

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

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

МОСКВА – 2014

Работа выполнена на кафедре технологии химических волокон и наноматериалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет дизайна и технологии»

Научный руководитель: **Редина Людмила Васильевна**
кандидат технических наук доцент

Официальные оппоненты: **Пророкова Наталия Петровна**
доктор технических наук старший научный сотрудник
Института химии растворов им. Г. А. Крестова РАН

Кочаров Сергей Александрович
кандидат технических наук, заместитель генерального
директора по научной работе ОАО «Центральный научно-исследовательский институт автоматизации легкой промышленности»

Ведущая организация: ЗАО НПО «ПиМ-Инвест»

Защита диссертации состоится «19» июня 2014 года в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.144.07 при Московском государственном университете дизайна и технологии по адресу: 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д.33, стр.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет дизайна и технологии».

Автореферат разослан «__» апреля 2014 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

Алексанян К.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, 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 диссертационной работы: Разработка способов получения нанодисперсных систем ПФАА 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 ПФАА путем диспергирования готовых форм латексов и методом миниэмульсионной полимеризации и исследовать их коллоидно-химические свойства;
- разработать условия получения и регулирования свойств композиций на основе нанодисперсий ПФАА и синтетических каучуков и изучить их эффективность использования для модифицирования химических волокон с целью придания им антиадгезионных свойств;
- разработать оптимальные параметры процессов получения волокнистых материалов, модифицированных нанодисперсными системами ПФАА и композициями на их основе.

Научная новизна работы заключается в разработке методов получения нанодисперсных систем поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилатов (поли-ПФП) и композиций на их основе, пригодных для эффективного модифицирования волокнистых материалов с целью придания им антиадгезионных (масло-, водоотталкивающих) свойств:

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

- установлено, что применение ультразвука на стадии эмульгирования мономера приводит к существенному повышению скорости полимеризации и значительному увеличению порядка реакции по поверхностно-активному веществу 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 CO₂ 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 вискозных материалов разработанным препаратом ЛФМ-Н-У и композицией на его основе, обеспечивающие придание материалам высокого уровня антиадгезионных свойств. Установлена возможность снижения на 40-50% количества 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 полифторалкиларилатов, 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 статье 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 промышленности» (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 школе-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.

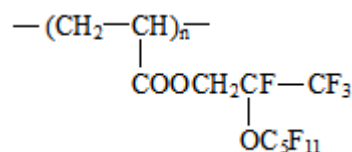
СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, определены цели и задачи, сформулированы научная новизна и практическая значимость. **Литературный обзор** посвящен рассмотрению явления смачивания твердых тел и его математического описания. Обзор включает сведения о типах соединений, способах их получения и методах, используемых для гидро-, олеофобизации волокнистых материалов. В **методическом разделе** охарактеризованы исходные продукты, используемые для получения фторсо-

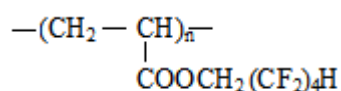
держащих полимеров, и коммерческие образцы водных дисперсий, применяемые для модифицирования волокнистых материалов. Раздел включает методики получения нанодисперсий ПФАА, исследования их коллоидно-химических свойств и определения антиадгезионных свойств модифицированных волокнистых материалов. **В экспериментальном разделе** исследованы закономерности получения нанодисперсий ПФАА путем диспергирования готовых латексов и методом миниэмульсионной полимеризации и изучены их коллоидно-химические свойства; получены композиции нанодисперсий ПФАА с синтетическими латексами, исследована их эффективность, а также определены оптимальные условия модифицирования этими композициями поверхностных свойств химических волокон и материалов на их основе.

1 Диспергирование латексов полифторалкилакрилатов и оценка эффективности их использования для снижения смачиваемости волокнистых материалов

Исследована возможность получения нанодисперсий ПФАА методами диспергирования готовых форм латексов с помощью гомогенизатора и ультразвука (УЗ). В качестве объектов исследования были использованы латекс ЛФМ-Н на основе поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата (поли-ПФП)



и латекс ЛФ-2, основу которого составляет поли-1,1,5-тригидроперфторамакрилат



Использование интенсивного механического перемешивания в гомогенизаторе МРВ-324 не привело к существенному уменьшению размера латексных частиц. Кроме того, даже в присутствии дополнительного количества стабилизатора (ПАВ С-10), при отстаивании наблюдалось расслаивание системы, сопровождающееся образованием значительного количества коагулюма.

