

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский государственный университет имени А.Н.
Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»

На правах рукописи



РЕДИНА ЛЮДМИЛА ВАСИЛЬЕВНА

**НАУЧНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ
ДИСПЕРСИЙ ПОЛИФТОРАЛКИЛАКРИЛАТОВ И ФОРМИРОВАНИЯ
НА ИХ ОСНОВЕ АНТИАДГЕЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА
ПОВЕРХНОСТИ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:
доктор химических наук профессор

Гальбрайх Л.С.

Москва – 2018 год

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	16
1.1. Принципы снижения смачиваемости волокнистых материалов	16
1.2. Основные типы соединений, используемые для гидро-, олеофобизации волокнистых материалов	22
1.3. Современные способы получения гидро-,олеофобных волокнистых материалов	37
1.4. Влияние коллоидно-химических свойств латексов на эффективность снижения смачиваемости волокнистых материалов	45
1.5. Закономерности эмульсионной полимеризации	51
1.6. Пленкообразование из латексов	63
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	77
2.1. Объекты исследования.....	77
2.2. Методы синтеза и исследования полимеров.....	82
2.3. Методы исследования коллоидно-химических свойств латексов	85
2.4. Методы модифицирования волокнистых материалов и исследования их свойств	95
2.5. Математическая обработка результатов эксперимента	101
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	103
ГЛАВА 3. Получение полифторалкилакрилатов с различным строением фторалкильного радикала и исследование эффективности их использования для снижения смачиваемости волокнистых материалов.....	103
3.1. Синтез полифторалкилакрилатов с различным строением фторалкильного радикала	105
3.2. Исследование эффективности использования	

полифторалкилакрилатов с различным строением фторалкильного радикала для снижения смачиваемости волокнистых материалов	123
ГЛАВА 4. Синтез сополимеров на основе полифторалкилакрилатов для направленного изменения поверхностных свойств волокнистых материалов	134
4.1. Получение латексов сополимеров перфторгептилакрилата с мономерами различной природы для придания волокнистым материалам маслоотталкивающих свойств	134
4.2. Получение латексов сополимеров ω -гидрофторалкилакрилатов для придания волокнистым материалам кислотоотталкивающих свойств	148
4.3. Другие возможности использования сополимеров фторалкилакрилатов	158
ГЛАВА 5. Повышение эффективности латексов полифторалкилакрилатов путем регулирования их коллоидно-химических свойств.....	168
5.1. Регулирование величины и знака электрокинетического потенциала частиц латексов полифторалкилакрилатов	168
5.2. Регулирование размеров частиц полимерных дисперсий полифторалкилакрилатов при эмульсионной полимеризации	174
5.3. Получение нанодисперсных латексов полифторалкилакрилатов ...	183
5.3.1. Диспергирование готовых латексов полифторалкилакрилатов....	183
5.3.2. Получение нанодисперсий полифторалкилакрилатов методом миниэмульсионной полимеризации	187
ГЛАВА 6. Закономерности образования и свойства многокомпонентных полимерных дисперсий и пленочных покрытий на их основе.....	200

6.1. Исследование процесса получения и использования для модифицирования волокнистых материалов латексов полифторалкилакрилатов с композиционной структурой частиц	200
6.2. Композиции на основе латекса полифторалкилакрилата для придания волокнистым материалам комплекса антиадгезионных и антимикробных свойств	215
ГЛАВА 7. Опытнo-промышленная проверка научно-обоснованных принципов модифицирования волокнистых материалов с целью придания им антиадгезионных свойств	225
7.1. Разработка оптимального технологического режима получения модифицированных материалов с использованием латекса ЛФМ-Д. Исследование свойств модифицированных материалов	226
7.2. Разработка оптимального технологического режима модификации целлюлозных материалов с использованием латекса ЛФМ-2. Исследование свойств модифицированных материалов.....	236
7.3. Разработка параметров процесса модифицирования волокнистых материалов композициями на основе нанодисперсного латекса	244
ВЫВОДЫ	256
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	259
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	260
ПРИЛОЖЕНИЯ	284

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Текстильные материалы с антиадгезионными (водо-, масло-, кислото-, грязеотталкивающими) свойствами находят широкое практическое применение: для изготовления защитной спецодежды рабочих, имеющих контакт с нефтью, маслами, кислотами, ядохимикатами; спасателей МЧС, работающих в экстремальных условиях; для военного и камуфляжного спецобмундирования; а также в качестве костюмных, плащевых, мебельно-обивочных тканей, искусственного меха, ковров и ковровых покрытий и др. Эффективным способом формирования антиадгезионного покрытия является поверхностное модифицирование волокнистых материалов водными дисперсиями фторорганических соединений.

Главный принцип получения волокнистых материалов с антиадгезионными свойствами - создание на поверхности волокна плотноупакованного равномерного ориентированного слоя макромолекул, содержащих фторалкильные радикалы определенной длины. В мировой практике для этих целей разработаны и широко применяются латексы на основе различных фторсодержащих полимеров. В основном это полифторалкилакрилаты с длинным перфторалкильным радикалом. Отечественной промышленностью для указанных целей выпускался латекс поли-1,1-дигидроперфторгептилакрилата – ЛФМ-3. По уровню антиадгезионных свойств, сообщаемых текстильному материалу, он не уступает зарубежным аналогам, однако является дорогостоящим и имеет ограниченную сырьевую базу. Работы последних лет в области получения материалов с антиадгезионными свойствами [Xiong S., 2010; Buck R. C., 2011; Vitale A., 2015; Ameduri B., Sawada H., 2016; Пророкова Н.П., Бузник В.М., 2017; Волков В.А., 2016, Измайлов Б.А, 2018; Брюзгин Е.В., 2017] посвящены в основном поиску и созданию новых соединений и композиций, применение которых позволило бы повысить эффективность обработки, удешевить и

упростить технологию получения как самих препаратов, так и модифицированных текстильных материалов. В то же время известно, что антиадгезионные свойства волокнистых материалов определяются как химическим строением полимера-модификатора, так и коллоидно-химическими свойствами модифицирующих дисперсных систем. Эти свойства непосредственно влияют на процесс пленкообразования при коагуляции латексов на твердой поверхности.

Систематическое изучение закономерностей получения водных дисперсий полифторалкилакрилатов и пленкообразования при коагуляции латексов на твердых поверхностях, установление взаимосвязи состав и строение фторсодержащего сополимера - строение и физико-химические свойства поверхностного слоя – антиадгезионные свойства волокнистого материала позволит определить вклад структурного и коллоидного факторов в процессах модификации волокон и пленок. Это увеличит возможности целенаправленного изменения свойств текстильных материалов и расширит области эффективного использования модификаторов на основе латексов поли- и сополифторалкилакрилатов для получения волокон и тканей с водо-, масло-, кислото-, грязеотталкивающей способностью.

Таким образом, теоретическое обоснование способов получения дисперсных систем на основе полифторалкилакрилатов, состав, структура частиц дисперсной фазы и коллоидно-химические свойства которых обеспечивают достижение высокого уровня антиадгезионных свойств волокнистых материалов является актуальной научной проблемой, решение которой позволит создавать материалы, имеющие большое значение для развития промышленного потенциала страны.

