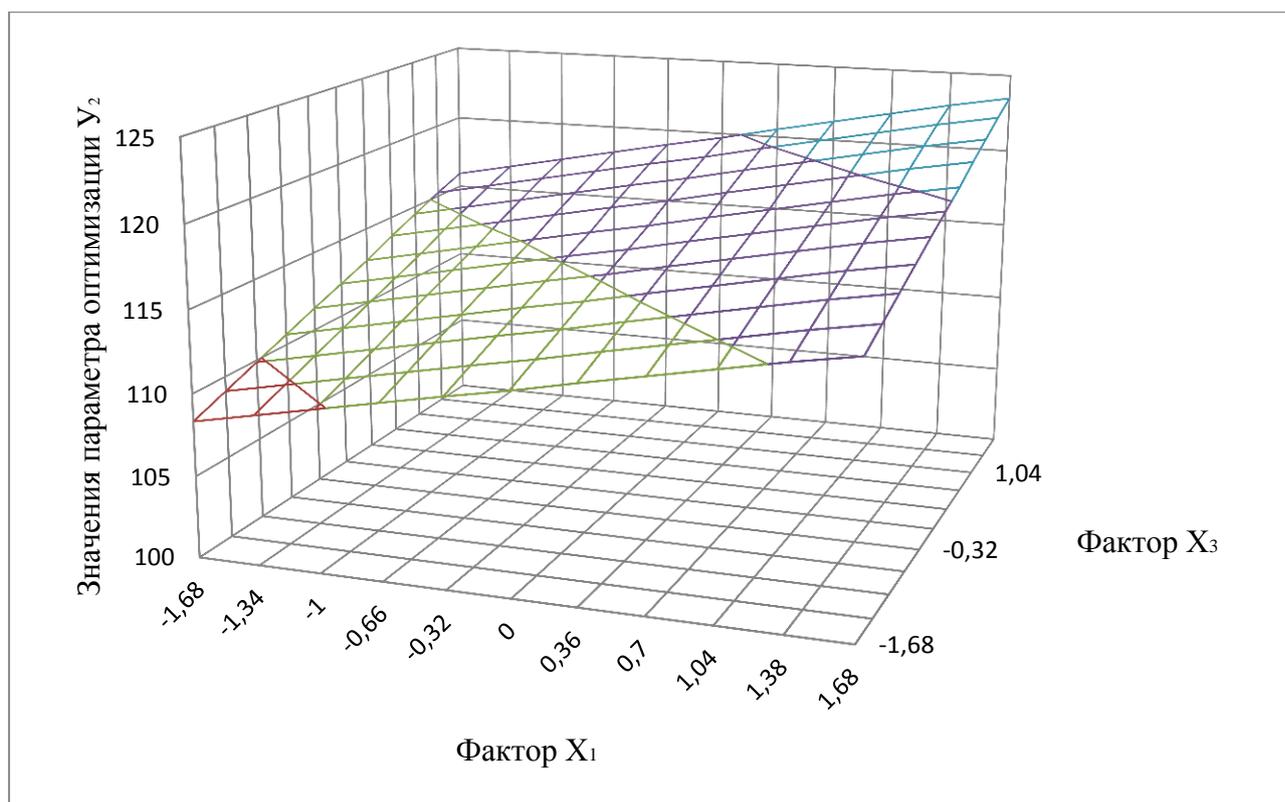


Рисунок 2.21 – Поверхность отклика в трехмерном пространстве для  $Y_2$

Анализируя полученные графические данные, на основе уравнений, описывающих взаимосвязь краевых углов смачивания с составом модифицирующей композиции и ее расходом, были выбраны оптимальные значения данных показателей: содержание латекса ЛФМ-Н-У в композиции составляет 40-50%, а общий расход полимера – 1%.

Таким образом, методом математического планирования эксперимента и проведения оптимизации процесса был подтвержден факт высокой эффективности модифицирующих композиций из смесей фторсодержащего латекса ЛФМ-Н-У с наноразмерным уровнем частиц и нефторированного крупнодисперсного латекса СКД-1С.

При использовании композиции ЛФМ-Н-У:СКД-1С, в которой содержание фторсодержащего ЛФМ-Н-У составляет 50%, при общем расходе полимера 1% удается достичь высоких значений краевого угла смачивания вазелиновым маслом ( $\approx 116^\circ$ ) и краевого угла смачивания водой ( $\approx 130^\circ$ ), отвечающему супергидрофобным свойствам. На основании полученных результатов были выбраны сле-

дующие оптимальные условия технологического процесса модифицирования волокнистых материалов с целью придания им высокого уровня антиадгезионных свойств:

1. Пропитка ткани 1%-ой композицией ЛФМ-Н-У:СКД-1С, содержащей 0,8 г/л  $\text{BaCl}_2$ , на плюсовке с последующим отжимом 100% (при изменении степени отжима концентрация полимеров пересчитывается);

2. Содержание в композиции латекса СКД-1С – 50%;

3. Сушка при 100°C в сушильной камере с принудительной циркуляцией воздуха в течение 10 мин;

4. Термообработка ткани при 150°C в течение 5 мин.

Разработанный технологический режим был проверен в опытно-экспериментальных условиях на опытно-лабораторном оборудовании в ЗАО «Энергоконтракт-Томилино» при модифицировании термостойкой ткани «Термол<sup>®</sup>», которая в своем составе содержит огнезащищенное вискозное волокно (приложение В). Для оценки эффективности и конкурентоспособности композиции на основе нанодисперсного латекса ЛФМ-Н-У была проведена обработка того же материала и препаратом импортного производства Oleophobic CP-C («Huntsman Textile Effects Germany GmbH») и исследованы физико-механические и масло-, водоотталкивающие свойства модифицированной ткани (таблица 2.25). В соответствии с проведенными работами был составлен акт о наработке и исследовании свойств опытно-экспериментальных образцов ткани «Термол<sup>®</sup>», модифицированной фторсодержащим препаратом на основе ЛФМ-Н-У (приложение Г).

Как видно из этих данных, ткань, обработанная композицией на основе латекса ЛФМ-Н-У, обладает такими же высокими масло-, водоотталкивающими свойствами, как и при использовании для этих целей импортного Oleophobic CP-C. Необходимо отметить, что модифицирование ткани «Термол<sup>®</sup>» фторсодержащими продуктами в обоих случаях приводило к увеличению ее прочностных показателей, таких как разрывная и раздирающая нагрузка.

Таблица 2.25 – Физико-механические, масло- и водоотталкивающие свойства модифицированной ткани «Термол®»

Наименование показателя	Результаты испытаний до модифицирования	Результаты испытаний после модифицирования препаратами на основе	
		ЛФМ-Н-У	Oleophobic CP-C
Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup>	219	220	220
Раздирающая нагрузка, Н, не менее			
- основа	978	1012	1005
- уток	919	960	954
Раздирающая нагрузка, Н, не менее			
- основа	81,9	97,3	96,6
- уток	63,4	74,5	73,8
Воздухопроницаемость, дм /м*с, не менее	60	59,6	60,0
Стойкость к истиранию по плоскости, цикл, не менее	6725	6845	6800
Огнестойкость, с, не более			
- остаточное горение	0	0	0
- остаточное тление	0	0	0
Маслоотталкивание исходное, балл, не менее			
- исходное	-	5	5,5
- после 5 стирок	-	5	5
- после 10 стирок	-	5	5
- после 25 стирок	-	4	4
- после 50 стирок	-	4	4
Водоотталкивание, усл.ед., не менее			
- исходное	-	100	100
- после 5 стирок	-	100	100
- после 10 стирок	-	100	100
- после 25 стирок	-	90	90
- после 50 стирок	-	90	90

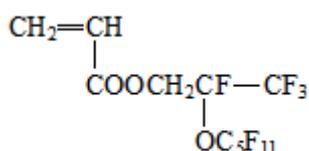
Полученные данные свидетельствуют о перспективности и целесообразности практического использования для получения волокнистых материалов с высокими и устойчивыми антиадгезионными свойствами композиционной системы на основе латекса ЛФМ-Н-У указанного выше состава.

### 3 Методический раздел

#### 3.1 Объекты исследования

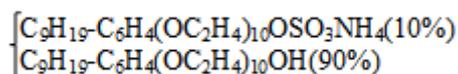
*Мономер:*

2-перфторпентокситетрафторпропилакрилат, опытный образец производства ЗАО НПО «ПиМ-Инвест» – плотность 1631 кг/м<sup>3</sup>, чистота продукта 99%, молекулярная масса 470, содержание фтора 60,6%.



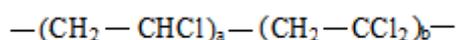
*Поверхностно-активное вещество:*

С-10 (частично сульфированные гидроксиэтилпроизводные нонилфенола с числом оксиэтильных групп 10) – ТУ 6-02-09-13-92:

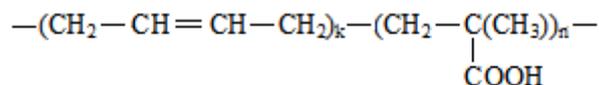


*Дисперсные системы:*

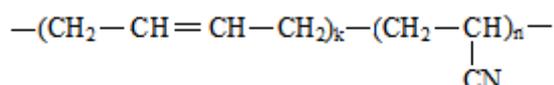
Латекс СВХ, основу которого составляет водная дисперсия сополимера винилхлорида и винилиденхлорида – ТУ 6-01-678-76:



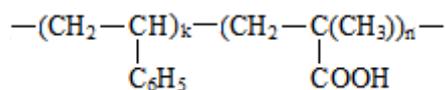
Латекс СКД-1С, основу которого составляет водная дисперсия сополимера бутадиена и метакриловой кислоты – ГОСТ 11604-79:



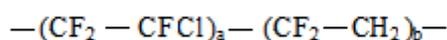
Латекс СКН, основу которого составляет водная дисперсия сополимера бутадиена с нитрилом акриловой кислоты – ТУ 229441-57-05766793-05:



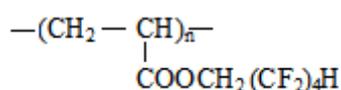
Латекс С-А, основу которого составляет водная дисперсия сополимера стирола и метакриловой кислоты - производство Финляндия:



Латекс СКФ-32, основу которого составляет водная дисперсия сополимера трифторхлорэтилена и винилиденфторида – ГОСТ 18376-79:



Латекс ЛФ-2 (опытно-промышленный образец ФГУП «РНИЦ Прикладная химия» (г. Пермь)), основу которого составляет поли-1,1,5-тригидроперфторамилакрилат:



*Волокнистые материалы:*

Вискозная текстильная нить (линейная плотность 16,6 текс) – ГОСТ 9706-95.

Вискозная ткань (поверхностная плотность 147 г/м<sup>2</sup>) – ГОСТ 10793-64.

Полиэфирная ткань (поверхностная плотность 130 г/м<sup>2</sup>) – ГОСТ 27504-87.

Термостойкая ткань «Термол<sup>®</sup>» поверхностной плотности 220 г/м<sup>2</sup> ТУ 8380-023-56615498-2013.

*Вспомогательные материалы*

Дистиллированная вода – ГОСТ 6709-72;

Ацетон (СН<sub>3</sub>СОСН<sub>3</sub>) – ГОСТ 2768-84;

Пероксодисульфат калия (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) – ГОСТ 4146-74;

Азот газообразный – ГОСТ 9293-74;

Хлорид бария (BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) – ГОСТ 4108-72;

Гептан – ГОСТ 25828-83;

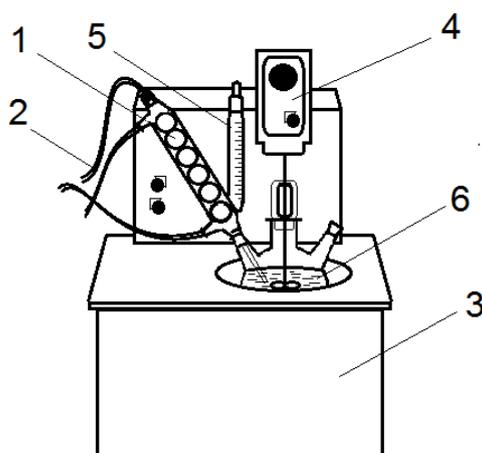
Вазелиновое масло, медицинское – ТУ 71-273-92;

Изопропанол – ГОСТ 9805-84.

## 3.2 Получение латексов и исследование их свойств

### 3.2.1 Получение латексов методом эмульсионной полимеризации

Установка для синтеза (рисунок 3.1) представляла собой термостат, помещенную в него трехгорлую колбу, снабженную электромеханической мешалкой, обратным холодильником, трубкой для подачи тока азота.



1 – обратный холодильник, 2 – капилляр для подведения азота, 3 – термостат, 4 – механическая мешалка, 5 – термометр, 6 – трехгорлая колба

Рисунок 3.1 – Схема лабораторной установки процесса эмульсионной полимеризации

Синтез начинали с загрузки в трехгорлую колбу рассчитанного количества дистиллированной воды, эмульгатора С-10 (в количестве 8% от массы мономера), мономера 2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата (в количестве 20-25% от общего объема смеси) и ацетона (в количестве 10% от массы мономера). Проводили перемешивание реакционной смеси при комнатной температуре (20°C) в течение 5 мин. Затем проводили ультразвуковую обработку эмульсии мономера на установке УЗУ-0,25 с выходной мощностью 270 Вт и рабочей частотой 18 кГц в течение различного времени. После этого продолжали перемешивание с помощью электромеханической мешалки в токе инертного газа – азота с одновременным повышением температуры термостата. Когда температура достигала 75°C, добавляли инициатор пероксодисульфат калия ( $K_2S_2O_8$ ) (2% от массы мономера), рас-

творенный в дистиллированной воде. После этого синтез проводили в течение 3 часов.

### **3.2.2 Изучение кинетики образования полимерной дисперсии весовым методом**

Для изучения кинетики образования полимерной дисперсии во время синтеза через каждые 5-20 минут с момента добавления в реакционную смесь инициатора отбирали пробы для определения сухого остатка [стр. 97].