Исследована возможность значительного повышения степени дисперсности частиц латекса ПФАА при УЗ воздействии на исходный латекс. Для УЗ воздействия на системы использовали установку УЗУ-0,25 мощностью 0,27 кВт и рабочей частотой 18,5 кГц.

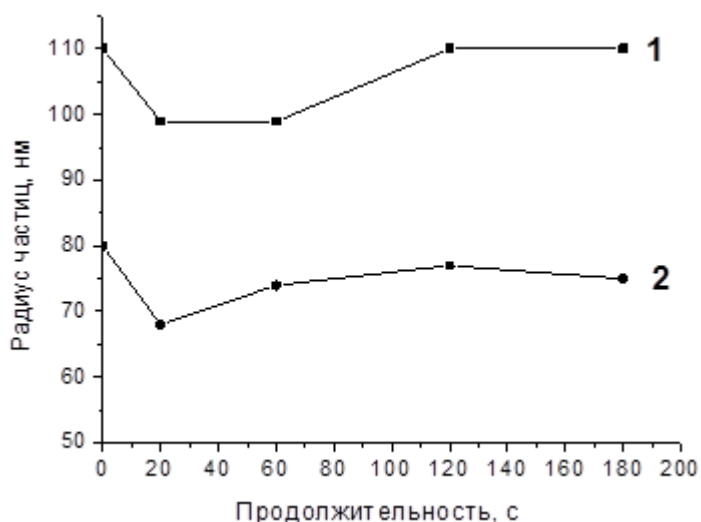


Рисунок 1 - Влияние продолжительности УЗ воздействия на размер частиц 1%-ых латексов ЛФ-2 (1), ЛФМ-Н (2)

Согласно полученным данным (рисунок 1), размер частиц исходных латексов ЛФ-2 и ЛФМ-Н уже после 20 секунд УЗ воздействия уменьшился на 10 и 15% соответственно, дальнейшая обработка УЗ способствовала их росту. Достигнутые минимальные значения размеров частиц латексов ЛФ-2 и ЛФМ-Н ($r = 99$ и 68 нм соответственно) оставались неизменными 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) по стандартной схеме, включающей замачивание в латексе 1%-ой концентрации, отжим, сушку при $100-110^{\circ}\text{C}$ в течение 10-15 минут и термообработку при 150°C в течение 5-7 минут. Уровень антиадгезионных свойств модифицированных материалов оценивали по величине краевого угла смачивания водой ($\Theta_{\text{в}}$) и вазелиновым маслом ($\Theta_{\text{м}}$), по показателям маслоотталкивания (Mo) и водоотталкивания (Wo) (таблица 1).

Таблица 1 - Антиадгезионные свойства вязкозных волокнистых материалов, модифицированных латексами ПФАА

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

При модифицировании вязкозных нитей латексами ЛФ-2, ЛФМ-Н, подвергнутыми УЗ обработке в течение 20 с, краевой угол смачивания водой и вазелиновым маслом повышается незначительно, всего на $5-7^{\circ}$. Установлена прямая зависимость уровня достигаемых антиадгезионных свойств от размера частиц латекса. 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, состоящего из частиц латексов меньшего размера, высокая укрывная способность которых

обеспечивает концентрирование в нем 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.

2 Получение нанодисперсий поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата методом миниэмульсионной полимеризации и применение их для модифицирования волокнистых материалов

В работе исследована возможность получения латексов поли-ПФП (ЛФМ-Н) с наноразмерными частицами методом миниэмульсионной полимеризации. Поскольку при миниэмульсионной полимеризации исходная система должна представлять собой дисперсную среду, состоящую из микрокапель мономера, стабилизированных ПАВ, в которых начинается полимеризация, на стадии подготовки эмульсии 2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата применяли интенсивное перемешивание с помощью механической мешалки или УЗ 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). Характеристика условий проведения миниэмульсионной полимеризации, кинетические и выходные параметры процесса представлены в таблице 2.

Согласно полученным данным, в отсутствие дополнительного диспергирования эмульсии мономера при уменьшении содержания ПАВ С-10 в системе с 18 до 8% от массы мономера скорость полимеризации снижается приблизительно в 2,5 раза, при этом происходит образование значительного количества (67,0%) коагулюма.