Целью работы являлась разработка научных и технологических принципов синтеза водных дисперсий (латексов) поли- и сополифторалкилакрилатов и получения композиций на основе продуктов отечественного производства для поверхностного модифицирования волокнистых материалов с целью придания антиадгезионных свойств.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие задачи:

- анализ основных факторов, определяющих формирование на твердых поверхностях антиадгезионных покрытий и выявление технологических параметров получения фторполимерных композиций, обеспечивающих текстильным материалам высокий уровень масло- водоотталкивающих свойств;

- исследование механизма, закономерностей синтеза и разработка технологически приемлемых методов получения латексов поли- и сополифторалкилакрилатов, формирующих антиадгезионные покрытия на поверхности волокнистых материалов;

- изучение условий формирования и особенностей композиционной структуры частиц при смешении латексов полифторалкилакрилатов с водными дисперсиями полимеров, не содержащих в своем составе фтора;

- установление взаимосвязи строения поли- и сополифторалкилакрилатов, состава и коллоидно-химических характеристик полученных дисперсий с антиадгезионными свойствами модифицированных волокнистых материалов и на этой основе разработка оптимальных условий получения дисперсных и нанодисперсных систем, обеспечивающих волокнистым материалам высокий уровень несмачиваемости;

- разработка способов получения волокнистых материалов, модифицированных дисперсными системами на основе поли- и сополифторалкилакрилатов и композиций на их основе, обеспечивающих высокий уровень водо- маслоотталкивающих свойств при значительном снижении содержания фторсодержащего прекурсора.

Научная новизна. В работе впервые:

- сформулированы представления о влиянии длины и строения алкильных радикалов полифторалкилакрилатов и установлено, что полимеры, содержащие линейный фторалкильный радикал, обеспечивают наибольшее снижение поверхностной энергии и сообщают более

высокий уровень масло-, водоотталкивающих свойств, чем фторполимеры с разветвленным фторалкильным радикалом, в том числе содержащим атом кислорода, что связано с изменением скорости ориентационных процессов и структуры образующегося полимерного слоя;

- установлена связь между химическим составом сополимеров фторалкилакрилатов с виниловыми мономерами различного строения, и их способностью сообщать волокнистым материалам антиадгезионные свойства. Обнаружен высокий уровень маслоотталкивающих свойств волокнистых материалов, модифицированных сополимерами, содержащими звенья мономеров гидрофильного характера (диметиламиноэтилметакрилат и его четвертичную соль с диметилсульфатом);
- установлено, что уровень кислотоотталкивающих свойств модифицированных материалов возрастает с увеличением длины радикала поли- ω -гидрофторалкилакрилатов и экстремально зависит от состава их сополимеров со стиролом, что связано с образованием сополимеров с высокой температурой стеклования, приводящих к формированию дефектных модифицирующих слоев;
- установлена возможность образования в процессе эмульсионной полимеризации фторалкилакрилатов при 100%-ной конверсии мономеров устойчивых дисперсных систем с наноразмерными частицами за счет использования эмульгатора с концентрацией, существенно превышающей ККМ;
- методом миниэмульсионной полимеризации с использованием ультразвукового диспергирования эмульсии мономера впервые получены нанодисперсии поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата (поли-М-5) со средним размером (радиусом) частиц ~ 40 нм. Установлено, что изменение механизма эмульсионной полимеризации при применении ультразвука на стадии эмульгирования

мономера за счет формирования ультратонких дисперсий мономера вызывает существенное повышение скорости полимеризации и увеличение порядка реакции по ПАВ;

- показано, что структура слоя фторполимера, формируемого латексом с наноразмерными частицами, обеспечивает поверхности волокнистых материалов более высокий уровень олеофобности и эффект ультрагидрофобности;
- обоснована и экспериментально подтверждена возможность образования латексов с композиционной структурой частиц при смешении высокогидро-,олеофобных латексов полифторалкилакрилатов с различными типами промышленных латексов. Установлено формирование структуры типа «ядро-оболочка» при взаимодействии компонентов дисперсной фазы обычного СКД-1С и нанодисперсного латекса (поли-М-5);
- показана возможность модификации волокнистых материалов поли-М-5 не в форме латекса, а в виде раствора полимера в сверхкритическом CO_2 , что обеспечивает более высокий уровень гидро-, олеофобных свойств и экологическую безопасность процесса;
- методом электроформования из растворов сополимеров тригидроперфторамакрилата со стиролом получены нановолокнистые материалы, которые проявляют комплекс водо-, кислотоотталкивающих свойств без дополнительной термообработки.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость работы заключается в том, что ее результаты можно квалифицировать как новое достижение в развитии социальнозначимого направления современной науки - химии и технологии получения полимерных волокнистых материалов, улучшающих условия труда и жизни человека и сохраняющих его здоровье. Теоретические выводы и положения диссертации позволили обосновать способы регулирования структуры антиадгезионного покрытия на поверхности волокнистого

материала за счет направленного изменения состава и коллоидно-химических свойств дисперсий полифтороалкилакрилатов, используемых для модификации, и разработать на их основе технологические принципы получения материалов с пониженной смачиваемостью.

Разработаны и проверены в опытно-промышленных условиях технологические режимы получения латекса сополимера на основе дигидроперфторгептилакрилата и диметиламиноэтилметакрилата (латекса ЛФМ-Д) и сополимера тригидроперфтоамилакрилата со стиролом (латекс ЛФМ-2). Разработаны технические условия и выпущены опытная (ЛФМ-Д) и производственная (ЛФМ-2) партии латексов.

Оптимальные параметры технологического процесса получения модифицированных волокнистых материалов с использованием латексов ЛФМ-Д и ЛФМ-2 проверены в производственных условиях на действующем оборудовании для заключительной отделки текстильных материалов по непрерывному способу. Выпущены опытные и опытно-промышленные партии хлопчатобумажных и вискозно-лавсановых тканей с высоким уровнем масло-, и кислотоотталкивающих свойств. Испытания модифицированных материалов в условиях опытной носки показали высокую эффективность их использования в качестве защитной спецодежды работников ряда отраслей промышленности.

Предложен способ получения устойчивых нанодисперсий в процессе эмульсионной полимеризации фторалкилакрилатов, обеспечивающий повышение уровня несмачиваемости вязких волокон.

Установлены оптимальные параметры процесса получения латекса полиперфтопернтотокситетрафторпропилакрилата с наноразмерными частицами (ЛФМ-Н-У) методом миниэмульсионной полимеризации с использованием ультразвука на стадии приготовления эмульсии мономера.

Разработан способ получения волокнистых материалов с антиадгезионными свойствами путём их обработки модифицирующими композициями на основе фторполимерных латексов и латексов сополимеров с

умеренной гидро-, олеофобностью, эффективность которых для снижения смачиваемости волокнистых материалов зависит от дисперсности частиц. Использование для получения композиций нанодисперсного фторполимерного латекса, одновременно с приданием материалам высокого уровня гидро-, олеофобности обеспечивает снижение на 40-50% количества фторполимера. 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 при производстве спецодежды работников, контактирующих с маслами, нефтью и нефтепродуктами.

Установлена высокая эффективность использования полифторалкилакрилатов в композиции с антимикробным веществом, что обеспечивает возможность расширения областей их применения для изготовления текстильных изделий медицинского назначения: перевязочных материалов, защитной одежды хирургов, больничных покрывал, матрасов и т.п.

Впервые показано, что электроформование из растворов сополимера тригидроперфторамилакрилата и стирола в ДМФА позволяет получать волокнистые материалы, обладающие ультрагидрофобными и кислотоотталкивающими свойствами.

Материалы диссертации использованы при написании трех учебных пособий и в лекционных курсах дисциплины «Антиадгезионные полимерные и волокнистые материалы» для подготовки аспирантов и магистрантов по направлению Химическая технология (2010-2016 гг.) и дисциплины «Функционально-активные полимерные материалы» магистерской программы «Химическая технология полимерных волокон и композиционных материалов» по направлению 18.04.01 Химическая технология (2010 – 2018 гг.).