Для каждого опыта определяли выход полимера (по отношению к процентному содержанию мономера в смеси) во времени и за выбранный промежуток времени рассчитывали скорость полимеризации  $V$  в моль/(л·с) по формуле [157]:

$$V = \frac{C_m \times B}{100 \times \tau \times 60}, \quad (3.1)$$

где  $C_m$  – исходная концентрация мономера, моль/л;

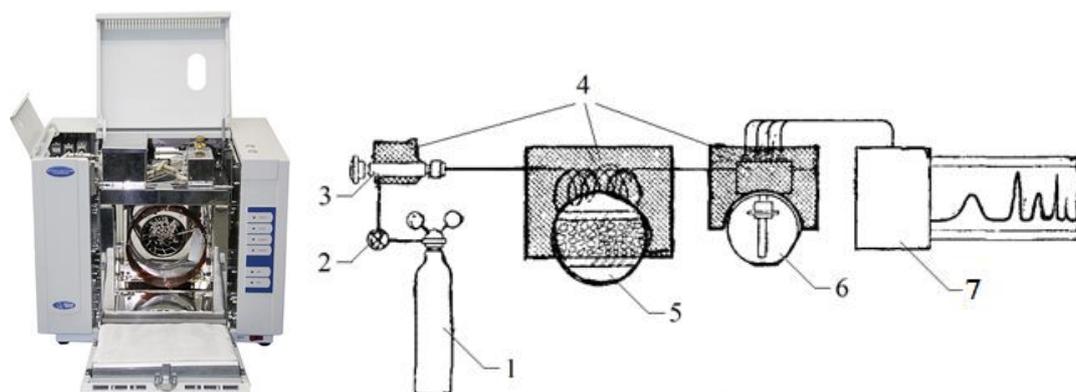
$B$  – конверсия мономера в момент времени  $\tau$ , %;

$\tau$  – продолжительность реакции, мин.

### **3.2.3 Изучение кинетики эмульсионной полимеризации методом газо-жидкостной хроматографии**

Начальную скорость полимеризации 2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата определяли с помощью метода газо-жидкостной хроматографии на приборе «Кристаллюкс-4000М» (рисунок 3.2) и программного обеспечения «NetChrom for Windows» [143].

Для проведения газо-жидкостной хроматографии с помощью программного обеспечения «NetChrom for Windows» задавался метод проведения анализа: время анализа 5 мин, температура колонки 170°C, температура детектора 190°C, температура испарителя 220°C, расход газа-носителя 15 мл/мин.



1 – баллон с газом-носителем, 2 – регулятор расхода, 3 – испаритель (место ввода пробы), 4 – термостаты, 5 – колонка, 6 – детектор, 7 – самописец

Рисунок 3.2 – Схема устройства газового хроматографа

Отбор пробы реакционной смеси проводили во время синтеза через каждые 5-20 минут с момента добавления в реакционную смесь инициатора. С помощью микрошприца MODIFIED MICROLITER™ Syringe 7000 Series анализируемую пробу (5 мкл) вводили в колонку испарителя. Компоненты разделяемой смеси перемещались по колонке с потоком инертного газа (газа-носителя). Разделяемая смесь распределялась между газом-носителем и нелетучим растворителем (неподвижной жидкой фазой), нанесенным на инертный твердый материал (твердый носитель) определенного зернения. Компоненты смеси в соответствии со своими коэффициентами распределения селективно удерживались неподвижной фазой, состоящей из полисорба-1 и полиметилсилоксановой жидкости (ПМС-100), взятой в количестве 2% от массы полисорба-1, до тех пор, пока не образовывались отдельные полосы (т. е. зоны) в газе-носителе. Эти полосы, соответствующие отдельным компонентам, выносились из колонки с потоком газа-носителя и регистрировались детектором в виде сигналов, зависящих от времени. Экспериментальные данные анализа регистрировались и сохранялись компьютером и с помощью программного обеспечения «NetChrom for Windows» выводились на дисплей в виде графика (рисунок 3.3), затем полученные результаты обрабатывались.

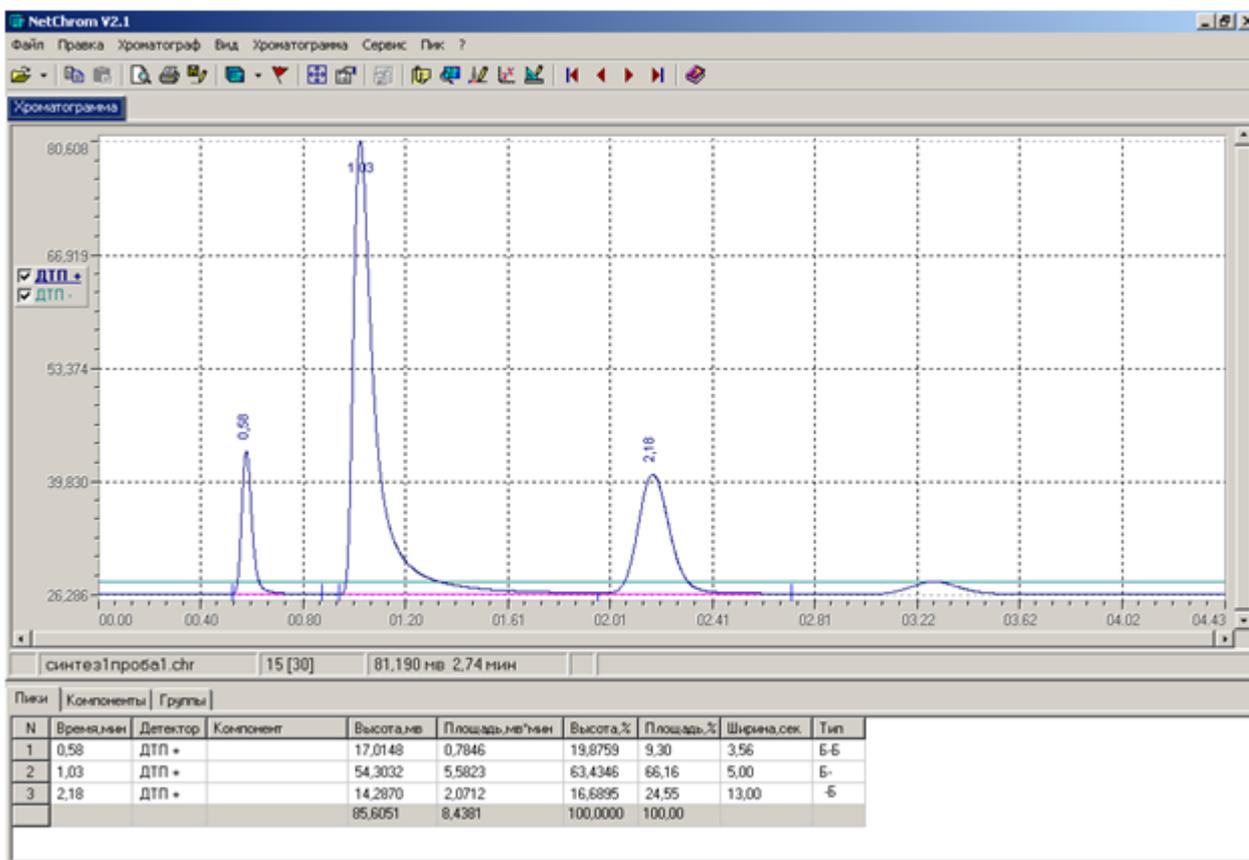
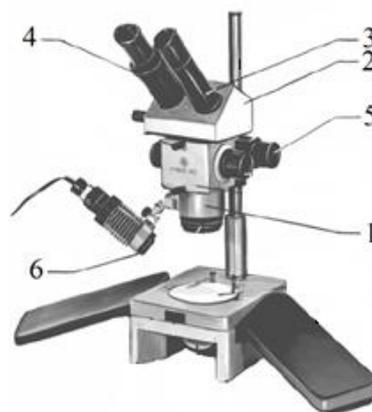


Рисунок 3.3 – Обработка хроматографической информации с помощью программного обеспечения «NetChrom for Windows»

### 3.2.4 Определение размера капель эмульсии с помощью стереоскопического микроскопа МБС-10

Изображение предмета в микроскопе формируется за счет последовательного прохождения лучей через головной объектив 1, систему тубусных линз и призмы Шмидта, находящихся в бинокулярной насадке 2 (рисунок 3.4) [158].

Для приближенной оценки линейных размеров или площадей участков объекта в одну из окулярных трубок 3 прибора вставляли окуляр 8х со шкалой. Механизмом диоптрийной наводки 4 окуляра добивались резкого видения шкалы или сетки (в зависимости от того, что установлено). Затем поворотом рукояток механизма фокусировки 5 добивались резкого изображения объекта.



1 – объектив  $f' = 90$  мм; 2 – бинокулярная насадка; 3 – окулярная трубка; 4 – кольцо диоптрийной наводки; 5 – рукоятка фокусировки; 6 – светофильтр

Рисунок 3.4 – Общий вид микроскопа

В переводной таблице 3.1 указано, какой величине объекта соответствует одно деление шкалы или сетки при всех увеличениях микроскопа.

Таблица 3.1 – Переводная таблица для определения размера исследуемого объекта

Увеличение на шкале рукояток	Одно деление шкалы 0,1 мм	Сторона квадрата 1 мм
	Соответствует величине на объекте	
0,6	0,17	1,70
1	0,10	1,00
2	0,05	0,50
4	0,025	0,25
7	0,014	0,14

Для определения приближенных размеров объекта (его линейные размеры или площадь) подсчитывали число делений шкалы, которое укладывалось в измеряемом участке объекта, и умножали его на число, указанное в переводной таблице, соответствующее тому увеличению микроскопа, при котором производили измерение.

### 3.2.5 Исследования формы и размера частиц латексов методом атомно-силовой микроскопии

Исследования формы и размера частиц латексов и дисперсий проводили методом атомно-силовой микроскопии с помощью микроскопа NTEGRA (NT-MDT, Россия) и кантилевера – NSG10 (NT-MDT) [144,145]. Атомно-силовой микроскоп - сканирующий зондовый микроскоп высокого разрешения, основанный на взаимодействии зонда (иглы) кантилевера с поверхностью исследуемого образца. В качестве подложки была использована слюда, так как она является атомарно-гладким материалом с шероховатостью 4-5 нм. Атомно-силовой микроскоп включает иглу, установленную на микромеханический кантилевер. В процессе сканирования исследуемой поверхности межатомные силы взаимодействия кончика иглы и поверхности образца вызывают смещение иглы и, соответственно, изгиб кантилевера. Схема устройства атомно-силового микроскопа представлена на рисунке 3.5.

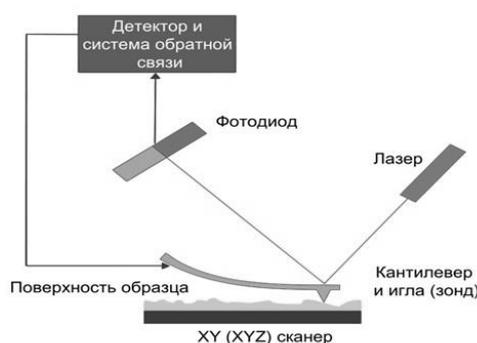


Рисунок 3.5 – Устройство и принцип действия атомно-силового микроскопа

Луч лазера направляется на кантилевер и отражается от него для измерения изгиба кантилевера. Отраженный лазерный луч детектируется позиционно-чувствительным (двухсекционным) фотоприемником. Выходной сигнал с двухсекционного фотоприемника подается на компьютер для выработки данных, отражающих рельеф поверхности образца с атомарным разрешением. Измерения проводились в полуконтактном режиме работы с использованием зондового датчика CSG01 (размер –  $3.4 \times 1.6 \times 0.3$  мм, радиус кончика иглы 10 нм, жесткость 0,03

Н/м). Предварительные исследования пленок, полученных из латексов 1% концентрации, показали, что на поверхности слюды образовалась сплошная пленка толщиной более 250 нм. Однако выделить фрагменты структуры, соответствующие латексным частицам, не представилось возможным. Поэтому в следующих опытах проводился подбор концентрации латекса, при которой можно было наблюдать эти частицы. Было установлено, что такой концентрацией является 0,01%. Высушивание пленок проводили на воздухе в течение 72 ч. Обработка полученных результатов осуществлялась при помощи программного модуля IMAGE ANALISIS (IA), который позволяет проводить статистическую обработку изображения (функция Statistic – Roughness analysis).

### 3.2.6 Определение сухого остатка латекса

Метод основан на высушивании навески дисперсии до постоянной массы. Сухой остаток включает полимер, а так же различные примеси в виде солей, образовавшихся при распаде инициатора и ПАВ.

Навеску латекса, взятую (с точностью 0,0001 г) на аналитических весах, помещали в бюкс и высушивали в сушильном шкафу при температуре  $100 \pm 5^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Сухой остаток в % рассчитывали по формуле:

$$\text{С. О.} = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_3 - m_2)} \times 100, \quad (3.2)$$

где  $m_1$  – масса бюкса с образцом после сушки;

$m_2$  – масса бюкса;

$m_3$  – масса бюкса с латексом.

### 3.2.7 Определение размеров частиц латексов

Определение размеров частиц латексов осуществляли методом светорассеяния на приборе UNICO 1201 (производитель UNITED PRODUCTS & INSTRUMENTS, США) и на приборе Zetasizer Nano (фирмы Malvern, Англия) [85].

Двухфазные коллоидные системы (золи, суспензии, эмульсии, латексы) рассеивают свет в основном вследствие наличия в них частиц (или капелек) дисперсной фазы, которые взвешены в дисперсионной среде. Это справедливо для очень разбавленных систем, когда расстояние между частицами достаточно велико и частицы могут рассматриваться как отдельные рассеивающие центры. Объектом исследования могут быть лишь «белые» золи, не поглощающие света. Интенсивность света, рассеянного разбавленной дисперсионной средой зависит от двух безразмерных параметров –  $A$  и  $Z$ . Параметр  $A$  характеризует отклонение свойств частицы от свойств среды. Параметр  $Z$  характеризует отношение радиуса частицы  $r$  к длине волны  $\lambda$ .

Для определения размеров частиц готовили 3-4 образца латекса с различными концентрациями, не сильно отличающимися друг от друга, разбавляя исходный латекс в 100-1000 раз. Измеряли оптическую плотность  $D$  с разными светофильтрами с помощью спектрофотометра UNICO 1201.

В основу измерения  $D$  на этом приборе положен принцип уравнивания интенсивностей двух световых пучков с помощью переменной щелевой диафрагмы. Прибор имеет набор светофильтров. Длины волн светофильтров указаны в паспорте прибора. Основываясь на этих данных, строили прямые зависимости  $\lg D = f(\lg \lambda)$  и находили  $A$  как тангенсы углов наклона прямых ( $\operatorname{tg} \alpha$ ). По значению  $A$  с помощью таблицы 3.2 в определяли соответствующее ему значение  $Z$ .