Таблица 2 – Влияние условий получения латексов ЛФМ-Н на кинетику процесса

Условное обозначение	Условия проведения эмульсионной полимеризации		Сухой остаток, %	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 перемешивания 10 мин

** - продолжительность УЗ эмульгирования 60 с

Применение интенсивного перемешивания и, особенно, УЗ воздействия на стадии подготовки эмульсии мономера позволяет снизить количество образующегося коагулюма и повысить скорость полимеризации.

Оценка коллоидно-химических свойств латексов ЛФМ-Н, полученных методами эмульсионной и миниэмульсионной полимеризации, и масло-, водоотталкивающих свойств модифицированной вязкой ткани показала (таблица 3), что 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).

Таблица 3 – Свойства латексов ЛФМ-Н и модифицированных вязких материалов

Условное обозначение	Коллоидно-химические свойства			Масло-, водоотталкивающие свойства (до/после промывки)			
	Радиус частиц, нм	ζ - потенциал, мВ	ПБК по BaCl_2 , моль/л	Θ_0 , балл	μ_y , у.е.	$\Theta_B, ^\circ$	$\Theta_M, ^\circ$
ЛФМ-Н-1	<44	-38 \pm 5	0,80 \pm 0,01	0/4	95/100	80/125	85/115
ЛФМ-Н-2	81	-55 \pm 5	0,20 \pm 0,01	0/3	90/100	85/100	90/100
ЛФМ-Н-3	137	-53 \pm 5	0,10 \pm 0,01	0/3	90/90	80/97	89/95
ЛФМ-Н-4	49	-21 \pm 5	0,10 \pm 0,01	1/3	95/100	90/120	97/102

Использование УЗ на стадии эмульгирования мономера позволяет получить латекс (ЛФМ-Н-4) с размером частиц нанометрового диапазона. Было установлено, что при снижении размеров частиц латексов наблюдается уменьшение величины ζ - потенциала и ПБК, что, вероятно, связано с уменьшением их адсорбционной насыщенности.

Из приведенных данных видно, что латекс, полученный при УЗ воздействии и характеризующийся малым размером частиц (ЛФМ-Н-4), является значительно более

эффективным модификатором свойств поверхности вязкого волокнистого материала.

Как известно, УЗ обработка может приводить и к агрегации частиц с образованием грубодисперсных суспензий, поэтому представляло интерес изучить закономерности получения латексов ЛФМ-Н при различной продолжительности УЗ воздействия на эмульсию мономера.

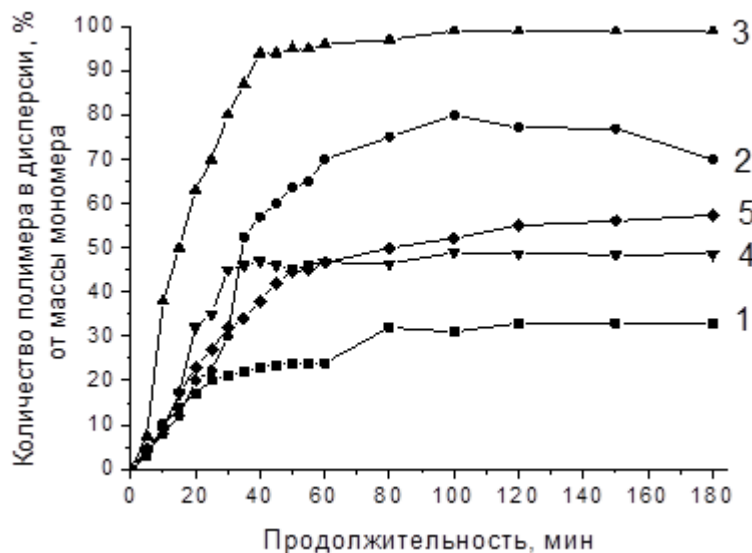


Рисунок 2 – Кинетика образования полимерной дисперсной фазы латекса ЛФМ-Н в присутствии 8% ПАВ С-10 от массы мономера при различной продолжительности УЗ воздействия (1 – 0 с; 2 – 60 с; 3 – 120 с; 4 – 240 с; 5 – 480 с)

латексов от продолжительности УЗ воздействия на стадии эмульгирования показало (таблица 4), что 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.