На защиту выносятся:

- представления о соотношении структурного или коллоидного факторов для достижения уровня антиадгезионных свойств при модификации твердых поверхностей поли- и сополифторалкилакрилатами; эффективность полифторалкилакрилатов с линейным строением фторалкильного радикала для снижения смачиваемости волокнистых материалов определяется изменением скорости ориентационных процессов и характером структуры образующегося полимерного слоя;

- направленное регулирование коллоидно-химических характеристик латексов в процессе эмульсионной полимеризации (уменьшение размера частиц латекса и снижение величины дзета-потенциала) обеспечивает высокий уровень водо-, маслоотталкивающих свойств материалов, модифицированных водными дисперсиями полифторалкилакрилатов; структура слоя, формируемого фторполимерными латексами с наноразмерными частицами, обеспечивает поверхности волокнистых материалов эффект ультрагидрофобности и наиболее высокий уровень олеофобности;

- обоснование целесообразности применения сополимеров фторалкилакрилатов, содержащих звенья мономеров гидрофильного характера, или композиций фторполимерных дисперсий с дешевыми и доступными промышленными латексами сополимеров, обладающих умеренной гидро-, олеофобностью, для придания волокнистым материалам высокого водо-, маслоотталкивающего эффекта;

- теоретическое обоснование и технологические принципы получения дисперсий и композиций на основе полифторалкилакрилатов и сополифторалкилакрилатов, обеспечивающие разным типам волокон и волокнистым материалам высокий уровень водо- и маслоотталкивающих свойств; рекомендации по реализации научных и практических результатов.

Методы исследования. При выполнении диссертационной работы были использованы химические, физико-химические, физические и расчетные

методы: газожидкостная хроматография, осмометрия, УФ-спектроскопия, макроэлектрофорез для определения заряда латексных частиц, методы светорассеяния (оптический метод и динамического светорассеяния) для оценки их размера и порога быстрой коагуляции латексов, электронная сканирующая микроскопия и атомно-силовая микроскопия, дифференциально-термический анализ, компьютерное моделирование структуры фрагментов макромолекул с использованием программы CS Chem3D Pro, оценка кинетических и энергетических характеристик дисперсных систем и математическое моделирование технологических процессов проведены с использованием пакетов прикладных программ.

Апробация результатов работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на 39-ти Всероссийских и Международных научно-технических конференциях и симпозиумах: XI Международный симпозиум "Химия и технология целлюлозы", Румыния, Яссы, 1995; Korea-Russia Joint Seminar on chemical technologies "Chemistry today and tomorrow", Moskva, 1996; Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике, Москва, 1998г.; Международная конференция по химическим волокнам «Химволокна-2000», Тверь, 2000; Международная конференция "Текстильная химия - 2000", Иваново, 2000; III и IV Международном Конгрессе химиков-текстильщиков-кolorистов, Москва, 2000, 2002; Международные научно-технические конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (Текстиль-2003, 2004-2006, 2008-2013), Москва, 2003 - 2006, 2008 – 2013; Международной научно-технической конференции «Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности» («Прогресс-2002», «Прогресс-2004»), Иваново, 2002, 2004; XVI European Chemistry at Interface Conferens, Vladimir, 2003; 3-5-ая Всероссийские Каргинские конференции «Полимеры-2004», «Наука о полимерах – 21 веку», «Полимеры-2010», Москва, 2004, 2007 и 2010; Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на

межфазных границах» (Фагран-2004), Воронеж, 2004; Международные конференции «Композит -2001», «Композит-2004», Саратов, 2001, 2004; Международная конференция «Физико-химические основы новейших технологий XXI века», Москва, 2005; II и IV Всероссийские научные конференции «Физико-химия процессов переработки полимеров», Иваново, 2002 и 2009; Международной научно-практической конференции «Нанотехнологии в индустрии текстиля», Москва, 2006; II научно-практической конференции «Нанотехнологии в текстильной и легкой промышленности», Москва, 2011, Международная научно-практическая конференция: «Нано-, Био, Информационные технологии в текстильной и легкой промышленности», Иваново, 2011; IV Всероссийская конференция по химической технологии с международным участием (ХТ-12), Москва, 2012; Международной научно-практической конференции «Сегодня и завтра медицинского, технического и защитного текстиля. Роль традиционных и высоких технологий» (Медтекстиль-2012), Москва, 2012; Международная научная конференции «Новое в технике и технологии текстильной и легкой промышленности», Витебск, 2013; Международные научно-технические конференции «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности» (Инновации-2013, Инновации-2015), Москва 2013, 2015; Международная научная конференция «Наноструктурные волокнистые и композиционные материалы», Санкт-Петербург, 2016; Международный научно-технический Форум «Первые международные Косыгинские чтения», Москва 2017.

Работа проводилась в соответствии с основными направлениями научных исследований кафедры химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов ФГБОУ ВО РГУ им.А.Н.Косыгина и в рамках тем, выполняемых по государственным и отраслевым программам («Университеты России» (1992-1996 г.), «Текстиль России» (1994-1996), «Развитие научного потенциала высшей школы» (2005 г.), гранта Министерства образования России по фундаментальным исследованиям в области технических наук

(проект № Т02-10.1-1645, 2003-2004 гг.), Государственного задания Минобрнауки России (проект № 10.7554.2017/8.9, 2017-2019).

Публикации. По теме диссертации опубликована 41 научная статья, из них 29 в журналах ВАК РФ, рекомендованных для опубликования основных научных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук, получено 3 патента РФ и 2 авторских свидетельства, издано 3 учебных пособия, содержащих отдельные результаты исследования.

Личный вклад автора состоял в выборе направлений исследований на основе анализа литературных источников, постановке целей и конкретных задач, планировании и проведении основных исследований, анализе и обобщении результатов экспериментальных исследований, выполненных как самим автором, так и в составе научного коллектива, выполнявшего работы в рамках госбюджетных и хоздоговорных тем, написании публикаций.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, основной части, включающей 7 глав, выводов, списка литературы из 252 наименований и приложения. Диссертация изложена на 302 страницах, содержит 86 таблиц и 91 рисунок.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Принципы снижения смачиваемости волокнистых материалов

Под смачиванием понимают адгезионное взаимодействие, которое происходит на поверхности раздела фаз и, поэтому, определяется свойствами поверхности твердого тела и свойствами смачивающей жидкости [1,2]. 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 или углом смачивания Θ (рисунок 1.1) [3].

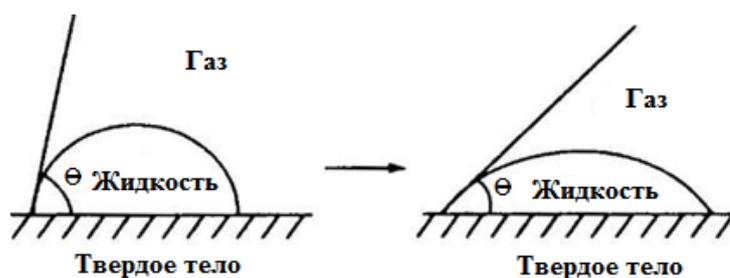


Рисунок 1.1 – Растекание капли жидкости по поверхности твердого тела

При растекании капли по поверхности площади контактирующих поверхностей «жидкость – твердое тело» и «жидкость – газ» увеличиваются, а площадь контакта «твердое тело–газ» и краевой угол Θ уменьшаются. Таким образом, величина краевого угла Θ 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 ($\sigma_{тж}$).

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

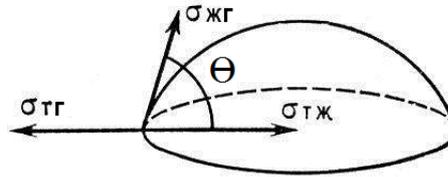


Рисунок 1.2 – Поверхностные силы, определяющие смачивание

Межфазное натяжение $\sigma_{тж}$ и горизонтальная компонента поверхностного натяжения $\sigma_{жг}$ жидкости, равная $\sigma_{жг}\cos\Theta$, действуют в противоположном направлении. Поэтому в состоянии равновесия, 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 этим уравнением, снижение поверхностной энергии твердых тел, 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. Поскольку чаще всего смачивающей жидкостью является вода, 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.