Таблица 3.2 – Зависимость  $Z$  от значений тангенсов углов наклона прямых

$A$	$Z$	$A$	$Z$	$A$	$Z$
3,812	2,0	3,121	4,5	2,457	7,0
3,686	2,5	3,060	5,0	2,379	7,5
3,573	3,0	2,807	5,5	2,329	8,0
3,436	3,5	2,659	6,0		
3,284	4,0	2,533	6,5		

Расчет радиуса частиц проводили по формуле:

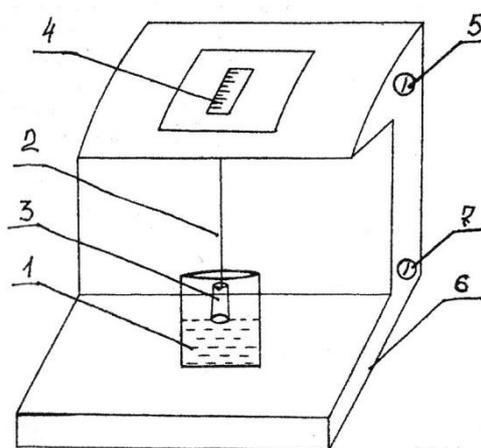
$$r = \frac{(Z \cdot \lambda_{\text{cp}})}{8\pi} = 22,05 \cdot Z, \quad (3.3)$$

где  $\lambda_{\text{cp}} = 554$  нм – среднее значение из длин волн света, использованных для определения оптической плотности латекса.

### 3.2.8 Определение поверхностного натяжения латекса

Поверхностное натяжение определяли методом отрыва платинового кольца от поверхности жидкости [85].

Работу проводили на приборе типа Дю-Нуи (рисунок 3.6).



1 – стаканчик; 2 – коромысло с крючком; 3 – платиновое кольцо; 4 – отсчетный лимб; 5,7 – ручной винт; 6 – подвижной столик

Рисунок 3.6 – Общий вид прибора для определения поверхностного натяжения

Основная часть прибора – упругая металлическая нить, натянутая горизонтально. К нити прикреплено коромысло с крючком (2), на которое подвешивается платиновое кольцо (3). Отрывающее усилие создается закручиванием упругой нити с помощью ручного винта (5). При вращении винта указатель, соединенный с закручиваемым концом нити, перемещается по лимбу (4).

Исследуемый раствор ( $10 \text{ см}^3$ ) наливали в стаканчик (1) (емкостью  $20 \text{ см}^3$ ). Стаканчик помещали на столик (6), снабженный винтом (7) для перемещения его в вертикальном направлении. Столик (6) поднимали до тех пор, пока платиновое кольцо (3) не коснется поверхности жидкости.

Перед началом работы указатель отсчета устанавливали на нулевое деление отсчетного лимба (4) с помощью ручного винта (5). Затем с помощью ручного винта (5) поднимали платиновое кольцо медленно и осторожно, особенно перед его отрывом. В момент отрыва кольца от поверхности жидкости отмечали положение указателя на лимбе (4), что соответствовало силе отрыва кольца. Повторные измерения проводили 5 раз и находили среднее значение. Расхождение между параллельными измерениями, не превышало 0,5 деления шкалы.

Для вычисления поверхностного натяжения исследуемого раствора, определяли цену деления лимба (постоянную прибора  $K$ ), используя стандартные жидкости с известными поверхностными натяжениями  $\sigma$ . Стандартными жидкостями служили этиленгликоль ( $\sigma_{\text{эг}} = 46,24$  мН/м) и дистиллированная вода ( $\sigma_{\text{дист.вода}} = 72,80$  мН/м). Постоянную прибора  $K$  рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{\sigma_{\text{с.ж}}}{F_{\text{с.ж}}}, \quad (3.4)$$

где  $\sigma_{\text{с.ж}}$  – поверхностное натяжение стандартной жидкости, мН/м;

$F_{\text{с.ж}}$  – сила отрыва кольца для стандартной жидкости, мН.

Расчет постоянной прибора  $K$  по этиленгликолю:

$$K = \frac{46,24}{551} = 0,084 \text{ м}^{-1}, \quad (3.5)$$

Расчет постоянной прибора  $K$  по дистиллированной воде:

$$K = \frac{72,8}{865,2} = 0,084 \text{ м}^{-1}, \quad (3.6)$$

Поверхностное натяжение исследуемой жидкости (мН/м) рассчитывали по формуле:

$$\sigma = F_{\text{ср}} \cdot K, \quad (3.7)$$

где  $F_{\text{ср}}$  – средняя сила отрыва кольца для исследуемой жидкости, мН;

$K$  – постоянная прибора.

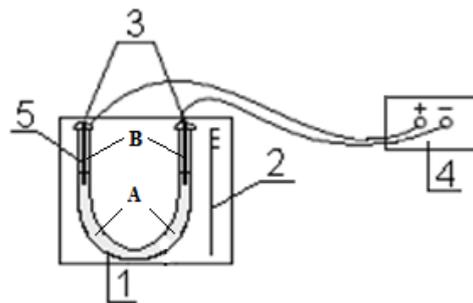
### 3.2.9 Определение дзета-потенциала латексных частиц

Дзета-потенциал ( $\zeta$ - потенциал) определяют методом макроэлектрофореза [141], основанным на наблюдении за скоростью передвижения под влиянием электрического поля границы между латексом и «боковой жидкостью».

Измерение скорости электрофореза проводили на приборе, представленном на рисунке 3.7.

U-образную трубку аккуратно заполняли исследуемым латексом через отверстия с помощью пипетки. Затем осторожно по каплям, для предотвращения размыва границ, добавляли боковую жидкость так, чтобы образовалась четкая граница раздела «латекс – боковая жидкость» и чтобы уровни боковой жидкости в коленах трубки находились на одной высоте. Далее в каждое колено помещали укрепленные в пробках платиновые электроды так, чтобы они находились в боковой жидкости.

Подключали электроды к источнику постоянного тока (УИП Б5–50), отмечая при этом полюса в обоих коленах U-образной трубки. Через 5 минут определяли расстояние, пройденное границей раздела «латекс – боковая жидкость» в обоих коленах.



1 – U-образная трубка; 2 – измерительная шкала; 3 – электроды; 4 – источник постоянного тока; 5 – боковая жидкость

Рисунок 3.7 – Прибор для определения дзета-потенциала

$\zeta$ - потенциал рассчитывали по уравнению Генри-Смолуховского:

$$\zeta = \frac{4\pi \cdot \eta \cdot U \cdot 300^2 \cdot 10^3}{\varepsilon \cdot H}, \quad (3.8)$$

где  $\eta$  – вязкость дисперсной среды, Па·с (для воды  $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$  Па·с);

$\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды, (для воды  $\varepsilon = 81$ );

$H$  – градиент потенциала, В/см.

$$H = \frac{U}{l}, \quad (3.9)$$

где  $l$  – расстояние между электродами, см ( $l = 13$  см);

$U$  – напряжения на электродах, В ( $U = 60$  В).

$$U' = \frac{h_{cp}}{\tau \cdot 60}, \quad (3.10)$$

где  $U'$  – скорость перемещения частиц латекса, мм/с;

$\tau$  – интервал времени, через которое определяют расстояние, пройденное границей раздела, с ( $\tau = 300$  с);

$h_{cp}$  – среднее расстояние, пройденное границей раздела «латекс – боковая жидкость», мм.

$$h_{cp} = \frac{h_1 + h_2}{2}, \quad (3.11)$$

где  $h_1$  – расстояние, пройденное границей раздела к отрицательно заряженному электроду, мм;

$h_2$  – расстояние, пройденное границей раздела к положительно заряженному электроду, мм.

Итоговое уравнение для расчета  $\zeta$ -потенциала (мВ) имеет вид:

$$\zeta = 12,8 \cdot h_{cp} \quad (3.12)$$

### 3.2.10 Определение порога быстрой коагуляции латексов

Определение порога быстрой коагуляции латексов осуществляли ускоренным методом, основанном на том, что светорассеяние коагуляционной системы через определенный промежуток времени после введения электролита в латекс зависит от концентрации коагулирующего электролита [142]. Для определения порога быстрой коагуляции этим методом в 0,1М раствор электролита ( $BaCl_2$ ),

определенной концентрации, вводили 1 мл латекса и через минуту определяли оптическую плотность системы на спектрофотометре UNICO 1201. По полученным данным строили зависимость в координатах  $D=f(C)$  (рисунок 3.8).

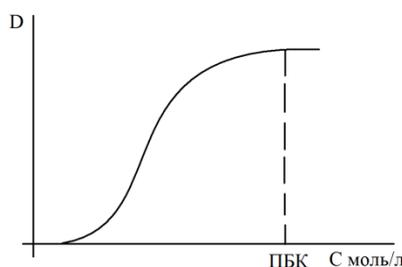


Рисунок 3.8 – Графическая зависимость оптической плотности от концентрации электролита

Порог быстрой коагуляции (ПБК) находили как значение концентрации электролита, при котором оптическая плотность системы остается постоянной.

### 3.2.11 Модифицирование волокнистых материалов латексами фторсодержащих полимеров

Волокно или ткань, освобожденные от замазливателя кипячением в дистиллированной воде в течение 5-10 минут и высушенные при  $60^{\circ}\text{C}$ , замачивали в течение 1-2 минут в водной дисперсии полимера-модификатора с заданной концентрацией. Дисперсию полимера-модификатора приготавливали из концентрированного латекса полимера путем его разбавления дистиллированной водой до нужной концентрации. Затем волокнистый материал отжимали на плюсовочных валах до привеса 100%, вновь взвешивали и высушивали при  $100^{\circ}\text{C}$  в течение 10-15 минут, после чего подвергали термообработке при  $150^{\circ}\text{C}$  в течение 5-6 минут и охлаждали [159].

Расчет количества модификатора на волокне в % проводили по формуле:

$$A = \frac{(m_1 - m) \times C}{m}, \quad (3.13)$$

где  $m_1$  – масса волокнистого материала после замачивания, г;

$m$  – масса исходного сухого волокнистого материала, г;

$C$  – концентрация полимера-модификатора в рабочей композиции, %.

В отдельных случаях дисперсию полимера-модификатора перед обработкой волокнистого материала подвергали воздействию ультразвуковых волн на установке типа УЗУ-025 с выходной мощностью 0,27 кВт и рабочей частотой 18,5 кГц.

### 3.2.12 Модифицирование волокнистых материалов в среде сверхкритического диоксида углерода

Очищенную от замасливателя ткань, предварительно взвешенную на аналитических весах, помещали в реакционную камеру (ячейку высокого давления) установки, разработанной в ФГБУН ИНЭОС РАН (рисунок 3.9) [42].

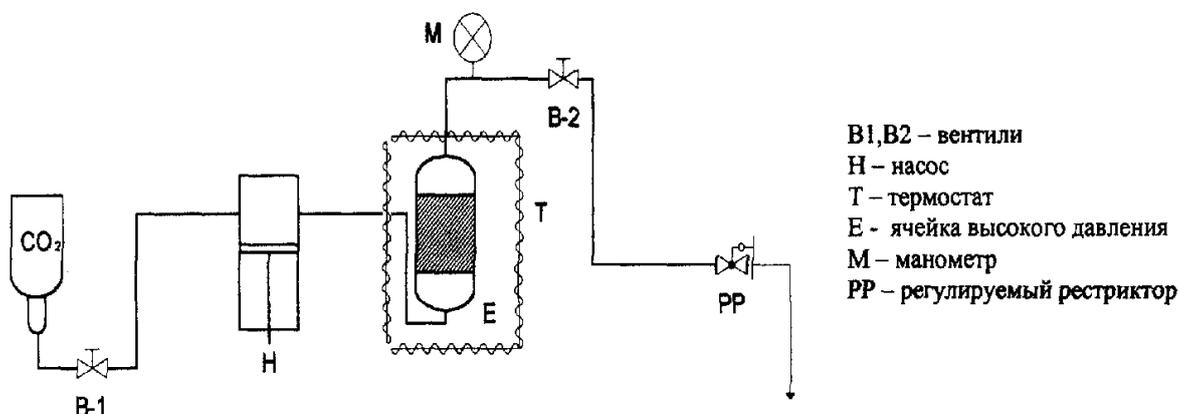


Рисунок 3.9 – Схема установки для гидро-, олеофобизации текстильного материала в среде сверхкритического диоксида углерода

Далее в реакционную камеру помещали навеску полимера фторалкилакрилата (коагулом латекса ЛФМ-Н) в количестве 1% от массы ткани. Герметично закрывали реакционную камеру и помещали её в водяную баню с температурой 85°C. Выдерживание образца проводили при различном давлении 20,35,70 МПа. Растворение с последующим осаждением проводили в течение 4 часов. После че-

го осуществляли декомпрессию контейнера. Экстракционный контейнер с образцом извлекали, выдерживали при атмосферном давлении в течение нескольких часов.

### 3.2.13 Определение краевого угла смачивания

Для определения краевого угла смачивания волокон использовали метод «сидячей» капли [131].

Образец ткани, нити или пленки длиной около 6-8 см закрепляли на рамке и с помощью микрошприца МШ-1 помещали на поверхность каплю жидкости (объемом 0,4 мкл), в качестве которой использовали воду или вазелиновое масло (рисунок 3.10).

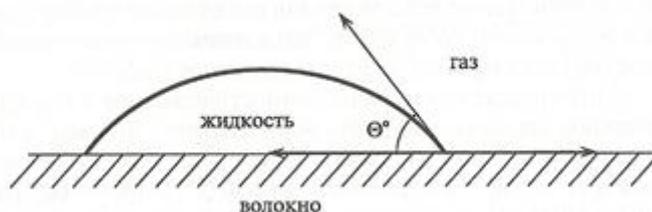


Рисунок 3.10 – Определение краевого угла смачивания

Образец, с помещенной на него каплей, проецировали на экран с помощью диапроектора марки «ДМ-4Т» при увеличении в 30 раз. Построение краевого угла, образованного границей образца и касательной в точке контакта с каплей жидкости, проводили на экране, расположенном на расстоянии 0,5–1 м от диапроектора. Измерение краевого угла осуществляли с помощью транспортира. Количество параллельных измерений составляло 10-15.