Таблица 4 – Влияние продолжительности УЗ воздействия на коллоидно-химические свойства латексов поли-ПФП

Продолжительность УЗ воздействия, с	Радиус частиц, нм	ζ-потенциал, мВ	Поверхностное натяжение, мН/м	ПБК по ВаСl ₂ , моль/л
-	80±1	-55±5	36±2	0,20±0,01
60	49±1	-21±5	36±2	0,10±0,01
120	44±1	-26±5	37±2	0,40±0,01
240	49±1	-26±5	40±2	0,10±0,01
480	48±1	-26±5	34±2	0,10±0,01

Электрокинетический потенциал нанодисперсных латексов уменьшается, что должно способствовать снижению барьера отталкивания между частицей латекса и заряженным отрицательно волокном. Как видно из приведенных данных, оптималь-

При исследовании кинетики миниэмульсионной полимеризации ПФП было установлено, что УЗ воздействие влияет как на достигаемый уровень концентрации полимера в дисперсии (рисунок 2), так и на скорость реакции. Методом газожидкостной хроматографии установлено, что начальная скорость полимеризации фторсодержащего мономера при использовании УЗ воздействия повышается с $0,9 \cdot 10^{-4}$ до $7,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с.

Исследование зависимости размера частиц и других коллоидно-химических свойств

ным временем УЗ воздействия является 120 с. Полученный в этих условиях латекс не содержит коагулюма и отличается высокой стабильностью, что подтверждается данными ПБК. Оценка размера частиц латексов методом АСМ с помощью микроскопа NTEGRA (NT-MDT, Россия) показала (рисунок 3), что латекс, синтезированный методом миниэмульсионной полимеризации, характеризуется не только значительно меньшим размером частиц по сравнению с латексом, полученным обычной эмульсионной полимеризацией (81 и 44 нм соответственно), но и более узким распределением частиц по размерам.