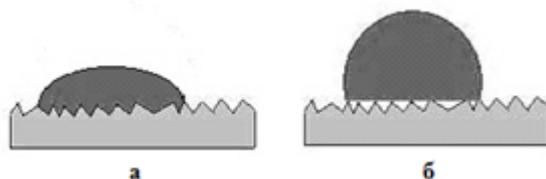


Рисунок 1.3 – Смачивание твердой поверхности при заполнении впадин шероховатости жидкостью (водой) (а) и при заполнении впадин воздухом (б)

Для расчета $\cos\Theta$ в первом случае используют формулу Венцеля (1.2), во втором – Касси-Бакстера (1.3) [5,6]:

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

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

- где Θ_k – угол смачивания шероховатой поверхности;
 Θ_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.

Шероховатость характеризуется также отношением кажущегося краевого угла Θ^* к истинному Θ [2]:

$$k = \frac{\cos\Theta^*}{\cos\Theta} \quad (1.4)$$

Поверхности с $k=1$ очень редки, наиболее близко к такой поверхности подходит свежеполированное стекло, у текстильных материалов эта величина обычно $> 1,5$.

В работе [7] при сравнении краевых углов, образуемых на нитях и волокнах, был сделан вывод, что шероховатость влияет на смачиваемую способность. Кажущийся краевой угол смачивания для тканей будет меньше, чем для отдельных волокон, если истинный краевой угол меньше 90° , и наоборот кажущийся краевой угол смачивания для тканей будет больше, чем для отдельных волокон, если истинный краевой угол больше 90° .

Следовательно, шероховатость поверхности способствует увеличению несмачиваемости для плохо смачивающихся поверхностей и наоборот.

Для поверхностей, в которых шероховатость на микромасштабе совмещается с шероховатостью на наномасштабе поверхности с учетом микроособенностей 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 достичь значительного увеличения значения краевого угла вплоть до 180° .

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

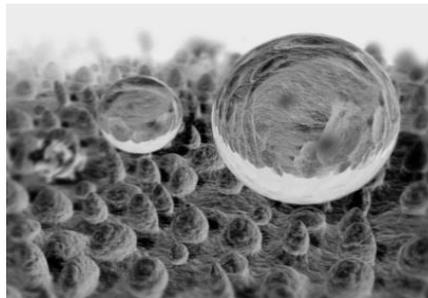


Рисунок 1.4 – Капля воды на поверхности листа лотоса

Кроме шероховатости, реальный текстильный материал обладает пористостью, т.е. имеет микро- и макропоры. При взаимодействии таких материалов с жидкостью необходимо учитывать проявление сил капиллярного всасывания. В этом случае применимо уравнение Лапласа (1.5), связывающее капиллярное давление (P_k) с поверхностным натяжением жидкости ($\sigma_{жг}$) и средним радиусом капилляров (r_k):

$$P_k = \frac{2\sigma_{жг} \cos\Theta}{r_k} \quad (1.5)$$

Когда $P_k < 0$, жидкость не проникает в капилляры ткани и не смачивает ее, это может быть реализовано при величине краевого угла смачивания поверхности волокон больше 90° [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 ($\sigma_{кр}$). Критическая поверхностная энергия определяется как точка, в которой прямая, выражающая зависимость $\cos\Theta$ от поверхностного натяжения жидкостей (зависимость Цисмана), пересекает линию нулевого краевого угла, т. е. линию, соответствующую полному смачиванию, как это показано на рисунке 1.5 для политетрафторэтилена.

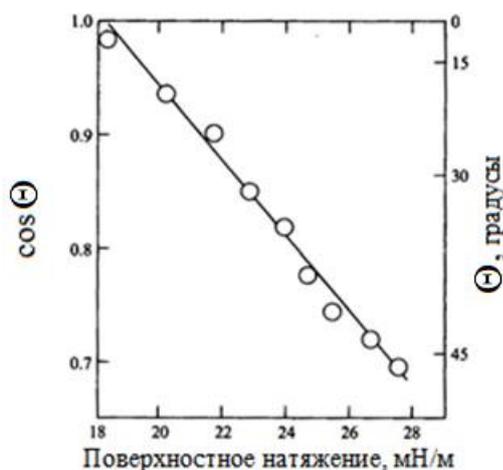


Рисунок 1.5 – Зависимость Цисмана для *n*-алканов на политетрафторэтилене

Теоретически все жидкости, поверхностное натяжение которых равно или ниже $\sigma_{кр}$, должны растекаться по этой поверхности. Однако на практике $\sigma_{кр}$ не является постоянной величиной для данного твердого тела, а несколько

меняется в зависимости от природы жидкости [11,12] и структуры поверхности.

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

Как видно из этой таблицы, поверхности с наименьшими значениями $\sigma_{кр}$ и, следовательно, с наименьшим значением поверхностной энергии содержат группы $-CF_3$. Замена всего одного атома фтора на атом водорода приводит к заметному возрастанию величины $\sigma_{кр}$. Низкое значение $\sigma_{кр}$ указывает на низкую адгезию жидкостей к поверхностям, содержащим трифторметильные группы. Иногда наличие концевой CF_3 -группы не приводит к заметному снижению смачиваемости из-за появления диполя, связанного с $-CF_2-CH_2$ -группировкой, что дает противоположный эффект.

Таблица 1.1 – Зависимость критической поверхностной энергии от природы групп, локализованных на поверхности полимера, при 20°C [3]

Поверхностные группы	$\sigma_{кр}$, мН/м
<i>Фторуглеродные поверхности</i>	
$-CF_3$	6
$-CF_2H$	15
$-CF_3$ и $-CF_2-$	17
$-CF_2-CF_2-$	18
$-CF_2-CFH-$	22
$-CF_2-CH_2-$	25
$-CFH-CH_2-$	28
<i>Углеводородные поверхности</i>	
$-CH_3$ (кристалл)	20-22
$-CH_3$ (монослой)	22-24
$-CH_2-CH_2-$	31
$-CH-$ (фенильного цикла)	35
<i>Хлоруглеродные поверхности</i>	
$-CH_2-CHCl-$	39
$-CH_2-CCl_2-$	40
$-CCl_2-$	43

Поверхности, содержащие CH_3 -группы, характеризуются меньшими значениями $\sigma_{кр}$, по сравнению с поверхностями, включающими $-CH_2$ -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 [13,14].

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

1.2. Основные типы соединений, используемы для гидро-, олеофобизации волокнистых материалов

Для придания волокнистым материалам масло-, водоотталкивающих свойств используются разнообразные низко- и высокомолекулярные соединения, в порядке возрастающей эффективности можно выделить три группы соединений.

К первой относят 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) ($\sigma_{кр} = 31\text{--}61$ мН/м).

Ко второй группе относят кремнийорганические соединения (силиконы, силаны, полиалкилгидросилоксаны, аминоалкоксисилоксаны и др.) ($\sigma_{кр} = 14\text{--}21$ мН/м).

К третьей группе олео-, гидрофобных соединений относят фторированные углеводороды ($\sigma_{кр} = 6\text{--}18$ мН/м) [2].

На протяжении продолжительного времени основу модифицирующих препаратов для придания водоотталкивающих свойств текстильным материалам составляли углеводороды с длинным алкильным радикалом и кремнийорганические соединения, обладающие достаточно высокой эффективностью и сравнительно невысокой ценой на промышленном рынке. Как показал опыт применения таких препаратов, к концу XX века лидирующие позиции в текстильной промышленности заняли кремнийорганические соединения, именно этот тип модификатора нашел широкое применение в области получения материалов 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 [15]. Конформация силикона на поверхности такова, что основная силоксановая цепь взаимодействует с поверхностью, а метильные (алкильные) группы ориентированы наружу (рисунок 1.6).