### 3.2.14 Определение маслоотталкивающих свойств модифицированных волокнистых материалов

Метод основан на нанесении капель неполярных органических жидкостей с различным поверхностным натяжением и наблюдении за их поведением [132]. В качестве таких жидкостей использовали гептано-масляную смесь с различным поверхностным натяжением.

На образец модифицированной ткани размером 6×6 см помещали 5-6 капель смеси вазелинового масла и n-гептана различного состава (таблица 3.3) и выдерживали их 3 мин, а затем определяли, какая из капель не смочила ткань и имеет округлую форму на ее поверхности. Смачиваемость текстильных материалов характеризовали условными единицами:

$$M_y = 50 + n, \quad (3.14)$$

где n – содержание гептана (%) в гептано-масляной смеси, капли которой не впитываются в текстильный материал и сохраняют круглую форму в течение указанного времени.

Таблица 3.3 – Состав смеси вазелинового масла и n-гептана для определения маслоотталкивающих свойств

$M_y$ , у.е.	Содержание вазелинового масла, %	Содержание гептана, %	Поверхностное натяжение, мН/м
50	100	0	31,5
60	90	10	29,3
70	80	20	27,5
80	70	30	26,3
90	60	40	24,9
100	50	50	23,8
110	40	60	22,8
120	30	70	21,9
130	20	80	21,2
140	10	90	20,5

### 3.2.15 Определение водоотталкивающих свойств модифицированных волокнистых материалов [133]

Водоотталкивающие свойства модифицированных волокнистых материалов оценивали по впитываемости каплей растворов изопропилового спирта. На образец материала помещали 5-6 каплей растворов изопропанол-вода различного состава (таблица 3.4) и выдерживали их в течение 2 минут. Водоотталкивающие свойства ( $B_y$ ) выражали в баллах, соответствующих раствору изопропилового спирта, капли которого не впитываются в модифицированную ткань в течение указанного времени.

Таблица 3.4 – Состав смеси изопропанол-вода для определения водоотталкивающих свойств

Изопропанол, %	100	50	30	20	10	5	2
Вода, %	0	50	70	80	90	95	98
Поверхностное натяжение, мН/м	-	21,7	23,0	23,3	24,9	26,4	37,8
Баллы	7	6	5	4	3	2	1

### 3.3 Математическая обработка результатов эксперимента

Для оценки точности получаемых результатов рассчитывали дисперсию воспроизводимости результатов опытов [148]. С этой целью проводили ряд серий параллельных опытов. В каждой серии определяли среднеарифметическое  $y_{срi}$  и для каждой серии рассчитывали дисперсию по формуле:

$$S_j^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_{ij} - y_{срi})^2, \quad (3.15)$$

где  $n$  – число опытов в серии.

Суммарную дисперсию определяли по формуле:

$$S^2 = \sum_{j=1}^m (S_j)^2, \quad (3.16)$$

где  $m$  – число серий.

Расчетное значение критерия Кохрена – по формуле:

$$G_p = \frac{S_{j\max}}{s} \quad (3.17)$$

Расчетное значение критерия Кохрена сравнивали с табличным значением критерия на 5% уровне значимости при степенях свободы:

$$f_1 = n-1 = 2 \text{ и } f_2 = m = 3 \text{ (} G_{\text{табл.}} = 0,87 \text{)}$$

Доверительный интервал для определяемой величины составляет:

$$\Delta y = \frac{S_j \cdot t}{f}, \quad (3.18)$$

где  $t$  – критерий Стьюдента (для 5% уровня значимости и  $f = n-1$ ).

Результаты математической обработки приведены в таблицах 3.5 и 3.6.

Таблица 3.5 – Математическая обработка результатов определения радиуса частиц латексов ЛФМ-Н, полученного с УЗ воздействием, методом динамического светорассеяния

n	$y_i$	$S_i^2$	$S_i$	$\Delta y$	$y \pm \Delta y$
10	49	15,8	3,98	1	49 $\pm$ 1

Таблица 3.6 – Математическая обработка результатов определения краевого угла смачивания водой вязкой ткани, модифицированной композицией ЛФМ-Н-У:СКД-1С при соотношении 50:50% масс.

n	$y_i$	$S_i^2$	$S_i$	$\Delta y$	$y \pm \Delta y$
10	100	63,4	7,96	2	100 $\pm$ 2

## Выводы

1. Впервые получены нанодисперсии поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата (латекс ЛФМ-Н-У) с размером (радиусом) частиц 44 нм с использованием метода миниэмульсионной полимеризации при ультразвуковом диспергировании эмульсии мономера.

2. Установлено, что применение ультразвука на стадии эмульгирования мономера приводит к существенному повышению (в 7 раз) скорости полимеризации 2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата, при этом полимеризация проходит с образованием устойчивой дисперсной системы при 100% конверсии мономера.

3. Установлено, что применение ультразвука на стадии эмульгирования мономера позволяет получать нанодисперсные латексы на основе поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата с пониженным в 1,5-2,0 раза содержанием ПАВ.

4. Методом математического планирования эксперимента установлены оптимальные условия модифицирования вязкозных материалов нанодисперсиями поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата. Использование латекса ЛФМ-Н-У с наноразмерными частицами обеспечивает достижение высокой олеофобности и эффекта супергидрофобности при снижении расхода полимера-модификатора на 40%, а температуры термофиксации – на 25°C.

5. Показана возможность использования нового экологически чистого способа придания волокнистым материалам антиадгезионных свойств путём нанесения на волокнистый материал поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата в среде сверхкритического диоксида углерода.

6. Предложен эффективный способ формирования дисперсных систем с частицами композиционной структуры смешением латексов на основе поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата с наноразмерными частицами (ЛФМ-Н-У) и сополимера бутадиена и метакриловой кислоты (СКД-1С).

7. Показана эффективность использования композиций на основе нанодисперсного латекса ЛФМ-Н-У, полученного методом миниэмульсионной полимери-

зации, с синтетическим латексом СКД-1С для модифицирования волокнистых материалов. Установлено, что достижение высокого уровня антиадгезионных свойств модифицированного материала возможно при снижении содержания фторсодержащего препарата в композиции с СКД-1С до 50%.

8. С использованием метода математического планирования эксперимента разработан оптимальный технологический режим модифицирования волокнистых материалов композицией на основе латексов ЛФМ-Н-У с СКД-1С, проверенный в опытно-производственных условиях.

9. Выпущена опытно-лабораторная партия термостойкой ткани «Термол<sup>®</sup>», модифицированной композицией на основе латексов ЛФМ-Н-У с СКД-1С. Высокий уровень масло-, водоотталкивающих свойств полученного материала позволяет использовать его в качестве основной ткани верха или защитных накладок при производстве спецодежды работников, контактирующих с маслами, нефтью и нефтепродуктами.

**Список сокращений**

- АСМ – атомно-силовая микроскопия
- ОВС – окислительно-восстановительная система
- ПАВ – поверхностно-активное вещество
- ПБК – порог быстрой коагуляции
- ПВДФ – поливинилиденфторид
- ПМС – полиметилсилоксан
- ПМЧ – полимерно-мономерная частица
- ПСт – полистирол
- ПФАА – полифторалкилакрилат
- ПТФЭ – политетрафторэтилен
- ПФГА – 1,1-дигидроперфторгептилакрилат
- ПФП – 2-перфторпентокситетрафторпропилакрилат
- ПФСК – 8-перфторундекан-3-он-2-сульфонилфторид
- с.к.СО<sub>2</sub> – сверхкритический диоксид углерода
- УЗ – ультразвук
- ЭКП – электрокинетический потенциал

**Библиографический список**

1. Kellie G. Vliesstoffe fur technische Textilien: Aktuelle Situation und zukunfftige Trends / G. Kellie // Technische Textilien.- 2013.- №3.- P. 81-163.
2. Слеткина Л.С. Придание текстильным материалам гидрофобности и олеофобности / Л.С. Слеткина, Ю.Я. Ануфриева // ЖВХО им. Д.И. Менделеева.- 1976.- Т. 21, №1.- С. 82-89.
3. Питтман А. Фторполимеры / под ред. И.Л. Кнунянца, В.А. Пономаренко.- М.: Мир, 1975.- 363 с.
4. Бойнович Л.Б. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение / Л.Б. Бойнович, А.М. Емельяненко // Усп. хим.- 2008.- №77.- С. 468.
5. Wenzel R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water / R.N. Wenzel // Ind. Eng. Chem.- 1936.- № 28.- P. 988-994.
6. Cassie A. B. D. Large contact angles of plant and animal surfaces / A. B. D. Cassie, S. Baxter // Nature.- 1945.- № 21-22.- P. 155.
7. Волков В.А. Коллоидная химия / В.А. Волков.- М.: МГТУ, 2001.- 640 с.
8. Quere D. Wetting and roughness / D. Quere // Annu. Rev. Mater. Res.- 2008.- № 38.- P. 71-99.
9. Музафаров А.М. Создание покрытий для придания супергидрофобных свойств поверхности силиконовых резин / А.М. Музафаров, А.М. Мышковский, Л.Б. Бойнович, А.М. Емельяненко, А.С. Пашинин, А.Ю. Цивадзе, Д.И. Ярова // РН.- 2008.- №3.- С. 100-105.
10. Агеев А.А. Поверхностные явления и дисперсные системы в производстве текстильных материалов и химических волокон.1 часть / А.А. Агеев, В.А. Волков.- М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2004.- 464 с.
11. Пугачевич П.П. Поверхностные явления в полимерах / П.П. Пугачевич, Э.М. Бегляров, И.А. Лавыгин.- М.: Химия, 1982.- 200 с.
12. Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / под ред. Т.И. Почкаевой.- М.: БИНОМ. Лаборатория знаний,

- 2010.- 528 с.
13. Слеткина Л.С. Современные методы получения гидро- и олеофобных текстильных материалов / С.Е. Козлова, Ю.Я. Севастьянова // ЖВХО им. Д.И. Менделеева.- 1981.- Т. 26, №4.- С. 55-59.
  14. Пат. 2903989 Франция, МПК<sup>8</sup> С 08 F 259/08 (2006.01), С 08 F 2/46, А 01 P 1/00. Фторполимеры с антибактериальной активностью / А. Bonnet, M. Werth, P. Sebire, J.J. Flat, J.L. Pradel.- № 0653025; заявл. 19.07.2006; опубл. 25.01.2008.- РЖХ 08.19-19 С. 351П.
  15. Мельникова Б.Н. Современные способы заключительной отделки тканей из целлюлозных волокон / Б.Н. Мельникова, Т.Д. Захарова.- М: Легкая индустрия, 1975.- 201 с.
  16. Бузник В.М. Фторполимеры: состояние отечественной химии фторполимеров, перспективы развития / В.М. Бузник // Рос. хим. журн.- 2008.- Т. LII, № 3.- С. 7-13.
  17. Пат. 7026416 США, МПК С 08 F 136/16 (2006.01) Фторполимер / Y. Kawaguchi, S. Okada, Y. Takebe, O. Yokokoji, I. Kaneko.- № 11/124133; Заявл. 09.05.2005. Опубл. 11.04.2006, НПК 526/252.- РЖХ 08.24-19 С. 265 П.
  18. Пророкова Н.П. Использование фторполимеров для получения текстильных материалов с улучшенными потребительскими характеристиками / Н.П. Пророкова, В.М. Бузник // Дизайн. Материалы. Технология.- 2009.- №4.- С. 95-99.
  19. Кирюхин Д.П. Радиационно-химический синтез теломеров тетрафторэтилена и их использование для создания тонких защитных фторполимерных покрытий / Д.П. Кирюхин, И.П. Ким // Журн. Рос. хим. о-ва им. Менделеева.- 2008.- Т. LII, №3.- С. 66-72.
  20. Кричевский Г.Е. Нано-, био-, химические технологии в производстве нового поколения волокон, текстиля и одежды. Издание первое / Г.Е. Кричевский.- М., 2011.- 528 с.
  21. Пророкова Н.П. Поверхностные свойства полипропиленовых волокнистых

- материалов, модифицированных ультрадисперсным политетрафторэтиленом / Н.П. Пророкова, С.Ю. Вавилова, Т.Ю. Кумеева, В.М. Бузник // Физикохимия поверхности и защита материалов.- 2013.- Т.49, №1.- С. 104-110.
22. Пат. 1683813 ЕПВ, МПК С 08 F 2/00 (2006.01). Способ получения водоабсорбирующих сополимеров тетрафторэтилена и перфторалкилвинилового простого эфира / S. Masazumi, O. Sumio, D. Yorimichi, K. Shuji, K. Yoshihiro, I. Motohiro.- №06000939.6; Заявл. 17.01.2006; Оpubл. 26.07.2006.- РЖХ 08.17-19 С. 408 П.
23. Пат. 7273645 США, МПК В 32 В 1/08 (2006.01). Фторсодержащий сополимер / F. Atsushi, S. Naoko, N. Eiichi.- №10756312; Заявл. 14.01.2004; Оpubл. 25.09.2007; Приор. 22.02.2002, № 2002-046424 (Япония); НПК 428/36.9.- РЖХ 08.19-19С. 386 П.
24. Xiao H. Экспериментальные исследования абсорбции воды и реологических свойств смесей политетрафторэтилен/полиамид 6 и политетрафторэтилен /полиамид / H. Xiao, W. Luo, G. Wu, R. Zhao // Polym. Mater. Set. Technol. Eng.- 2007.- №2.- С. 179-182, 186.- РЖХ 08.22-19 С. 214.
25. Веденеева И.В. Влияние состава композиций на основе латекса полифторалкилакрилата на смачиваемость модифицированных волокнистых материалов / И.В. Веденеева, Л.В. Редина // Тез. докл. Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» (Фагран-2004).- Воронеж: ВорГУ.- 2004.- Т. 2, С. 546-548.
26. Чапурина М.А. Синтез и использование для модифицирования химических волокон новых фторсодержащих полимеров: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 05.17.06 / Чапурина Маргарита Александровна.- М., 2007.- 15 с.
27. Плотникова Е.В. Исследование процесса модифицирования волокнистых материалов латексами фторсодержащих сополимеров с композиционной структурой частиц: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 05.17.15 / Плотникова Елена Валерьевна.- М., 2000.- 16 с.