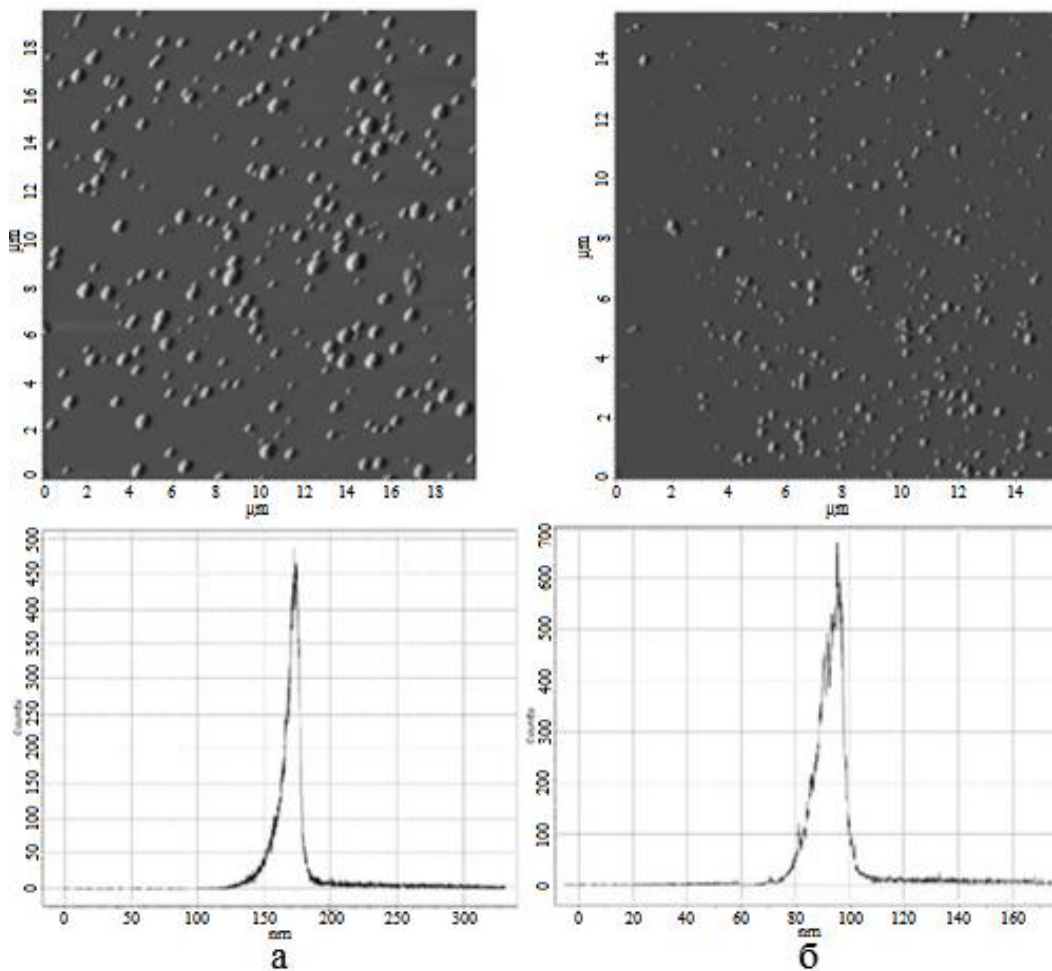


Рисунок 3 – Влияние условий полимеризации на размер частиц латексов ЛФМ-Н: эмульсионная полимеризация (а) и миниэмульсионная полимеризация (б)

Эффективность применения нанодисперсных латексов для модифицирования волокнистых материалов различной природы представлена в таблице 7. Из приведенных данных видно, что использование латекса ЛФМ-Н, 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.

Таблица 7 – Масло-, водоотталкивающие свойства волокнистых материалов, модифицированных латексом ЛФМ-Н (до/после промывки водой)

Продолжительность УЗ воздействия, с	Радиус частиц, нм	Масло-, водоотталкивающие свойства			
		Во, балл	Му, у.е.	$\Theta_{в},^{\circ}$	$\Theta_{м},^{\circ}$
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

При этом следует отметить, что уровень антиадгезионных свойств модифицированных вискозных материалов выше, чем полиэфирных. Возможной причиной этой разницы является неодинаковая 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 ($\Theta_{в}=130^{\circ}$), что объясняется удалением избытка ПАВ, входящего в состав модифицирующего слоя. Этот факт позволил предположить, что дальнейшее уменьшение количества ПАВ при получении латекса в условиях УЗ диспергирования эмульсии мономера может обеспечить интенсификацию технологического процесса за счет исключения операции 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. Установлено, что уменьшение количества С-10 с 8 до 4% от массы мономера приводит к снижению скорости реакции в 2,5-3 раза и образованию значительного количества коагулюма в системе.

Рассчитанные значения скоростей реакций полимеризации ПФП при различном содержании С-10 были использованы для установления порядка реакции по эмульгатору, который составил 1,54. Порядок реакции для того же мономера без УЗ воздействия равен 0,20. Установленное отличие, очевидно, связано с дополнительным эмульгирующим действием УЗ на стадии приготовления реакционной смеси.

Снижение количества ПАВ, используемого для получения латексов, приводит к образованию водных дисперсий с крупным размером частиц (радиус частиц более 176 нм), которые осложняют процесс образования равномерного бездефектного слоя макромолекул модификатора на волокне, о чем свидетельствует и невысокий уровень масло-, водоотталкивающих свойств вискозной и полиэфирной тканей.

Для определения максимального уровня гидро-, олеофобных свойств, которые может сообщать волокнистым материалам поли-ПФП, была проведена обработка вискозной и полиэфирной тканей путем нанесения полимера в среде сверхкритического диоксида углерода (с.к.СО₂). В качестве образца поли-ПФП был использован коагулом латекса ЛФМ-Н, являющийся отходом при синтезе этого полимера методом водно-эмульсионной полимеризации. Определение растворимости проводили на установке, разработанной в ФГБУН ИНЭОС РАН¹. 100%-ная растворимость поли-ПФП была установлена при давлении 35 МПа и температуре 85°С. В этих же условиях была проведена обработка волокнистых материалов (таблица 8).

Таблица 8 – Антиадгезионные свойства волокнистых материалов, модифицированных поли-ПФП в среде с.к.СО₂

До термообработки				После термообработки			
Во, балл	Му, у.е.	Θ _в , °	Θ _м , °	Во, балл	Му, у.е.	Θ _в , °	Θ _м , °
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.СО₂ придаёт вискозному и полиэфирному материалам более высокий уровень антиадгезионных свойств по сравнению со стандартной технологией поверхностной обработки латексом.

Однако 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 которых является миниэмульсионная полимеризация. На основании 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 (К₂С₂О₈) – 2% от массы мономера;
- температура реакции – 75°С;
- продолжительность реакции – 3 ч.

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

С целью нахождения оптимальных условий модифицирования вискозных материалов нанодисперсным латексом ЛФМ-Н-У был применен метод математического моделирования процесса с использованием нелинейной двухфакторной модели. Установлены оптимальные значения основных параметров процесса: расход полимера составил 0,6%, а температура термофиксации – 125°С. Найденные значения оказались

¹ Выражаем благодарность д.ф.-м.н. Л.Н. Никитину за помощь в проведении работы.