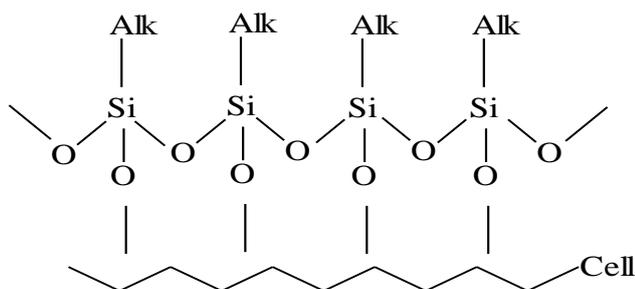


Рисунок 1.6 – Расположение групп полиалкилгидроксилосилана на поверхности

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

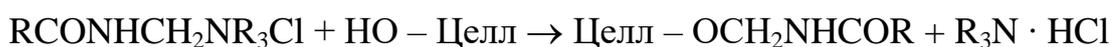
Для получения волокнистых материалов и покрытий, обладающих одновременно гидро-, олеофобными свойствами, лидирующие позиции занимают фторсодержащие соединения [2, 3, 9, 10, 13-17]. Это связано со специфическими свойствами атома фтора. Связь -C-F- отличается меньшей поляризуемостью, инертностью, высокой прочностью, малой склонностью к внутри- и межмолекулярным взаимодействиям. Все это обуславливает низкую поверхностную энергию материалов, содержащих фторорганические соединения.

Использование для обработки текстильных материалов большинства типов низкомолекулярных фторсодержащих соединений дает возможность придавать материалам сравнительно невысокий, однако достаточно устойчивый при многократных водных обработках уровень масло-, водоотталкивающих свойств. По-видимому, это объясняется распределением фторсодержащего соединения по всему объему волокна, вследствие чего не обеспечивается необходимая плотность и концентрация реагентов на его поверхности волокна.

Прочные химические связи могут возникнуть и при взаимодействии фторорганических соединений с функциональными группами макромолекул

текстильных материалов, что обеспечивает более высокую устойчивость олео-, гидрофобных свойств модифицированных текстильных материалов при мыльно-щелочных обработках. К таким соединениям относятся фторсодержащие амиды карбоновых кислот, фторалкилсодержащие эпоксисоединения, перфторалкилпроизводные замещенных триазинов, а также фторсодержащие четвертичные аммониевые соли. При обработке текстильных материалов этими типами соединений достигается резкое снижение поверхностной энергии модифицированных волокон и тканей (до 8–15 мН/м) [13].

Фторсодержащие четвертичные аммониевые соли, как правило, растворимы в воде. При их использовании для модифицирования целлюлозных материалов взаимодействие с ОН-группами целлюлозы происходит в процессе термообработки при 110-180°C и описывается схемой:



Однако синтез таких солей является многостадийным и технологически трудно осуществим, что ограничивает практическое применение указанного метода модифицирования текстильных материалов.

В ряду модификаторов особое место занимают фторсодержащие полимеры, которые вследствие своей хемостойкости и антиадгезионных свойств, широко применяются в различных отраслях промышленности – при изготовлении электротехнических и механических изделий в качестве защитных антикоррозийных покрытий реакторов, гальванических ванн, форм для литья смол и изготовления изделий из каучука и пластиков, а также как антиадгезивы для ленточных транспортеров и других аналогичных устройств, в химической и текстильной промышленности.

Фторсодержащие полимеры относятся к числу соединений, которые при обработке текстильного материала из-за больших размеров молекул по сравнению с низкомолекулярными соединениями не проникают вглубь, а локализируются в поверхностном слое волокна, образуя тем самым новую

поверхность, свойства которой будут определяться свойствами нанесенного на нее вещества [13].

Наиболее часто встречающимися представителями данного типа модификаторов являются препараты на основе: политетрафторэтилена (ПТФЭ) [18-24], полифторалкилакрилатов (ПФАА) [25-32], поливинилиденфторида (ПВДФ) [33], полиарилэфироксадиазолов [34] и фторсодержащих полиимидов [35].

Качество масло- и водоотталкивающей обработки текстильных материалов фторсодержащими полимерами определяется, в первую очередь, длиной фторсодержащих радикалов–заместителей и расположением в них фторуглеродных групп.

Большинство фторуглеродных модифицирующих препаратов состоит из основной цепи, способной образовывать на волокне водонерастворимое соединение, в которой имеются фторсодержащие заместители, от химического строения которых зависит водо-, маслоотталкивающая способность полимера. Основная цепь чаще всего является полимером линейного строения на основе акриловых или метакриловых мономеров, она слабо влияет на водо-, маслоотталкивающие свойства тканей, но определяет прочность закрепления фторполимера на волокне и устойчивость свойств к стирке и химчистке, поскольку увеличение длины полимерной цепи затрудняет процесс удаления нанесенного полимера.

Высокое качество обработки обеспечивают только те фторсодержащие соединения, которые способны образовывать на волокне пленку из плотно прилегающих друг к другу и ориентированных в сторону жидкой фазы предельно фторированных углеводородных радикалов (рисунок 1.7), что способствует максимальному уменьшению свободной поверхностной энергии волокна и, следовательно, резкому снижению его смачиваемости водой и маслами.



Рисунок 1.7 – Ориентация гидро-, олеофобных групп на волокне

Влияние длины и строения фторалкильных радикалов в ПФАА подробно изучено в работе [36]. При исследовании эффективности применения для модификации текстильных материалов ряда полифторалкилакрилатов (таблица 1.2) показано, что длина радикала оказывает значительное влияние и наиболее высокий уровень антиадгезионных свойств достигается при использовании полимеров–модификаторов, содержащих перфторированный радикал с не менее 6-7 атомов углерода.

Таблица 1.2 – Влияние длины фторалкильного радикала полимера на антиадгезионные свойства обработанных тканей

$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOR}_f$, где R_f	Маслоотталкивающие свойства, усл.ед.	Водоотталкивающие свойства, баллы
$-\text{CF}_3$	0	50
$-\text{C}_2\text{F}_6$	60	70
$-\text{C}_3\text{F}_7$	90	70
$-\text{C}_5\text{F}_{11}$	100	70
$-\text{C}_7\text{F}_{15}$	120	70
$-\text{C}_9\text{F}_{19}$	130	80

Замена всего одного атома фтора на водород в CF_3 -группе перфторированных соединений, как указывалось выше, резко повышает их поверхностную энергию и снижает гидро-, олеофобные свойства волокнистых материалов (таблица 1.1).

Строение фрагмента, связывающего основную полимерную цепь с перфторалкильным радикалом, также имеет большое значение с точки зрения

где R= -H, -ОСОСН₃, были получены материалы с высоким и устойчивым уровнем водо-, маслоотталкивающих свойств.

Прививочная полимеризация к целлюлозе перфторгептилакрилата в присутствии обратимой ОВС Fe²⁺-H₂O₂-аскорбиновая кислота, осуществленная в работе [38], обеспечила высокую скорость прививки и позволила получить волокнистые материалы с высоким уровнем водо-, масло- и кислотоотталкивающих свойств.

Одним из важных факторов, влияющих на экономическую сторону использования полимеров-модификаторов для поверхностного модифицирования, является концентрация фторсодержащего соединения на волокне. Почти все технические фторсодержащие продукты дают близкую к максимальной олеофобность при осаждении на волокне около 0,5% основного вещества. Однако устойчивость свойств модифицированной поверхности к стирке и химчистке увеличивается с ростом концентрации. Если не принимать во внимание стоимость фторсодержащего препарата, то оптимальной была бы концентрация 1% или даже выше [36].