28. Веретенникова В.В. Акриловые дисперсии для строительных покрытий производства концерна БАСФ / В.В. Веретенникова // Лакокрасочные материалы и их применение.- 2008.- № 12.- С. 27.
29. Слеткина Л.С. Сравнительная эффективность использования фторсодержащих полимеров - модификаторов для снижения смачиваемости вискозных волокон / Л.С. Слеткина, Л.В. Редина, Н.В. Колоколкина, Г.Н. Савосина, И.В. Веденева // Хим. волокна.- 2004.- № 6.- С. 31-33.
30. Чапурина М.А. Новые фторсодержащие полимеры для модифицирования свойств поверхности химических волокон / М.А. Чапурина, Л.С. Гальбрайх, Л.В. Редина, Л.С. Слеткина, С.М. Игумнов, Е.Ю. Максарева, К.Е. Наренян // Хим. волокна.- 2005.- № 2.- С. 3-5.
31. Редина Л.В. Получение латекса сополимера 1-1-дигидроперфторгептил-акрилата и N,N-диметиламиноэтилакрилата и его использование для придания волокнистым материалам маслоотталкивающих свойств / Л.В. Редина, Ф.А. Байбиков, Л.С. Слеткина, Н.В. Колоколкина // Межвузовский сборник научных трудов.- 2001.- С. 80-85.
32. Веденева И.В. Новые дисперсии на основе фторсодержащих полимеров для поверхностного модифицирования целлюлозных волокон: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Веденева Ирина Владимировна.- М., 2007.- 17 с.
33. Логинов Б.А. Российские фторполимеры: история, технологии, перспективы / Б.А. Логинов, А.Л. Виллемсон, В.М. Бузник.- М., 2013.- 320 с.
34. Sato N. Синтез и свойства фторсодержащих полиарилэфироксадиазолов / N. Sato, T. Ken, S. Natsuko, M. Shunsuke, Y. Shinichi, K. Kunio, N. Ai // J. Polym. Sci. A.- 2007.- № 14.- С. 2855-2866.- РЖХ 08.16-19 С. 354.
35. Qiu F.X. Синтез, термические и оптические свойства фторсодержащих полиимидов на основе 1,3-бис(4-аминофенокси) бензола, 4,4'-(гексафторизопропилиден)дифталевого ангидрида с диспергированным красителем / F.X. Qiu, D.Y. Yang, G.R. Cao, J. Jiang, P. Li // Chin. J. Appl. Chem.- 2007.- № 10.-

С. 1128-1131.- РЖХ 08.17-19 С. 326.

36. Перепелкин К.Е. Принципы и методы модифицирования волокон и волокнистых материалов / К.Е. Перепелкин // Хим. Волокна.- 2005. - № 2.- С. 37-51.
37. Харитонов А.П. Прямое фторирование полимерных изделий – от фундаментальных исследований к практическому использованию / А.П. Харитонов // Журн. Рос. хим. о-ва им. Менделеева.- 2008.- Т. LII, №3.- С. 106-111.
38. Kendall J.L. Nitroxide-mediated precipitation polymerization in supercritical carbon dioxide: Effects of monomer loading and pressure / J.L. Kendall, D.A. Canelas, J.L. Young, J.M. De Simone // Chem. Rev.- 1999.- v. 99.- P. 543-563.
39. Никитин Н.Н. Новые подходы к получению фторполимерных материалов / Н.Н. Никитин, М.О. Галлямов, Э.Е. Саид-Галиев, А.Р. Хохлов, В.М. Бузник // Рос. хим. журн.- 2008.- Т. LII, №3. - С. 56-65.
40. Mertdogan A.C. Cosolvency effect of SF<sub>6</sub> on the solubility of poly(tetrafluoroethylene-co-19 mol % hexafluoropropylene) in supercritical CO<sub>2</sub> and CHF<sub>3</sub> / A.C. Mertdogan, M.A. McHugh, M.H. Tuminello // J. Appl. Polym. Sci.- 1999.- v.74.- № 8.- P. 2039-2041.
41. Галлямов М.О. Формирование ультрагидрофобных поверхностей осаждением покрытий из сверхкритического диоксида углерода / М.О. Галлямов, Л.Н. Никитин, А.Ю. Николаев, А.Н. Образцов, В.М. Бузник, А.Р. Хохлов // Коллоидный журнал.- 2007.- Т. 69, №4.- С. 448-462.
42. Никитин Л.Н. Сверхкритический диоксид углерода как активная среда для химических процессов с участием фторполимеров / Л.Н. Никитин, Н.О. Галлямов // Журн. Рос. хим. о-ва им. Менделеева.- 2008.- Т. LII, № 3.- С. 56-65.
43. Никитин А.Н. Сверхкритичный диоксид углерода – перспективный растворитель для процессов гидрофобизации текстильной химии / А.Н. Никитин, Т.О. Кумеева, Т.П. Пророкова // Тез. докл. научной конференции «Достижения текстильной химии в производстве». - Иваново: 2008.- С. 117.- РЖХ

02.10-19Ф. 145.

44. Пророкова Н.П. Перспективы использования фторполимерных наноматериалов для придания специальных потребительских свойств синтетическим волокнам / Н.П. Пророкова, В.М. Бузник // Сборник докладов научно-технологических секций. Международный форум по нанотехнологиям.- 2008.- Т.1, С. 507-509.
45. Евсюков Н.В. Фторсодержащие силоксановые препараты перспективные гидрофобизаторы текстильных материалов / Н.В. Евсюков, Л.М. Полухина, А.М. Мышковский, А.М. Музафаров, О.А. Серенко // Швейная промышленность.- 2008.- № 3.- С. 33-34.
46. Евсюкова Н.В. Обработка кожевенно-мехового полуфабриката фторсодержащим силаном в среде сверхкритического диоксида углерода / Н.В. Евсюкова, А.М. Мышковский, Л.М. Полухина, О.А. Серенко, Л.Н. Никитин, А.М. Музафаров // Хим. волокна.- 2009.- № 1.- С. 39-44.
47. Пат. 7097785 США, МПК<sup>7</sup> D 06 M 15/00. Fluoropolymer - aminoterminated polidiorganosiloxane compositions for textile treatments / F. Vazquezn.- №11/080588; Заявл. 15.0305; Оpubл. 29.08.06.- РЖХ 07.12-19Ф.105П.
48. Аксенова И.В. Поверхностная модификация полимерных волокон методом формирования наноразмерных слоев фторсодержащим ПАВ ПФСК-8 / И.В. Аксенова, О.В. Баранов, В.А. Волков, А.Ф. Елеев, С.С. Хохлов, Е.Л. Щукина // Сборник тез. 9 Всероссийской конференции «Химия фтора». – М.: ИНЭОС, 2012.- С. 63.
49. Волков В.А. Нанотехнология молекулярного наслаивания при антиадгезионной модификации волокон тканей / В.А. Волков, Е.Л. Щукина, А. Амарлуи, А.А. Агеев, К.К. Куклева, А.Ф. Елеев // Хим. волокна.- 2008.- № 2.- С. 34-40.
50. Волков В.А. Модификация волокон текстильных материалов нанослоями фторсодержащих интерполимерных комплексов / В.А. Волков // Хим. волокна.- 2009.- № 6.- С. 12-16.

51. Коннова Н.Ф. Модификация волокнообразующих полимеров и волокон: консп. лек. / Н.Ф. Коннова, Н.Н. Баева.- М., 2009.- С. 28-40.
52. Пророкова Н. П. Перспективы направления модификации синтетических волокнистых материалов иммобилизацией ультра- и наночастиц фторполимеров / Н.П. Пророкова, В.М. Бузник, Д.П. Кирюхин, Т.Ю. Кумеева, С.Ю. Вавилова // Дизайн. Материалы.Технология.- 2009.- № 4.- С. 95-99.
53. Гальбрайх Л.С. Модифицированные волокнистые и пленочные материалы / Л.С. Гальбрайх // Хим. Волокна.- 2005.- № 5.- С. 21-26.
54. Слеткина Л.С. Влияние некоторых коллоидно-химических свойств латексов фторсодержащих сополимеров на кислотоотталкивающие свойства модифицированных текстильных материалов / Л.С. Слеткина // Межвузовский сборник научных трудов.- 1990.- С. 129-132.
55. Пат. 7056846 США, МПК<sup>7</sup> D 32, В 29/02. Композиции на основе фторхимических соединений для придания отталкивающих свойств / J.C. Clark, В.В. Malcolm, Р.Ј. Chetan, Z. Qiu.- №10/004847; Заявл. 04.12.2001; Оpubл. 06.06.2006; НПК 442/94.- РЖХ 07.13-19Ф.109П.
56. Пат. 7094829 США, МПК<sup>7</sup> С 08, К 3/00. ЗМ Композиция, содержащая фторированные полимеры, и обработка волокнистых материалов этой композицией / F.A. Audenaert, R.J. Dams, R.S. Buckanin.- №10/444878; Заявл. 23.05.2003; Оpubл. 22.08.2006; НПК 524/544.- РЖХ 07.12-19Ф.106П.
57. Давыдова Г.А. Разработка новых биоматериалов типа "искусственная кожа" на основе фторполимерного латекса, модифицированного полисахаридами: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 03.00.02 / Давыдова Галина Анатольевна.- Пушкино, 2005.- 25 с.
58. Борщев А.П. Ни шанса влаге, маслу, грязи [Электронный ресурс] / А.П. Борщев, В. Хорст // Рынок легкой промышленности.- 2001.- №11.- Режим доступа: <http://www.rustm.net/catalog/article/884.html>.- 05.09.2012
59. Жукова Е.А. Системы фасадной отделки / Е.А. Жукова, А.В. Чугунков, В.Л. Рудницкая // Наука. Строительство. Образование.- 2011.- № 1.- С. 15-

- 17.
60. Макарова С.А. Полимерные микросферы в качестве твердых стабилизаторов эмульсионных систем: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Макарова Светлана Альбертовна.- М., 2009.- 23 с.
61. Елисеева В.И. Полимерные дисперсии / В.И. Елисеева.- М.: Химия, 1980.- 296 с.
62. Елисеева В.И. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности / В.И. Елисеева, С.С. Иванчев, С.И. Кучанов, А.И. Лебедев.- М.: Химия, 1976.- 240 с.
63. Громов В.Ф. Влияние растворителей на скорости реакций роста и обрыва цепей при радикальной полимеризации / В.Ф. Громов, П.М. Хомиковский // Усп. хим.- 1979.- С. 1943-1966.
64. Хомиковский П.М. О механизме эмульсионной полимеризации винилцианида и метилметакрилата в воде и в растворах мыл / П.М. Хомиковский // Докл. АН СССР.- 1948.- Т. 60, № 4.- С. 615-618.
65. Грицкова И.А. О топохимии эмульсионной полимеризации / И.А. Грицкова, Л.И. Седакова, Д.С. Мурадян, А.Н. Праведников // Докл. АН СССР.- 1978.- Т. 238, № 3.- С. 607-610.
66. Gardon J.L. Emulsion polymerization. II. Review of experimental data in the context of the revised Smith–Ewart theory / J.L. Gardon // J. Polym. Sci.- 1968.- P. 643–664.
67. Shneider H.I. Zur Teilchenen Bildung Beider Emulsionpolymerization. Eine Literaturanalyse / H.I. Shneider // Acta polym.- 1981.- Bd. 32, heft 11, S. 667-680.
68. Грицкова И.А. Получение полибутадиен-стиральных латексов с положительным зарядом частиц / И.А. Грицкова, А.В. Коробовцев, А.И. Каданцева, Т.Г. Мурзабекова // Материалы Всероссийской научно-технической конференции "Наука и образование -2002".- Мурманск: МГТУ, 2002.- С. 546.
69. Грицкова И.А. Влияние соотношения компонентов окислительно-

восстановительной системы на свойства полиакриловых суспензий с положительным зарядом частиц / И.А. Грицкова, А.И. Каданцева, М.А. Пателина // Материалы Всероссийской научно-технической конференции "Наука и образование -2002". - Мурманск: МГТУ, 2002.- С. 547.

70. Таубман А.Б. Структурно-механические свойства слоев эмульгатора и механизм стабилизации концентрированных эмульсий / А.Б. Таубман, С.А. Никитина // Коллоидный журнал.- 1962.- Т. 24, № 5.- С. 633-635.
71. Грицкова П. А. Топохимия и массоперенос при эмульсионной полимеризации / П.А. Грицкова, Л.И. Седакова, Д.С. Мурадян, Б.М. Синекаев, А.В. Павлов, А.Н. Праведников // Докл. АН СССР.- 1978.- Т. 243, № 2.- С. 403-410.
72. Симакова Г.А. Микроэмульгирование в процессе эмульсионной полимеризации / Г.А. Симакова, В.А. Каминский, И.А. Грицкова, А.Н. Праведников // Докл. АН СССР.- 1984.- Т. 276, № 1.- С. 151-153.
73. Шеверева Н.М. Коллоидно-химические свойства синтетических латексов, полученных с использованием непредельных ПАВ: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.11 / Шеверева Наталья Михайловна.- М., 1991.- 16 с.
74. Вережников В.Н. Коллоидно-химические свойства водных растворов бинарных смесей поверхностно-активных веществ эмульгаторов и стабилизаторов латексов: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.11 / Вережников Виктор Николаевич.- М., 1993.- 386 с.
75. Петухова А.В. Синтез диен-стирольных латексов в присутствии смесей ПАВ: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Петухова Алла Валерьевна.- М., 2003.- 22 с.
76. Грицкова И.А. Полимеризация стирола в присутствии кремнийорганического ПАВ / И.А. Грицкова, И.Г. Крашенинникова, А.М. Евтушенко // Научные труды XII Международной научно-практической конференции «Стратегия развития пищевой промышленности».- М.: МГУТУ, 2006.- С. 162-168.