значительно ниже соответствующих показателей при использовании для модифицирования латексов ПФАА с крупным размером частиц (1–1,5% и 150°C). Таким образом, применение латексов поли-ПФП с наноразмерными частицами позволяет организовать экономичный технологический процесс модифицирования волокнистых материалов с минимальными материальными и энергетическими затратами.

3 Получение и использование композиций на основе нанодисперсного латекса поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата для модифицирования волокнистых материалов

Одним из путей регулирования свойств волокнистых материалов, обеспечивающих повышение гидро-, олеофобности модифицированной поверхности, является использование фторполимерных дисперсий композиционного состава. Высокая эффективность таких систем обусловлена образованием при смешении полимерных дисперсий различной природы частиц композиционной структуры. Формирование такой структуры возможно путем сочетания крупнодисперсных латексов с тонкодисперсными, содержащими наноразмерные частицы. Для этого были получены композиции на основе нанодисперсного латекса ЛФМ-Н-У с препаратами, которые выпускаются в промышленном масштабе: водными дисперсиями на основе сополимеров бутадиена (СКД-1С, СКН), сополимера акриловой кислоты и стирола (С-А) и галогенсодержащих, в том числе фторсодержащих сополимеров (СВХ, СКФ-32, ЛФ-2).

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 ζ -потенциала у промышленных латексов в 1,6–2,6 выше, что принципиально создает условия для формирования композиционной структуры частиц при их смешении.

При определении необходимого соотношения компонентов в смеси для образования частиц с композиционной структурой, было найдено, что насыщение крупных частиц промышленных латексов мелкими частицами будет проходить при меньшем содержании ЛФМ-Н-У, которое может составлять всего 30–40%.

Исследование влияния состава композиции на уровень антиадгезионных свойств модифицированных волокнистых материалов показало, что наиболее эффективными являются композиции ЛФМ-Н-У с промышленными латексами СКД-1С (основой которого является водная дисперсия сополимера бутадиена и метакриловой кислоты) и СКФ-32 (основой которого является водная дисперсия сополимера трифторхлорэтилена и винилиденфторида). 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 на основе нанодисперсного ЛФМ-Н-У и синтетического ла-

текса СКД-1С при различном соотношении компонентов и изучены их коллоидно-химические свойства (таблица 9, рисунок 4).

Таблица 9 – Коллоидно-химические свойства композиций на основе латекса ЛФМ-Н-У

Состав композиции, %		Размер частиц, нм	ПБК по BaCl_2 , моль/л
ЛФМ-Н-У	СКД-1С		
0	100	88	$0,06 \pm 0,01$
20	80	90	$0,10 \pm 0,01$
40	60	94	$0,15 \pm 0,01$
50	50	99	$0,48 \pm 0,01$
60	40	95	$0,60 \pm 0,01$
80	20	92	$0,55 \pm 0,01$
100	0	44	$0,40 \pm 0,01$

Согласно полученным данным, коллоидно-химические характеристики смесей полимерных дисперсий отличаются от аналогичных характеристик индивидуальных латексов. При смешивании латексов происходит заметное увеличение размеров частиц дисперсной фазы, что свидетельствует о протекании процесса флокуляции. Наиболее крупные частицы образуются при соотношении компонентов ЛФМ-Н-У с СКД-1С 50:50.

Немонотонный характер изменения и других коллоидно-химических свойств свидетельствует о сложных процессах перестройки структуры дисперсной фазы при изменении ее композиционного состава (рисунок 4).