Так, в работе [39] при получении привитого сополимера полиэтилентерефталата и полиперфтороктил-2-этилакрилата (–СН₂–СН–СООСН₂–СН₂–СОО–С₂Н₄–С₈F₁₇)_n, установлено, что увеличение количества привитого полимера до 3,65% позволяет придавать материалу высокий уровень масло-, водоотталкивающих свойств за счет образования более равномерного полимерного слоя.

Масло-, водоотталкивающие свойства текстильных материалов, модифицированных методом прививочной полимеризации, устойчивы к многократным химчисткам и стиркам. Однако получение модифицированных материалов этим методом имеет ряд существенных недостатков, которые делают его малоприменимым для практического использования. Такими недостатками являются:

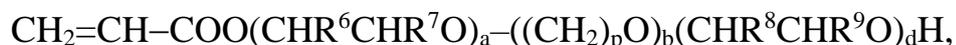
- нерациональное использование мономеров из-за вероятности протекания, наряду с привитой сополимеризацией, побочной реакции гомополимеризации;

- летучесть, огнеопасность и токсичность мономеров и, вследствие этого, невозможность работы на открытом оборудовании [40].

Поэтому основным методом придания текстильным материалам антиадгезионных свойств является поверхностное нанесение полимеров (сополимеров)-модификаторов или их композиций.

Наиболее широко среди полимерных продуктов представлен класс двух- и более компонентных сополимеров, получаемых на основе фторсодержащих мономеров. В качестве сомономеров при синтезе таких сополимеров используются разнообразные виниловые соединения, не содержащие в своем составе фтора. Так, например, для придания текстильным материалам водо-, маслоотталкивающих свойств в работах [41, 42] использованы сополимеры различного состава:

- сополимер, полученный при совместной сополимеризации мономеров:



где $\text{R}^{1-9} = \text{H}$ или CH_3 , $n = 2-6$, $m = 1-20$, $x, y, z, a, b, d = 0-30$, $x + y + z$ и $a + b + d \geq 2$, $p = 3-6$. Сополимеризацию проводят в присутствии эмульгатора, содержащего 60-100% неионогенного ПАВ.

- сополимер, полученный при совместной полимеризации мономеров формулы:



где R_f – перфторалкил C_{4-16} ; $\text{R}=\text{H}$ или алкил C_{1-4} ; R^1 и $\text{R}^2=\text{H}$ или алкил C_{1-8} . Дисперсия состоит из 50-85% воды, 2-10% органических растворителей, 15-40% сополимера и ПАВ.

Для придания водо- и маслоотталкивающих свойств волокно обрабатывают при 90-170 °С раствором или дисперсией, содержащей до 4% фторполимеров, содержащих звенья $-\text{CF}_2-\text{CHR}^F$, где R^F – перфторалкил или перфторполиэфир формулы: $-\text{O}(\text{R}^{F1}\text{O})_n(\text{R}^{F2}\text{O})_n\text{R}^{F3}$, где R^{F1} , R^{F2} – перфторалкил

C_{1-6} ; R^{F3} – перфторалкил или перфторциклоалкил C_{1-6} ; $n, m = 0 \div 10$ с размером частиц < 300 нм [43, 44].

Дисперсия, образующая пленку с водо-, маслоотталкивающими свойствами на поверхности текстильных материалов, состоит из алкоксисиланового ПАВ формулы $CF_3(CF_2)_n-R_m-X_p(OA)_{3-p}$, где n – целое число; R – алкилен, винилен, этинилен, арилен или группа, содержащая атомы Si или O; $m = 0$ или 1; X – H, алкил, алкоксил, фторалкил, фторалкоксил; A – алкил; $p = 0, 1$ или 2 [45].

Для получения водных эмульсий с увеличенной стабильностью, придающих масло-, водоотталкивающие свойства текстильным материалам, первоначально проводят сополимеризацию в воде – 50-85% перфторалкилэтилакрилатов формулы $R_fQACOCR=CH_2$, 1-8% винилиденхлорида, 10-25% алкил C_{248} – (мет)акрилатов в присутствии 0,25-5% катионных и возможно неионогенных ПАВ. Затем добавляют анионные ПАВ в количествах, достаточных для получения ζ -потенциала $+15 - +30$ мВ [46].

Водоотталкивающая композиция получена в виде смеси полимера А, полученного сополимеризацией 60% метакрилата, содержащего полифторалкильные группы (а), и 40% (мет)акрилатных мономеров, не содержащих полифторалкильных групп (в), и полимера В, полученного сополимеризацией 0-60% мономера (а), 0-30% мономера (в) и мономера (с) – циклогексилметакрилата, в присутствии маслорастворимых инициаторов полимеризации [47].

Для придания грязеотталкивающих свойств ковровым покрытиям используют дисперсию в воде и растворителях перфторированных органических соединений, содержащих мочевиные, уретановые или эфирные связи и анионного нефторированного ПАВ (соли α -сульфонируемых кислот) [48].

Особое место среди фторсодержащих сополимеров занимают блок или статистические сополимеры, содержащие звенья гидрофильных сомономеров, таких как эфиры акриловой или метакриловой кислот, гликолевые эфиры малеиновой, итаконовой и других двухосновных кислот, оксиэтилированные фрагменты [13]. Использование таких гидрофобно-гидрофильных сополимеров позволяет придавать текстильным материалам наряду с масло-, водоотталкивающими и способности к удалению грязи, что особенно важно для гидро-,олеофобных материалов, которые из-за малого набухания в моющих растворах с трудом очищаются от загрязнений. Шерман и Смит [49] объяснили маслоотталкивающие и гидрофобные свойства блок-сополимеров на основе так называемого «flip-flop» механизма поверхностной реориентации (рисунок 1.8). Согласно этому механизму, свойства поверхности зависят от ее окружения. Суть его состоит в том, что на воздухе фторорганические радикалы ориентируются перпендикулярно к модифицированной поверхности, образуя новую поверхность с минимальной свободной энергией, что обеспечивает маслоотталкивающий эффект. Однако в воде макромолекулы фторорганического сополимера реориентируются гидрофильными фрагментами наружу, в результате чего образуется преимущественно гидрофильная поверхность, например, полиоксиэтиленовая [9].

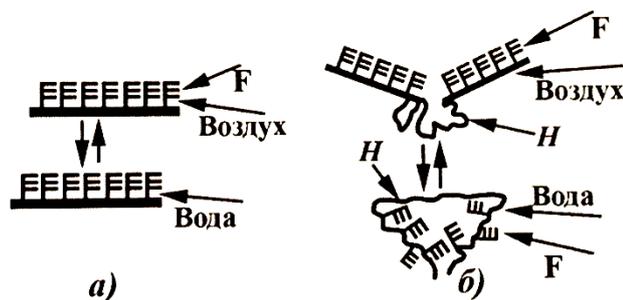


Рисунок 1.8 – Переориентация олеофобно-гидрофобного (а) и олеофобно-гидрофильного (б) фторсодержащих соединений на воздухе и в воде [49]

Важным направлением в развитии технологии модифицирования волокнистых материалов с целью придания им антиадгезионных свойств

является использование не индивидуальных фторсодержащих полимеров, а композиций на их основе [50, 51]. В состав таких композиций вводят от 5 до 50% разнообразных добавок, в том числе полимерных, не содержащих в своем составе фтора. Это предпринимается как с целью сообщить волокнистому материалу одновременно с гидро-, олеофобностью, другие ценные свойства: повышенные водоотталкивающие, антистатические, антимикробные, огнезащитные, способность к малой сминаемости, эффективному грязеудалению, так и для повышения устойчивости свойств в процессе эксплуатации [25, 27, 50-52].