77. Грицкова И.А. Синтез диен-стирольных латексов в присутствии смесей ПАВ / И.А. Грицкова, В.С. Папков, А.В. Петухова, Б.К. Басов, Л. Хексель // Каучук и резина.- 2007.- № 2.- С. 9-11.
78. Грицкова И.А. Регулирование размеров частиц полимерных суспензий при гетерофазной полимеризации стирола / И.А. Грицкова, Г. Адебайо И.Г. Крашенинникова, В.А. Каминский // Коллоидный журнал.- 2000.- Т.62, №1.- С. 47-57.
79. Матвеев Е.В. Синтез и свойства диен-стирольных латексов, полученных в присутствии смеси ПАВ: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06, 03.00.16 / Матвеев Евгений Владимирович.- М., 2009.- 21 с.
80. Грицкова И.А. Особенности гетерофазной полимеризации стирола при образовании поверхностно-активных веществ на границе раздела фаз / И.А. Грицкова, Н.И. Прокопов // Усп. хим.- 2001.- Т.70, № 9.- С. 890-901.
81. Радченко Ф.С. Эмульсионная полимеризация: методические указания / Ф.С. Радченко, А.Б. Кочнов // ВГТУ: Волгоград, 2005.- 19 с.
82. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения / Ю.Д. Семчиков.- М.: Издательский центр «Академия», 2003.- 368 с.
83. Harkins W.D. A general theory of the reaction loci in emulsion polymerization / W.D. Harkins // J. Chem. Phys.- 1945.- P. 381–382.
84. Грицкова И.А. Влияние природы инициатора на эмульсионную полимеризацию стирола в присутствии катионных ПАВ / И.А. Грицкова, А.И. Каданцева, Н.И.Саплина, Т.Г.Мурзабекова // Материалы международной научно-технической конференции «Наука и образование».- Мурманск: МГТУ, 2005.- С. 63-64.
85. Нейман Р.Э. Практикум по коллоидной химии / Р.Э. Нейман.- М.: Высшая школа, 1972.- 176 с.
86. Kemmere M.F. The influence of 4-tert-butylcatechol on the emulsion polymerization process of styrene / M.F. Kemmere, M.J.J. Mayer, A.A.H. Drinkenburg // J. Appl. Polym. Sci.- 1999.- P. 71.

87. Harkins W.D. A general theory of the mechanism of emulsion polymerization / W.D. Harkins // J. Am. Chem. Soc.- 1947.- P. 1428–1444.
88. Вережников В.Н. Синтез латексов: учебное пособие / В.Н. Вережников, Е.А. Гринфельд.- Воронеж: Химия, 2005.- 47 с.
89. Иванова Е.М. Синтез гидрофобно модифицированного полиакриламида в обратных миниэмульсиях: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Иванова Елена Михайловна.- М., 2008.- 116 с.
90. Каргин В.А. Энциклопедия полимеров / В.А. Каргин.- М.: Советская энциклопедия, 1972.- 1224 с.
91. Усачева Т.С. Общая химическая технология полимеров. Ч.2. Основы технологии синтеза полимеризационных полимеров: текст лекций / Т.С. Усачева.- Иваново: ИГХТУ, 2006.- 60 с.
92. Зубов В.П. Основы физики и химии полимеров: лабораторный практикум / В.П. Зубов, Н.И. Прокопов, В.Р. Черкасов, И.В. Бакеева, Г.В. Тимофеева.- М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2001.- 51 с.
93. Chern C.S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics / C.S. Chern // Prog. Polym. Sci.- 2006.- P. 443-486.
94. Павлюченко В.Н. Эмульсионная полимеризация неполярных мономеров / В.Н. Павлюченко, С.С. Иванчев // Усп. хим.- 1981.- Т. 50, № 4.- С. 715-745.
95. Павлюченко В.Н. Кинетические особенности и механизм эмульсионной полимеризации / В.Н. Павлюченко, С.С. Иванчев // Acta polym.- 1983.- № 9.- С. 521-532.
96. Smith W.V. Kinetics of Emulsion Polymerization / W.V. Smith, R.H. Ewart // J. Chem. Phys.- 1948.- № 6.- P. 592-599.
97. Юрьев А.Н. Производные гидроксилamina как эффективные стопперы синтеза эмульсионных диеновых каучуков / А.Н. Юрьев, Ю.К. Папков, Г.В. Гусев // Вестн. ВГУ.- 2004.- № 2.- С. 73-78.
98. Ugelstad G. Emulsion polymerization. Initiation of polymerization in monomer droplets / G. Ugelstad, M.S. El-Asser, J.W. Vanderhoff // J. Polym. Sci., Polym.

- Lett. Ed.- 1973.- v. 11.- № 8.- P. 503-513.
99. Ugelstad G. Emulsion polymerization of styrene with sodium hexadecyl sulfate hexadecand mixtures as emulsifiers. Initiation in monomer droplets / G. Ugelstad, F.K. Hansen, S. Lange // *J. Macromol. Chem.*- 1974.- V. 175.- № 2.- P. 507-521.
  100. Huang P. Preparation of fluoroacrylate nanocopolymer by miniemulsion polymerization used in textile finishing / P. Huang, Y. Chao, Y. Liao // *J. Appl. Polym. Sci.*- 2004.- № 94.- P.1466-1472.
  101. Huang X. Stability in Styrene: HD Miniemulsions Containing a RAFT Agent / X. Huang, E.D., Sudol, V.L. Dimonie, C.D. Anderson, M.S. El-Aasser // *Macromolecules.*- 2006.- № 39.- P. 6944-6950.
  102. Chorng-Shyan C. Miniemulsion polymerization of styrene with polymeric costabilizers / C. Chorng-Shyan, L. Chi-Han // *J. Appl. Polym. Sci.*- 2004.- № 40.- P. 1961-1969.
  103. Cao Z.H. Miniemulsion Copolymerization of Styrene and  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilane: Kinetics and Mechanism / Z.H. Cao, G.R. Shan, G. Fevotte, N. Sheibat-Othman, E. Bourgeat-Lami // *Macromolecules.*- 2008.- № 41.- P. 5166-5173.
  104. Donghong L. Miniemulsion and Conventional Emulsion Copolymerization of Styrene and Butadiene: Effect of Process on Gel Content / L. Donghong, E.D. Sudol, M.S. El-Aasser // *J. Appl. Polym. Sci.*- 2006.- № 102.- P. 4616-4622.
  105. Silfredo J.B. Poly(vinylalcohol) Grafting in Miniemulsion Polymerization / J.B. Silfredo, J.M. Asua // *Macromolecules.*- 2008.- № 41.- P. 8597-8602.
  106. Bradley M.A. Miniemulsion Copolymerization of Methyl Methacrylate and Butylacrylate by Ultrasonic Initiation / M.A. Bradley, S.W. Prescott, H.A. Schoonbrood, K. Landfester, F. Grieser // *Macromolecules.*- 2005.- № 38.- P. 6346-6351.
  107. Russum J.P. Continuous Living Polymerization in Miniemulsion Using Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) in a Tubular Reactor / J.P.

- Russum, C.W.Jones, F.J. Schork // *Ind. Eng. Chem. Res.*- 2005.- № 44.- P. 2484-2493.
108. Gengqiang Q. Transients in RAFT Miniemulsion Polymerization in CSTR Trains / Q. Gengqiang, W.J. Christopher, J.F. Schork // *Ind. Eng. Chem. Res.*- 2006.- № 45.- P. 7084-7089.
109. Damien Q. Latex Particles by Miniemulsion Ring-Opening Metathesis Polymerization / Q. Damien, V. Héroguez, Y. Gnanou // *Macromolecules.*- 2005.- № 38.- P. 7977-7982.
110. Peihong N. Kinetics and Colloidal Stability of Raft/Miniemulsion Polymerization of MMA Using Comblike Polymeric Surfactants / N. Peihong, Z. Xiulin, Z. Xiaodong // *Chem. Eng. and Mater. Sci.*- 2009.- № 19.- P. 293-302.
111. Гервальд А.Ю. Синтез магнитосодержащих полистирольных микросфер: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06, 02.00.11 / Гервальд Александр Юрьевич.- М., 2008.- 21 с.
112. Zhang Q. Miniemulsion polymerization of a fluorinated acrylate copolymer: kinetic studies and nanolatex morphology characterization / Q. Zhang, X. Zhan, F. Chen // *J. Appl. Polym. Sci.*- 2007.- № 1.- P. 640-647.
113. Влияние механизма формирования полимерно-мономерных частиц на кинетические закономерности эмульсионной полимеризации акриловых мономеров [Электронный ресурс].- Режим доступа: <http://www.revolution.allbest.ru/chemistry/001499370.html>.- 12.12.2012
114. Грицкова И.А. Гомополимеризация стирола в статических условиях, инициированная персульфатом калия / И.А. Грицкова, Э. Гжива, И. Гжива-Никсиньска, В.Н. Измайлова // *Polymer.*- 2000.- № 6.- С. 399-406.
115. Хаддаж М.Х. Образование частиц радикальной гетерофазной полимеризации стирола: автореф. дис. ... д-ра. хим. наук: 02.00.06 / Хаддаж Мишаль Хаддаж.- М., 2011.- 45 с.
116. Хаддаж М.Х. Влияние способа получения эмульсии на кинетические характеристики эмульсионной полимеризации стирола / М.Х. Хаддаж //

Вестн. МИТХТ.- 2011.- Т. 6, № 4.- С. 97-101.

117. Хаддаж М.Х. Теоретическое исследование эмульсионной полимеризации стирола. Влияние исходной дисперсионной системы на молекулярно-массовое распределение полистирола / М.Х. Хаддаж, Г.И. Литвиненко, И.А. Грицкова // Высокомолек. соед.- 2011.- № 5.- С. 808-816.
118. Xinyu H. Stability in Styrene / H. Xinyu, E.D. Sudol, V.L. Dimonie, C.D. Anderson, M.S. El-Aasser // Macromolecules.- 2006.- № 39.- P.6944-6950.
119. Грицкова И.А. Влияние условий проведения химической реакции образования ионогенных ПАВ на границе раздела фаз на дисперсный состав эмульсий и полимерных суспензий / И.А. Грицкова, Н.И. Прокопов // Коллоидный журнал.- 1999.- Т. 1, №2.- С. 264- 270.
120. Дарбинян К.С. Влияние механизма формирования полимерно-мономерных частиц при эмульсионной полимеризации хлоропрена на свойства латексных пленок: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Дарбинян Карине Симоновна.- М., 1991.- 20 с.
121. Маргулис М.А. Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях) / М.А. Маргулис.- М.: Высшая школа, 1984.- 272 с.
122. Кнунянц И.Л. Ультразвук в химии [Электронный ресурс] / И.Л. Кнунянц // Химическая энциклопедия.- 1988.- Режим доступа: [http://www.encydic.com/enc\\_chemistry/Ultrazvuk-3888.html](http://www.encydic.com/enc_chemistry/Ultrazvuk-3888.html).- 03.02.2011
123. Сумм Б.Д. Коллоидно-химические аспекты нанохимии – от Фарадея до Пригожина / Б.Д. Сумм, Н.И. Иванова // Вестн. МГУ.- 2001.- Т. 42, №5.- С. 300-305.
124. Слеткина Л.С. Современные модифицирующие системы для снижения смачиваемости волокнистых материалов / Л.С. Слеткина, И.В. Веденеева // Сборник научных трудов «Полимеры и полимерные материалы: синтез, строение, структура и свойства».- 2005.- С. 233-238.
125. Слеткина Л.С. Влияние размера частиц дисперсий полифторалкилакрилатов на эффективность модифицирования химических волокон / Л.С. Слет-

- кина, И.В. Веденеева // Тез. докл. Международной научно-практической конференции «Нанотехнологии в индустрии текстиля».- М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина.- 2006.- С. 101-102.
126. Пат. 2444534 РФ, МПК C08F220/24. Масло-, водо- и грязеотталкивающие сополимеры перфторалкилэтилметакрилата / Гетц Х., Бауерс Ф., Кнауф В.- № 2009110774/04; Заявл. 27.09.2010; Опубл. 10.03.2012.
127. Технические характеристики PNOBOTEX<sup>®</sup> CP-NH [Электронный ресурс] / Huntsman Textile Effects.- 2013.- Режим доступа: [http://www.huntsman.com/textile\\_effects](http://www.huntsman.com/textile_effects).- 01.05.2013
128. Техническая информация Нува<sup>®</sup> N2155 жидкий [Электронный ресурс] / Clariant International Ltd.- 2013.- Режим доступа: <http://www.Clariant.com>.- 02.05.2013
129. Технические характеристики Ruso-Guard WEB [Электронный ресурс] / Rudolf-Chemie.- 2013.- Режим доступа: <http://www.rudolf-chemie.ru>.- 03.05.2013
130. Зимон А.Д. Коллоидная химия / А.Д. Зимон.- М.: Агар, 2007.- 461 с.
131. Куриленко А.К., Александрова Л.Б. Определение краевого угла смачивания волокон / А.К. Куриленко, Л.Б. Александрова // Хим. волокна.- 1965.- № 3.- С. 65-67.
132. Grajeck E.J. Oil and Water Repellent Fluorochemical Finishes for Cotton / E.J. Grajeck, W.H. Petersen // Text.Reserch.- 1962.- № 4.- P. 320-331.
133. Пат. 4147851 (США), МКИ<sup>2</sup> C 08 F 220/24 F. Fluorine-containing oil- and water-repellant copolymers / Raynolds S. Заявл. 13.06.78. Опубл. 3.04.79.
134. Горин М.С. Эффективный способ получения нанодисперсий фторсодержащих полимеров для модификации поверхности химических волокон / М.С. Горин, Л.В. Редина, Н.В. Колоколкина // Хим. волокна.- 2013.- № 4.- С. 15-18.
135. Горин М.С. Получение латексов полифторалкилакрилатов с пониженным содержанием ПАВ / М.С. Горин, Л.В. Редина, В.Р. Беликов-Филиппов //

- Тез. докл. Международной научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» «Текстиль-2011».- М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2011.- С. 134.
136. Горин М.С. Получение ультрадисперсных латексов полифторалкиакрилатов для модифицирования химических волокон / М.С. Горин, Ю.А. Надршина, В.Р. Беликов-Филиппов, Л.В. Редина // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества: Сборник трудов Второй Всероссийской школы-семинара.- М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011.- С. 23-27.
137. Горин М.С. Получение нанодисперсных систем полифторалкилакрилатов с использованием ультразвука / Л.В. Редина, Н.В. Колоколкина, М.С. Горин // Тез. докл. II научно-практической конференции «Нанотехнологии в текстильной и легкой промышленности».- М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина.- 2011.- С. 15.
138. Горин М.С. Получение нанодисперсных систем полифторалкилакрилатов для модифицирования химических волокон с целью придания им пониженной смачиваемости / М.С. Горин, Л.В. Редина // Тез. докл. IV Всероссийской конференции по химической технологии с международным участием ХТ'12 Т.2.- М.: ИОНХ РАН, 2012.- С. 46-47.
139. Горин М.С. Гидро-, олеофобизация текстильных материалов нанодисперсиями полифторалкилакрилатов / М.С. Горин, Л.В. Редина, Н.В. Колоколкина // Тез. докл. Международной научно-практической конференции «Сегодня и завтра медицинского, технического и защитного текстиля. Роль традиционных и высоких технологий».- М.: ИХР РАН, 2012.- С. 72.
140. Горин М.С. Математическое моделирование процесса модифицирования волокнистых материалов латексами полифторалкилакрилатов с наноразмерными частицами / М.С. Горин, Л.В. Редина, Ю.А. Надршина // Тез. докл. Международной научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (Текстиль 2012).- М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2012.- С. 100-101.