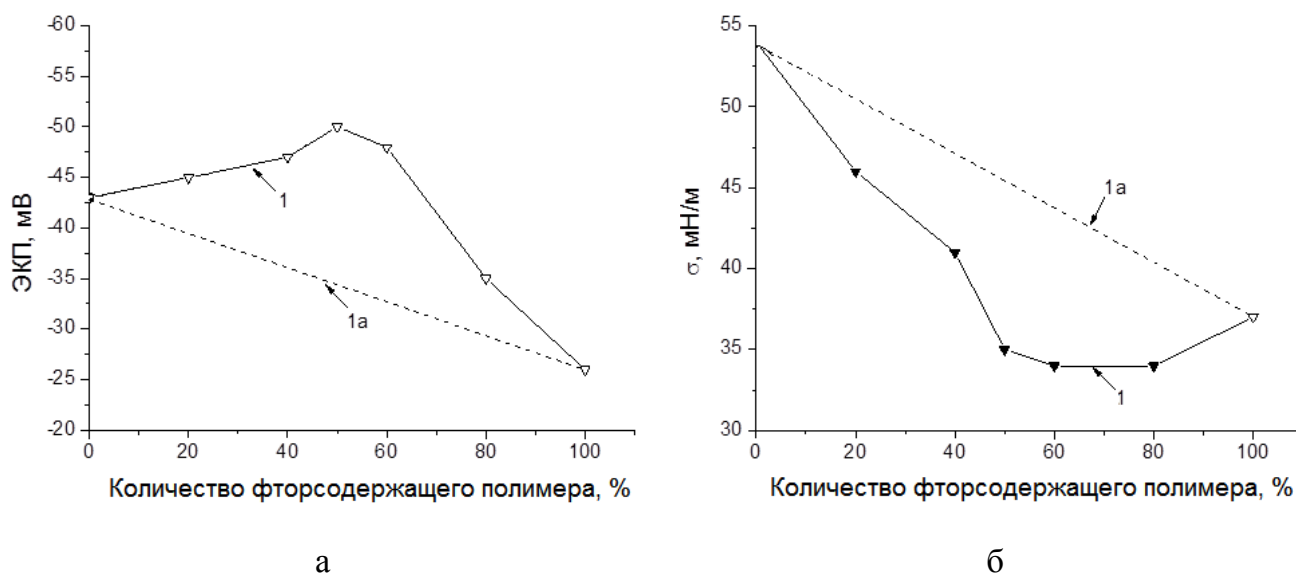


Рисунок 4 – Зависимость электрокинетического потенциала (а) и поверхностного натяжения (б) композиций от содержания ЛФМ-Н-У (1- экспериментальные кривые; 1а- теоретически рассчитанные кривые)

Увеличение уровня электроотрицательного заряда частиц в области соотношений ЛФМ-Н-У:СКД-1С (40-60):(60-40) в смесях латексов может быть связано с образованием меньшего числа более крупных частиц дисперсной фазы, что приводит к увели-

чению концентрации эмульгатора на их поверхности, и как следствие, - к повышению стабильности системы, о чем свидетельствует резкое возрастание (до 0,6 моль/л) ПБК в той же области соотношений полимерных компонентов.

Изменяются и поверхностные свойства дисперсий композиционного состава, причем наибольшее отклонение от аддитивных значений наблюдается при соотношении ЛФМ-Н-У:СКД-1С 50:50, т.е. в области, в которой происходит образование наиболее крупных частиц дисперсной фазы (рисунок 4).

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, использовали метод АСМ. Для сравнения были исследованы образцы композиций СКД-1С с крупнодисперсным латексом ЛФМ-Н и нанодисперсным ЛФМ-Н-У (рисунок 5).

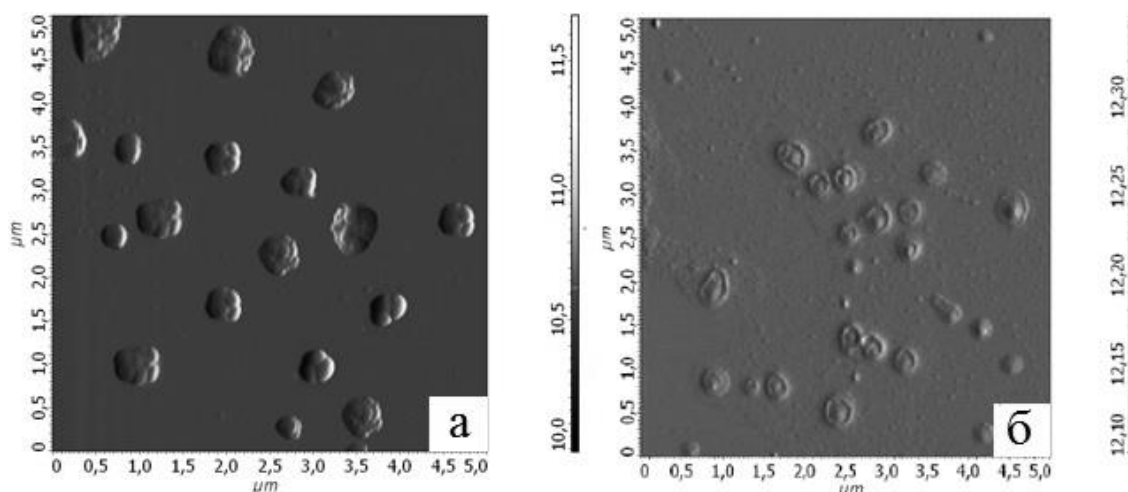


Рисунок 5 - АСМ-изображение частиц композиций латексов ЛФМ-Н:СКД-1С (а) и ЛФМ-Н-У:СКД-1С (б) при соотношении 50:50% масс.