Для повышения эффекта гидрофобности предлагается комбинировать фторполимерные продукты с гидрофобизирующими агентами: кремнийорганическими соединениями, производными метилолмеланина и стеариновой кислоты, полистирольными латексами и другими добавками.

В патентах [53-55] для придания волокнистым материалам комплекса свойств - устойчивости к загрязнению, антимикробных, огнезащитных свойств и несмачиваемости различными жидкостями используют композиции, включающие 15-70% фторполимерного латекса, например марки Teflon[®] 8070, а также функциональные добавки: 0,25-4% антимикробного вещества, 5-20% фосфорорганического соединения, 0,1-3% отверждаемой мочевиноформальдегидной смолы.

С целью повышения устойчивости достигаемого гидро-, олеофобного эффекта к мыльно-водным и другим обработкам в состав композиций вводят сшивающие реагенты, которые содержат функциональные группы, способные к реакции с активными группами волокнообразующего полимера, такими, например, как гидроксильные группы целлюлозы. В результате образуются жесткие сетчатые структуры на поверхности волокна, которые как бы «закрепляют» фторорганический препарат и замедляют его удаление [13].

Традиционными сшивающими агентами, использовавшимися для целлюлозы, являлись N-метилольные смолы, например производные метилолмеланина или диметилломочевина. Однако применение их

ограничено в настоящее время из-за содержания токсичного и мутагенного формальдегида.

В [56] описано применение для придания водо- и маслоотталкивающих свойств волокнистым материалам бесформальдегидной вододиспергируемой композиции, состоящей из смеси: А – сополимера мономеров, содержащих ОН- и перфторалкильные группы; В – сополимера мономеров, содержащих эпоксигруппы и мономеров, содержащих полифторалкильные группы; С – соединений, содержащих блокированные изоцианатные группы и неполимеризующиеся С=C связи и D – аминосодержащих смол.

В работе [57] показано, что 1,2,3,4 – бутантетракарбоновая кислота (БТКК) в присутствии гипофосфата натрия в качестве катализатора является эффективным бесформальдегидным сшивающим реагентом, улучшающим устойчивость водоотталкивающих свойств целлюлозных материалов, модифицированных фторполимерами, к стирке. Отмечается, что водоотталкивающие свойства образца, модифицированного фторполимером и 8% БТКК, были выше, чем у образца, обработанного только фторполимером. Уровень свойств, обеспечиваемый модифицированием волокнистых материалов фторполимерами, существенно снижается при стирке. Причиной ухудшения свойств могут быть условия стирки, в процессе которой происходит увеличение расстояния между поверхностью материала и гидрофобными фторалкильными группами.

Согласно данным о химическом составе поверхности материала, модифицированного фторполимерным латексом TG-490 японской фирмы «Dakin», полученным методом электронной сканирующей спектроскопии, главными элементами являются фтор и углерод [58]. В процессе стирки соотношение этих элементов в поверхностном слое материала изменяется, что указывает на конформационную перестройку фторсодержащих фрагментов, которая в свою очередь, приводит к их пространственной переориентации, и, как следствие, уменьшению уровня водоотталкивающих свойств. Однако такие перемещения могут быть обратимыми, если материал в дальнейшем

подвергнуть процессу термообработки (160⁰, 3 мин). Присутствие же сшивающих реагентов ограничивает возможность конформационных перестроек, улучшает силу сцепления пленки и адгезию ее к поверхности материала.

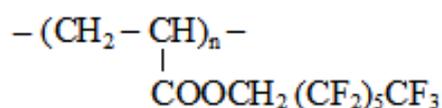
Аналогичные результаты получены в работе [59], где в качестве модификаторов использовали наноразмерную катионную дисперсию полифторалкилэтилакрилата $(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2\text{C}_8\text{F}_{17})_n$, которую получили радикальной водо-эмульсионной полимеризацией, и латекс, синтезированный путем сополимеризации с винилхлоридом. Высказано предположение, что в процессе замачивания волокнистого материала в коллоидном растворе и сушки при комнатной температуре происходит образование сложной структуры полимера-модификатора (пять или шесть слоев частиц латекса размером ~ 100 нм), имеющей малую адгезию к волокну. После нагревания в течение короткого времени при 150 °С плавление частиц латекса и снижение вязкости дисперсии обеспечивают перераспределение фторполимера на поверхности и увеличение адгезионного взаимодействия с волокном.

Процесс смачивания целлюлозных волокон, модифицированных фторполимером, при стирке может быть оправдан термодинамическими соображениями: действительно, поверхностная энергия системы полимер/вода высока из-за свойств гидрофобности CF_2 - и CF_3 -групп, а поверхностная энергия системы целлюлоза/вода низка из-за гидрофильного характера целлюлозы. Поэтому в процессе стирки может произойти разрыв однородного покрытия фторполимера на поверхности волокна, увеличение ее шероховатости и снижение уровня антиадгезионных свойств.

Уровень масло-, водоотталкивающих свойств модифицированных материалов, который уменьшается в процессе стирки, затем восстанавливается в процессе термообработки (глажения). Такие обратимые эффекты объясняются изменением пространственного расположения фторалкильных групп, что доказано при изучении химического состава

поверхности волокнистых материалов - в результате стирки происходит уменьшение содержания фтора и увеличение содержания кислорода [59].

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, Ruso-Guard (фирма «Хехст», Германия), Плувион ВРП (фирма «Боме», Швеция), Oleophobic С (фирма «Сиб», 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, 60]. Среди отечественных препаратов наиболее известен латекс ЛФМ-3 [37], представляющий собой водную дисперсию поли-1,1-дигидроперфторгептилакрилата:



В [61] проведено сравнительное исследование эффективности использования фторсодержащих препаратов для придания волокнистым материалам масло- и водоотталкивающих свойств. Объектами исследования в служили препараты Олеофобол С (фирма «Сиб»), Скотчгард FC-251 (фирма «3М») и ЛФМ-3. При сравнении отечественного и импортных препаратов наиболее существенное различие установлено в химическом составе препаратов, заряде частиц латексов и стабильности дисперсий. Как отечественный, так и импортные препараты сообщают волокнистым материалам при одном и том же содержании модификатора на волокне примерно одинаковый уровень несмачиваемости. В то же время

использование импортных препаратов, для которых характерно высокое содержание легколетучих органических веществ, осложняет технологию и ухудшает экологические показатели процесса обработки текстильных материалов этими препаратами [61]. Недостатками отечественного препарата является высокая цена и ограниченная сырьевая база.

1.3. Современные способы получения гидро-, олеофобных волокнистых материалов

Для придания гидро-, олеофобных свойств волокнистым материалам и изделиям используют, в основном, способы модифицирования, которые обеспечивают распределение модификатора в поверхностных слоях материала [62]. Одним из новых способов поверхностного модифицирования является «прямое фторирование» [63]. Этим термином называют процесс гетерогенного взаимодействия газообразного молекулярного фтора или его газовых смесей (с N_2 , He, Ar, O_2 и др.) с поверхностью полимерных материалов. «Прямое фторирование» обладает рядом важных с точки зрения практического его применения особенностей. 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 [64]. 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 [65-68].

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 1.9), толщина которых лежит в пределах 3,5-35 нм [69].