141. Волков В.А. Методические указания по коллоидной химии в технологических процессах производства химических волокон и текстильных материалов (электропроводные свойства волокон, дисперсий полимеров-латексов) / В.А. Волков.- М.: МТИ им. А.Н. Косыгина, 1990.- 45 с.
142. Волков В.А. Лабораторные работы по коллоидной химии / В.А. Волков, Г.В. Данюшин, Т.В. Семенова.- М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2001.- 222 с.
143. Мак-Нейр Г. Введение в газовую хроматографию / под ред. А.А. Жуховицкого.- М.: Мир, 1970.- 278 с.
144. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов.- Нижний-Новгород: РАН, Институт физики микроструктур, 2004.- 114 с.
145. Занавескин М.Л. Атомно-силовая микроскопия в исследовании шероховатости наноструктурированных поверхностей: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Занавескин Максим Леонидович.- М., 2008.- 22 с.
146. Пророкова Н.П. Модифицирование полипропиленовых волокнистых материалов ультрадисперсным политетрафторэтиленом / Н.П. Пророкова, С.Ю. Вавилова, В.М. Бузник, А.Е. Завадский // Высокомолек. соедин.- 2013.- Т.55, № 11.- С. 1333-1343.
147. Морыганов А.П. Современные проблемы модификации природных и синтетических волокнистых и других полимерных материалов: теория и практика / А.П. Морыганов, Г.Е. Заиков.- СПб.: Научные основы и технологии, 2012.- 445 с.
148. Зазулина З.А. Методические указания по планированию эксперимента и математической обработке экспериментальных данных на ЭВМ при изучении технологии химических волокон / под ред. Л.А. Арутчян.- М.: МТИ им. А.Н. Косыгина, 1986.- 36 с.
149. Горин М.С. Композиции на основе нанодисперсии полифторалкилакрилата для модифицирования поверхностных свойств химических волокон / М.С.

- Горин, Л.В. Редина, Л.С. Гальбрайт, А.А. Новикова // Хим. волокна.- 2014.- № 1.- С. 36-41.
150. Горин М.С. Получение и исследование свойств композиций на основе нанодисперсий полифторалкилакрилатов / М.С. Горин, Л.В. Редина // Тез. докл. Международной научно-практической конференции и школы молодых ученых: «Нано-, Био, Информационные технологии в текстильной и легкой промышленности».- Иваново: ИГХТУ, 2011.- С. 51-52.
151. Горин М.С. Композиции на основе нанодисперсий полифторалкилакрилатов / М.С. Горин, Л.В. Редина // Тез. докл. VII Всероссийской студенческой олимпиады «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы».- СПб.: СПГУТД, 2011.- С. 62.
152. Горин М.С. Композиции на основе нанодисперсий полифторалкилакрилатов / М.С. Горин, Л.В. Редина // Тез. докл. Межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов "Молодые ученые - развитию текстильной и легкой промышленности" (Поиск-2011).- Иваново: ИГХТУ, 2011.- С. 112-113.
153. Симонов Д.А. Исследование взаимодействий в композициях на основе латексов полифторалкилакрилатов / Д.А. Симонов, А.Д. Журавлева, Л.В. Редина, М.С. Горин // Тез. докл. 65-й Внутривузовской научной студенческой конференции «Молодые ученые – XXI веку».- М.: МГУДТ, 2013.- С. 105.
154. Симонов Д.А. Исследование взаимодействий в композициях латексов полифторалкилакрилатов с акриловыми дисперсиями / Д.А. Симонов, Л.В. Редина, М.С. Горин // Тез. докл. IX Всероссийской олимпиады молодых ученых «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы».- СПб.: СПГУТД, 2013.- С. 39.
155. Горин М.С. Исследование эффективности использования для придания химическим волокнам антиадгезионных свойств латексов отечественного и зарубежного производства / М.С. Горин, Ю.В. Исаева, Н.В. Колоколкина, Л.В. Редина // Тез. докл. Международной научной конференции «Новое в

технике и технологии текстильной и легкой промышленности».- Витебск: ВГТУ, 2013.- С. 359-360.

156. Горин М.С. Модифицирование химических волокон композициями на основе нанодисперсий полифторалкилакрилата / М.С. Горин, Л.В. Редина // Тез. докл. Международной научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (Текстиль 2013).- М.: МГУДТ, 2013.- С. 138.
157. Кузнецов Е.В. Практикум по химии и физике полимеров / Е.В. Кузнецов, С.М. Дивгун.- М.: Химия, 1977.- 256 с.
158. Микроскоп стереоскопический МБС-10. Руководство по эксплуатации и паспорт / ОАО ЛЗОС.- М.: Рубин, 2009.- 15 с.
159. Дружинина Т.В. Химические волокна: основы получения, методы исследования и модифицирования / Т.В. Дружинина, Л.С. Слеткина, И.Н. Горбачева, Л.В. Редина.- М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2006.- 472 с.

Часть 1. Расчет и анализ коэффициентов регрессии для маслоотталкивающих свойств вискозной ткани, модифицированной латексом ЛФМ-Н-У

1. Коэффициенты уравнения регрессии:

$$\begin{array}{lll} B[0]=92,0000; & B[1]=6,6600; & B[2]=1,5088; \\ B[3]=1,2500; & B[4]=-4,1950; & B[5]=-0,4450; \end{array}$$

2. Значение параметра оптимизации  $Y_0 = 92,0000$

3. Дисперсия воспроизводимости для центра плана  $S_0 = 7,5000$

4. Дисперсии коэффициентов регрессии

$$S_1=1,5000; \quad S_2=0,9375; \quad S_3=1,8750; \quad S_4=1,0785$$

5. Доверительные интервалы коэффициентов регрессии

$$B_1=3,4048; \quad B_2=2,6917; \quad B_3=3,8067; \quad B_4=2,8871$$

Часть 2. Анализ уравнения регрессии

1. Предсказание значения  $Y$

$$\begin{array}{lll} Y_1=96,7788 & Y_2=80,9587 & Y_3=91,2613 \\ Y_4=80,4412 & Y_5=74,1928 & Y_6=93,0272 \\ Y_7=88,9766 & Y_8=93,2434 & Y_9=92,0000 \\ Y_{10}=92,0000 & Y_{11}=92,0000 & Y_{12}=92,0000 \\ Y_{13}=92,0000 & & \end{array}$$

2. Дисперсия неадекватности  $S R-13$

$$\begin{array}{lll} C_1=3,1640 & C_2=0,9192 & C_3=1,5908 \\ C_4=0,1947 & C_5=0,6516 & C_6=3,8918 \\ C_7=1,0473 & C_8=3,0857 & C_9=4,0000 \\ C_{10}=9,0000 & C_{11}=4,0000 & C_{12}=9,0000 \\ C_{13}=4,0000 & & \end{array}$$

3. Квадратичное отклонение  $SR=44,5451$

4. Расчетный критерий Фишера  $F=0,6464$





Часть 1. Расчет и анализ коэффициентов регрессии краевых углов смачивания водой для вязкой ткани, модифицированной композицией ЛФМ-Н-У:СКД-1С

1. Коэффициенты уравнения регрессии:

$B[0]=129,8843;$	$B[1]=2,4674;$	$B[2]=-0,1742;$
$B[3]=2,1448;$	$B[4]=1,9375;$	$B[5]=0,8625;$
$B[6]=0,6375;$	$B[7]=0,9062;$	$B[8]=-0,2227;$
$B[9]=0,8181;$		

2. Значение параметра оптимизации  $Y_0 = 129,7833$

3. Дисперсия воспроизводимости для центра плана  $S_0 = 1,4817$

4. Дисперсии коэффициентов регрессии

$S_1=0,2464;$	$S_2=0,1085;$	$S_3=0,1028;$	$S_4=0,1852$
---------------	---------------	---------------	--------------

5. Доверительные интервалы коэффициентов регрессии

$B_1=1,2757;$	$B_2=0,8464;$	$B_3=0,8241;$	$B_4=1,1060$
---------------	---------------	---------------	--------------

Часть 2. Анализ уравнения регрессии

1. Предсказание значения  $Y$

$Y_1=139,2613$	$Y_2=131,9718$	$Y_3=134,4597$
$Y_4=129,7202$	$Y_5=128,7265$	$Y_6=124,8869$
$Y_7=131,6749$	$Y_8=130,3854$	$Y_9=128,2968$
$Y_{10}=136,5873$	$Y_{11}=129,5484$	$Y_{12}=1289630$
$Y_{13}=128,5900$	$Y_{14}=135,7963$	$Y_{15}=129,8843$
$Y_{16}=129,8843$	$Y_{17}=129,8843$	$Y_{18}=129,8843$
$Y_{19}=129,8843$	$Y_{20}=129,8843$	

2. Дисперсия неадекватности  $S R-32$

$C_1=0,9241$	$C_2=1,0572$	$C_3=0,5480$
$C_4=1,1659$	$C_5=5,1290$	$C_6=0,0128$
$C_7=3,0589$	$C_8=3,2928$	$C_9=9,3676$
$C_{10}=0,0826$	$C_{11}=1,5584$	$C_{12}=0,7006$
$C_{13}=2,5279$	$C_{14}=1,4488$	$C_{15}=1,7311$
$C_{16}=0,0134$	$C_{17}=3,5505$	$C_{18}=0,7819$
$C_{19}=0,1477$	$C_{20}=1,2448$	

3. Квадратичное отклонение  $SR=20,8798$

4. Расчетный критерий Фишера  $F=1,8184$

Часть 1. Расчет и анализ коэффициентов регрессии краевых углов смачивания вазелиновым маслом для вязкозной ткани, модифицированной композицией ЛФМ-Н-У:СКД-1С

1. Коэффициенты уравнения регрессии:

$B[0]=115,9176;$                        $B[1]=2,2645;$                        $B[2]=-0,2067;$   
 $B[3]=2,2541;$                        $B[4]=1,8750;$                        $B[5]=0,6250;$   
 $B[6]=0,3750;$                        $B[7]=0,8840;$                        $B[8]=-0,3508;$   
 $B[9]=0,4783;$

2. Значение параметра оптимизации  $Y_0 = 115,8333$

3. Дисперсия воспроизводимости для центра плана  $S_0 = 1,0667$

4. Дисперсии коэффициентов регрессии

$S_1=0,1774;$                        $S_2=0,0781;$                        $S_3=0,0740;$                        $S_4=0,1333$

5. Доверительные интервалы коэффициентов регрессии

$B_1=1,0524;$                        $B_2=0,7181;$                        $B_3=0,6992;$                        $B_4=0,9384$

Часть 2. Анализ уравнения регрессии

1. Предсказание значения  $Y$

$Y_1=124,1165$                        $Y_2=117,6074$                        $Y_3=120,0300$   
 $Y_4=115,0208$                        $Y_5=114,5871$                        $Y_6=110,5784$   
 $Y_7=118,0009$                        $Y_8=115,4918$                        $Y_9=114,6083$   
 $Y_{10}=122,2171$                        $Y_{11}=115,2749$                        $Y_{12}=114,5803$   
 $Y_{13}=113,4800$                        $Y_{14}=121,0552$                        $Y_{15}=115,9176$   
 $Y_{16}=115,9176$                        $Y_{17}=115,9176$                        $Y_{18}=115,9176$   
 $Y_{19}=115,9176$                        $Y_{20}=115,9176$

2. Дисперсия неадекватности  $S R-32$

$C_1=0,3801$                        $C_2=0,7967$                        $C_3=0,2209$   
 $C_4=0,9587$                        $C_5=7,6579$                        $C_6=0,1778$   
 $C_7=8,9501$                        $C_8=2,2746$                        $C_9=9,5056$   
 $C_{10}=0,0471$                        $C_{11}=0,9504$                        $C_{12}=0,1761$   
 $C_{13}=2,1902$                        $C_{14}=0,8926$                        $C_{15}=1,1716$   
 $C_{16}=0,0068$                        $C_{17}=2,0096$                        $C_{18}=0,8420$   
 $C_{19}=0,1744$                        $C_{20}=1,1716$

3. Квадратичное отклонение  $S R=14,5439$

4. Расчетный критерий Фишера  $F=1,7270$



**Содержание**

	Стр.
1 Вводная часть.....	3
2 Используемые материалы.....	4
3 Описание установки и технологическая схема процесса масло-, водоотталкивающей отделки ткани «Термол <sup>®</sup> » фторсодержащим препаратом на основе ЛФМ-Н-У .....	5
4 Характеристика готовой продукции и методы выходного контроля...	7
5 Организация рабочих мест и охрана труда.....	8
6 Охрана окружающей среды.....	8

## 1 Вводная часть

«Энергоконтракт» - является ведущим российским разработчиком, производителем и поставщиком спецодежды от электродуги. Кроме термозащитной спецодежды, спецобуви и других средств индивидуальной защиты (СИЗ), компания выпускает комплекты, обеспечивающие безопасность при работе с такими производственными рисками, как статическое напряжение, искры и брызги расплавленных металлов, открытое пламя, сырая нефть и нефтепродукты, а также укусы кровососущих переносчиков вирусов.

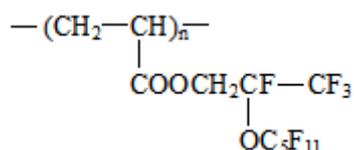
При изготовлении защитных комплектов для нефтяников значимую роль играют масло-, водоотталкивающие свойства текстильных материалов. Система защиты ткани представляет собой пленку вокруг волокон ткани, которая препятствует ее взаимодействию с различными химикатами, обеспечивая масло-, кислото-, грязе-, водоотталкивающие свойства костюма и, предохраняя человека от масляных загрязнений, брызг воды, грязи и пыли.