Согласно полученным данным, при смешении фторсодержащих латексов ЛФМ-Н и ЛФМ-Н-У с промышленным латексом СКД-1С происходит образование новой композиционной структуры частиц. 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, происходит образование частиц с композиционной структурой типа «ядро-оболочка».

Исследована зависимость эффективности использования композиций на основе латекса ЛФМ-Н-У от их состава. Согласно данным таблицы 10, краевые углы смачивания как вазелиновым маслом, так и водой монотонно возрастают с увеличением содержания ЛФМ-Н-У в модифицирующих композициях во всем интервале соотноше-

ний компонентов. Гидро-, олеофобные свойства волокнистого материала начинают проявляться уже при использовании смеси ЛФМ-Н-У:СКД-1С в соотношении 20:80.

Таблица 10 – Масло-, водоотталкивающие свойства вискозной ткани, модифицированной композициями на основе латекса ЛФМ-Н-У

Состав композиции, %		Масло-, водоотталкивающие свойства			
		Во, балл	Му, у.е.	$\Theta_{В,}^{\circ}$	$\Theta_{М,}^{\circ}$
ЛФМ-Н-У	СКД-1С				
20	80	4	95	125±2	110±2
40	60	4	95	127±2	113±2
50	50	5	100	135±2	117±2
60	40	5	110	140±2	120±2
80	20	5	110	143±2	123±2
100	0	2	100	105±2	100±2

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 может достигать 40-50%. Использование для модифицирования вискозной ткани композиций, содержащих 50-80% ЛФМ-Н-У, позволяет сообщить ей эффект супергидрофобности (краевой угол смачивания превышает 130°).

Таким образом, 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.

Методом математического планирования эксперимента и проведения оптимизации процесса при использовании нелинейной трехфакторной модели были установлены оптимальные параметры технологического процесса модифицирования вискозных материалов. Этот процесс может быть осуществлен по непрерывной технологической схеме и включает следующие стадии:

1. Пропитка ткани 1%-ой композицией ЛФМ-Н-У: СКД-1С, содержащей СКД-1С – 50% и BaCl_2 - 0,8 г/л, с последующим отжимом;
2. Сушка при 100°C в сушильной камере с принудительной циркуляцией воздуха;
3. Термообработка ткани при 150-170°C в течение 2-5 мин.

Модифицирование волокнистых материалов в вышеуказанных условиях позволяет сообщать им высокий уровень антиадгезионных свойств: краевой угол смачивания вазелиновым маслом 116±2°, краевой угол смачивания водой 130±2°, что соответствует показателям $\text{Mu} = 100$ у.е. и $\text{Vo} = 5$ баллов.

Разработанный технологический режим был проверен в опытно-экспериментальных условиях ЗАО «Энергоконтракт-Томилино» при модифицировании термостойкой ткани «Термол®», которая в своем составе содержит вискозное волокно.

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 полимеризации, 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®», 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 произ-

водстве спецодежды работников, контактирующих с маслами, нефтью и нефтепродуктами.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК:

1. 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.

2. 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.

Статьи и тезисы в материалах конференций:

3. 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.

4. 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.

5. 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.

6. 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.

7. Горин М.С. Получение ультрадисперсных латексов полифторалкилакрилатов 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.

8. 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.

9. 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 хи-

мической технологии с международным участием ХТ'12 Т.2.- М.: ИОНХ РАН, 2012.- С. 46-47.

10. 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.

11. 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.

12. 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.

13. 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.

14. 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.

15. 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.

ГОРИН Максим Сергеевич

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Бумага офсетная

Усл. печ. л. 1,25. Заказ № . Тираж 80 экз.

Редакционно-издательский отдел МГУДТ
115093, Москва, ул. Садовническая, 33, стр. 1

Отпечатано в РИО МГУДТ