Согласно данному лабораторному регламенту будет проводиться масло-, водоотталкивающая отделка лабораторных образцов термостойкой ткани «Термол<sup>®</sup>» фторсодержащим препаратом на основе ЛФМ-Н-У, полученным в лаборатории кафедры ТХВиН ФГБОУ ВПО «МГУДТ».

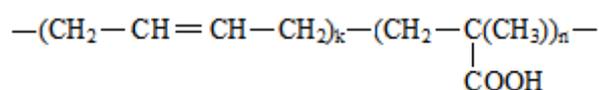
## 2 Используемые материалы

### Модификатор

В качестве модификатора ткани используют композиционную систему, состоящую из: латекса ЛФМ-Н-У (лабораторный образец ФГБОУ ВПО «МГУДТ»), основу которого составляет поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилат:



и латекса СКД-1С, основу которого составляет водная дисперсия сополимера бутадиена и метакриловой кислоты – ГОСТ 11604-79:



Характеристика латексов представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Коллоидно-химические свойства латексов ЛФМ-Н-У и СКД-1С

Название	Коллоидно-химические свойства			
	Сухой остаток, %	Диаметр частиц, нм	ζ- потенциал, мВ	Поверхностное натяжение, мН/м
ЛФМ-Н-У	20,0	88	-26±5	37±2
СКД-1С	42,3	196	-43±5	54±2
	Физические свойства			
	Форма	Цвет	Запах	Растворимость в воде
ЛФМ-Н-У	Жидкость, водная дисперсия	Прозрачный, слегка опалесцирующий	Мягкий	Смешивается
СКД-1С	Жидкость, водная дисперсия	Белый	Мягкий	Смешивается

### Вспомогательные материалы

Дистиллированная вода – ГОСТ 6709-72;

Хлорид бария (BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) - ГОСТ 4108-72;

n-Гексадекан - ГОСТ 12525-85 (CAS№ 544-76-3);

n-Тетрадекан - ТУ 6-09-3705-74 (CAS№ 629-58-4);

n-Додекан - ТУ 6-09-3730-74 (CAS№ 112-40-3);

n-Декан - ТУ 2631-154-44493179-13 (CAS№ 124-18-5);

n-Гептан - ГОСТ 25828-83 (CAS№ 601-008-00-2);

Термостойкая ткань «Термол<sup>®</sup>» поверхностной плотности 220 г/м<sup>2</sup> ТУ 8380-023-56615498-2013.

Физико-механические показатели крашеной термостойкой ткани «Термол<sup>®</sup>» поверхностной плотности 220 г/м<sup>2</sup> представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-механические показатели ткани «Термол<sup>®</sup>»

№ п.п	Наименование показателя, единица измерения	Значение
1	Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup>	220±11
2	Разрывная нагрузка, Н, не менее	
	- основа	800
	- уток	800
3	Раздирающая нагрузка, Н, не менее	
	- основа	70
	- уток	60
4	Стойкость к истиранию, цикл, не менее	4000
5	Огнестойкость, с, не более (воздействие пламени 10 с)	
	- остаточное тление	2
	- остаточное горение	2
6	Воздухопроницаемость, дм <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> с	40

### **3 Описание установки и технологическая схема процесса масло-, водоотталкивающей отделки ткани «Термол<sup>®</sup>» фторсодержащим препаратом на основе ЛФМ-Н-У**

Технологическая схема процесса отделки ткани «Термол<sup>®</sup>» фторсодержащим препаратом на основе ЛФМ-Н-У с целью придания ей масло-, водоотталкивающих свойств представлена на рисунке 1.

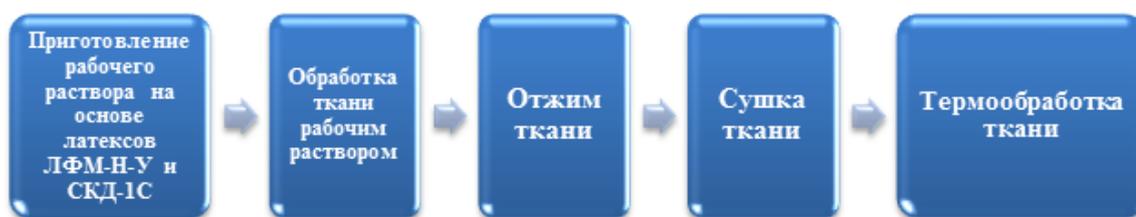


Рисунок 1 – Технологическая схема процесса

Рабочий раствор модификатора представляет собой композиционную систему, состоящую из латексов ЛФМ-Н-У, СКД-1С и электролита  $\text{BaCl}_2$  (0,8 г/л). Для приготовления такой композиции предварительно из концентрированных латексов ЛФМ-Н-У и СКД-1С получают их 1%-ые водные растворы путем разбавления дистиллированной водой. Далее полученные растворы смешивают при массовом соотношении 50:50%. Образец ткани, замачивают в течение 1 минуты в водной дисперсии полимера-модификатора. Затем волокнистый материал отжимают на лабораторной плюсовке D394 LABORATORY WRINGER/PADDER (рисунок 2) до привеса 100%.



Рабочая ширина машины - 300 мм;  
 Диаметр неопреновых валиков - 54 мм;  
 Скорость вращения 25 мм/сек;  
 Собственный вес нагрузки до 50 кг x 2.3 кг;

Рисунок 2 – Лабораторная плюсовка D394 LABORATORY WRINGER/PADDER.

Степень отжима плюсовки регулируют путем добавления или удаления грузил, создающих давление на валы. При включенном приборе ткань пропускается через ролики со скоростью 2,54 см/сек.

После этого образцы пропитанной ткани высушивают при  $100^{\circ}\text{C}$  в течение 10 минут с последующей термообработкой при  $150^{\circ}\text{C}$  в течение 5 мин в сушильном шкафу серии LOIP LF с модулем управления TS87B (рисунок 3).



Максимальная температура нагрева, °С	+300
Погрешность воспроизведения заданной температуры, °С	± 5
Погрешность поддержания температуры, °С	± 2
Время разогрева до максимальной температуры, не более, мин	45
Объем камеры, л	125
Размеры рабочей камеры, (ШхВхГ), мм	500х500х490
Габаритные размеры, (ШхВхГ), мм	780х680х690
Номинальное напряжение питания, В	220
Номинальная мощность, Вт	2200

Рисунок 3 – Сушильный шкаф серии LOIP LF с модулем управления TS87B

#### 4 Характеристика готовой продукции и методы выходного контроля

4.1 Определение качества ткани по внешнему виду должно производиться путем осмотра со стороны покрытия при отраженном свете на горизонтальном браковочном столе.

4.2 Методы бытовой стирки и сушки, применяемые для испытания тканей, проводится по ГОСТ Р ИСО 6330-2009.

4.3 Определение массы 1 м<sup>2</sup> по ГОСТ 3811-72.

4.4 Определение разрывной нагрузки по ГОСТ 3813-72.

4.5 Определение раздирающей нагрузки по ГОСТ 3813-72.

4.6 Определение воздухопроницаемости по ГОСТ 12088-77.

4.7 Определение стойкости к истиранию по плоскости по ГОСТ 18976-73.

4.8 Определение огнестойкости по ГОСТ Р ИСО 15025-2007.

4.9 Определение водоотталкивания методом испытания дождеванием по ГОСТ 30292-96.

4.10 Метод определения маслооттлаживания основан на методике тестирования ААТСС ТМ 118/ISO 1441944).

## **5 Организация рабочих мест и охрана труда**

Работа с растворами химических веществ осуществляется в вытяжном шкафу при использовании СИЗ: спецодежды (халата) и резиновых перчаток.

## **6 Охрана окружающей среды**

6.1 Термоогнестойкая ткань «Термол<sup>®</sup>» с масло-, водоотталкивающей отделкой не содержит токсических веществ и не оказывает токсического воздействия на организм человека в процессе её изготовления.

6.2 Термоогнестойкая ткань «Термол<sup>®</sup>» с масло-, водоотталкивающей отделкой не опасна в экологическом отношении, не приносит вреда здоровью человека при ее производстве, транспортировании и хранении.

«УТВЕРЖДАЮ»  
Начальник производства  
ЗАО «Энергоконтракт-Томилино»

  
Максимова Е.А.  
28.02.2013 г.



### АКТ

о наработке и исследовании свойств опытно-экспериментальных образцов ткани «Термол<sup>®</sup>», модифицированной фторсодержащим препаратом на основе ЛФМ-Н-У

В период с 04.02.2013 по 28.02.2013 г. в соответствии с разработанным проектом технологического режима проведены опытно-экспериментальные работы по получению образца ткани «Термол<sup>®</sup>» с масло-, водоотталкивающими свойствами. Исходный образец ткани «Термол<sup>®</sup>» представляет собой термостойкую ткань на основе арамидных и модифицированных огнезащищенных вискозных волокон. В качестве модификатора ткани с целью придания ей масло-, водоотталкивающих (антиадгезионных) свойств использовали композиционную систему, состоящую из латекса ЛФМ-Н-У (лабораторный образец ФГБОУ ВПО «МГУДТ») и промышленного латекса СКД-1С (ГОСТ 11604-79). Масло-, водоотталкивающую отделку опытных образцов проводили в рамках экспериментальной лаборатории ЗАО «Энергоконтракт-Томилино» с использованием следующего оборудования: плюсовки D394 LABORATORY WRINGER/PADDER (производитель «SDL Atlas», США) и сушильного шкафа серии LOIP LF с модулем управления TS87B (производитель ЗАО «Лабораторное Оборудование и Приборы», Россия).

Основные параметры технологического процесса представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Параметры технологического процесса масло-, водоотталкивающей отделки ткани «Термол<sup>®</sup>» фторсодержащим препаратом на основе ЛФМ-Н-У

<i>Состав композиции</i>	<i>Концентрация</i>
1. ЛФМ-Н-У:СКД-1С (50:50 % масс.)	1%
2. BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,8 г/л
<i>Технологические параметры</i>	<i>Значение</i>
1. Скорость пропитки	2,54 см/сек
2. Степень отжима	100%
3. Объем ванны плюсовки	1 л
4. Температура сушки	100 °С
5. Время сушки	10 мин
6. Температура термообработки	150 °С
7. Время термообработки	5 мин

Определение физико-механических и мало-, водоотталкивающих свойств ткани «Термол<sup>®</sup>» до и после модифицирования проводили в Испытательном центре «ИнтерСИЗ» (Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.21С336 до 16.09.2016) по адресу: Московская область, Люберецкий район, п. Томилино, ул.Гаршина, д.11.

Определение физико-механических показателей и масло-, водоотталкивающих свойств образцов тканей проводилось на имеющемся у исполнителя оборудовании:

- технические весы G204 (поверхностной плотности тканей);
- разрывная машина Tinius Olsen H5KT (разрывной и раздирающей нагрузок);
- прибор для определения воздухопроницаемости МТ-160 (ВМТПМ-М);
- M235 MARTINDALE (стойкости к истиранию по плоскости);
- прибор для определения огнестойкости М 233 В;
- прибор для дождевания М 232 (водоотталкивающих свойств);
- перечень испытательных жидкостей (№1 - белое неорганическое масло, №2 - белое неорганическое масло и Н-гексадекан в объемной пропорции 65/35,

- №3 - Н-гексадекан, №4 - Н- тетрадекан, №5 - Н-додекан, №6 - Н-декан, №7 - Н-октан, №8 - Н- гептан).

Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Результаты испытаний ткани «Термол<sup>®</sup>», исходной и модифицированной фторсодержащими препаратами

Наименование показателя	Нормативное значение	Результаты испытаний до модифицирования	Результаты испытаний после модифицирования препаратами на основе	
			ЛФМ-Н-У	Oleophobic CP-C
Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup>	220±11	219	220	220
Раздирающая нагрузка, Н, не менее				
- основа	800	978	1012	1005
- уток	600	919	960	954
Раздирающая нагрузка, Н, не менее				
- основа	70	81,9	97,3	96,6
- уток	60	63,4	74,5	73,8
Воздухопроницаемость, дм /м*с, не менее	40	60	59,6	60,0
Стойкость к истиранию по плоскости, цикл, не менее	4000	6725	6845	6800
Огнестойкость, с, не более				
- остаточное горение	2	0	0	0
- остаточное тление	2	0	0	0
Маслоотталкивание исходное, балл, не менее				
- исходное	5	-	5	5,5
- после 5 стирок	4	-	5	5
- после 10 стирок	-	-	5	5
- после 25 стирок	-	-	4	4
- после 50 стирок	-	-	4	4
Водоотталкивание, усл.ед., не менее				
- исходное	90	-	100	100
- после 5 стирок	80	-	100	100
- после 10 стирок	-	-	100	100
- после 25 стирок	-	-	90	90
- после 50 стирок	-	-	90	90

В результате проведенных опытно-экспериментальных работ по модифицированию ткани «Термол<sup>®</sup>», исследовании ее физико-механических показателей и масло-, водоотталкивающих свойств было установлено, что разработанный в ФГБОУ ВПО «МГУДТ» фторсодержащий препарат на основе ЛФМ-Н-У является эффективным модификатором, придающим высокий уровень масло-, водоотталкивающих свойств текстильным материалам. Было установлено, что препарат на основе ЛФМ-Н-У в равной степени, как и фторсодержащий модификатор Oleophobic CP-C (пр-ль «Huntsman Textile Effects Germany GmbH»), используемый при отделке текстильных материалов в ЗАО «Энергоконтракт-Томилино», придает им одинаково высокий уровень масло-, водоотталкивающих свойств, устойчивый в равной степени к воздействию многократных стирок. Данная композиционная система на основе ЛФМ-Н-У является технологически приемлемой в процессах антиадгезионной отделки материалов, выпускаемых в ЗАО «Энергоконтракт-Томилино», поскольку при ее использовании не требуется изменять технологическую цепочку процесса.

Рекомендуем начать опытное производство препаратов и опытное внедрение разработанной технологии масло-, водоотталкивающей отделки.

Рекомендуем продолжить исследования и разработать аналогичную технологию масло-, водоотталкивающей отделки для термостойких тканей Номекс.

Технолог отделочного производства

ЗАО «Энергоконтракт-Томилино»

  
Боева Т.Г.

Руководитель Испытательного центра

«ИнтерСИЗ»

Аспирант кафедры ТХВиН ФГБОУ ВПО

«МГУДТ»

  
Маслова Н.А.

  
Горин М.С.