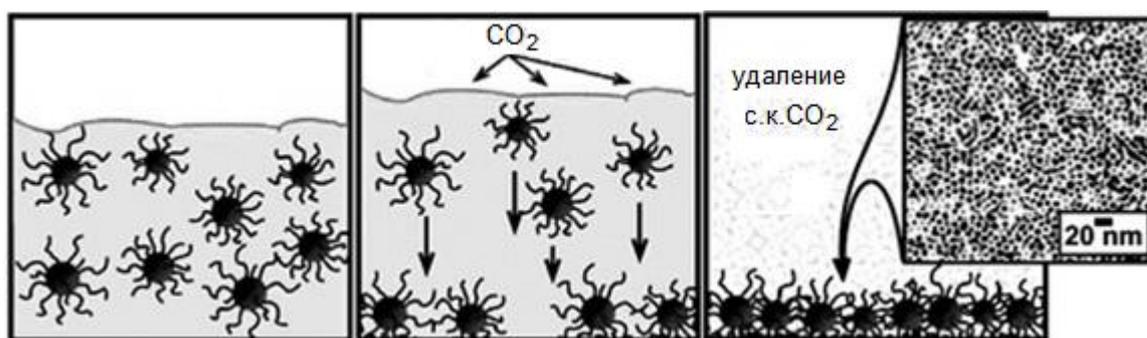


Рисунок 1.9 – Формирование покрытия полимера в среде сверхкритического CO_2 [69]

В работах [18, 70] показана возможность формирования на поверхности полиэфирных материалов покрытия из раствора ультрадисперсного политетрафторэтилена торговой марки «Форум» в с.к. CO_2 . Данный препарат состоит из смеси низкомолекулярных и высокомолекулярных перфторированных линейных цепей $(-\text{CF}_2-)_n$, при этом длина цепей в низкомолекулярной фракции может достигать десятков звеньев [19]. Данные об углах смачивания полученных модифицированных полиэфирных материалов приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Смачиваемость полиэфирной пленки и ткани, обработанных ПТФЭ из раствора в с.к.СО₂

Условия обработки		Угол смачивания водой, Θ°	
давление, МПа	температура, $^\circ\text{C}$	плёнки	ткани
20	90	119	137
40	70	91	139
50	70	99	138
50	90	106	135

Как видно из таблицы 1.3, уровень гидрофобности плёнки зависит от параметров её обработки. Поскольку во всех случаях модифицированное покрытие обладает одинаковым химическим составом, разные значения угла смачивания полиэфирной плёнки объясняются тем, что при обработке в растворе с.к.СО₂ изменяется её микрорельеф. В то же время краевой угол полиэфирной ткани не зависит от параметров обработки, при этом модифицированная ткань имеет $\Theta > 120^\circ$ и приобретает свойство ультрагидрофобности. Значительно большее проявление гидрофобного эффекта у ткани объясняется тем, что образующееся покрытие повторяет микрорельеф подложки – гладкий для полиэфирной плёнки и шероховатый для ткани (рисунок 1.10).

В мировой практике фторуглеродные модификаторы наиболее широко используют на стадии заключительной отделки текстильных материалов. И большую часть современных методов придания волокнистым материалам гидро- и олефобных свойств называют наномодифицированием, поскольку они основаны на применении нанообъектов или формировании с их участием наноразмерных слоев на поверхности волокон [20, 71].

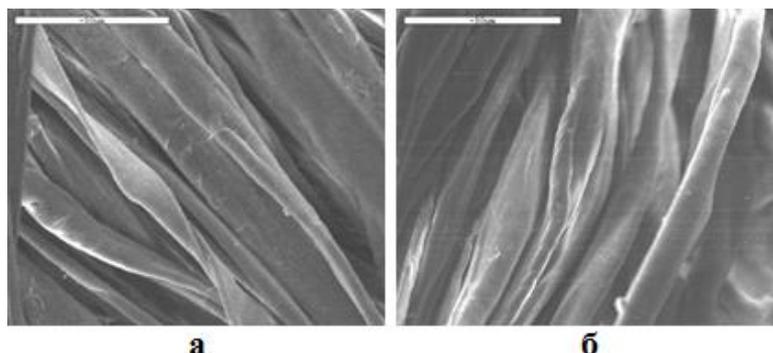


Рисунок 1.10 – Микрофотографии образцов полиэфирной ткани до (а) и после (б) обработки в среде с.к.СО₂ [19]

Так, в работе [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 $\sim 1\%$ 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 полотна геотекстильного назначения торговой марки «ГронТ» поверхностной плотности 350 г/м^2 , полученного на основе модифицированных волокон (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Показатели гидрофобности полипропиленового полотна

Вид полотна	С замасливателем		Без замасливателя	
	$\Theta, ^\circ$	$\tau, \text{ мин}$	$\Theta, ^\circ$	$\tau, \text{ мин}$
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 реализовать эффект ультрагидрофобности. В ряде работ [72-74] показано, что использование фторуглеродных заместителей в составе силоксановых

олигомеров и варьирование соотношения между длиной углеводородного заместителя и силоксановой составляющей являются началом на пути достижения этого эффекта.

Таблица 1.5 – 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
2,2,3,3,4,4,5,5,5,6,6,7,7- 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

Целью работы [72] было исследование сравнительной гидрофобизирующей эффективности новых фторсодержащих силанов, различающихся длиной фторуглеводородной цепочки и природой функциональных групп, входящих в структуру основной цепи (таблица 1.5).

В таблице 1.6 представлены значения углов смачивания Θ° , 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° .

Таблица 1.6 – Влияние типа модифицирующего агента и условий обработки ткани на краевой угол смачивания водой

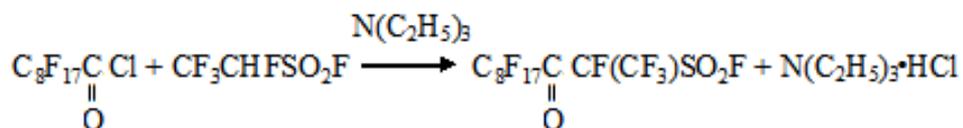
Модификатор	Количество модификатора от массы ткани, %	Угол смачивания водой, Θ°
А	-	125
	4,9	127
Б	1,4	125
	0,2	132
В	1,4	132
	0,2	133

Самым эффективным является препарат В, содержащий длинный фторорганический радикал (С-8) с 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 [72].

Другим перспективным направлением в области получения высокогидрофобных текстильных волокнистых материалов является использование для модифицирования фторсодержащих поверхностно-активных веществ (ПАВ). В работах [75-77] 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 [76-77] 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 [76]:



Для закрепления этого фторорганического препарата авторы [77] 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 полимеров 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 1.11.

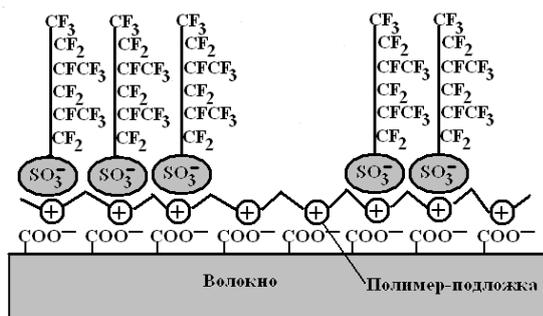


Рисунок 1.11 – Схема строения модифицирующего слоя интерполимерного комплекса фторсодержащего ПАВ неофлона-301 и катионного полимера на поверхности волокон текстильных материалов

Таблица 1.7 – Влияние природы текстильных материалов на угол смачивания водой после модификации комплексами

Текстильный материал, состав в %	Угол смачивания водой, Θ°
Нетканый материал (вискоза/хлопок/полиэфир - 90/5/5)	120
Нетканый материал (полиэфир/вискоза - 50/50)	130
Ткань (хлопок 100%)	130

После осаждения комплекса на волокнах ткани удастся достичь высоких значений углов смачивания водой (таблица 1.7). Увеличение концентрации модифицирующего комплекса ПФСК-8 и неофлон-301 повышает защитное действие, вплоть до величины $\Theta = 130^\circ$ (рисунок 1.12).

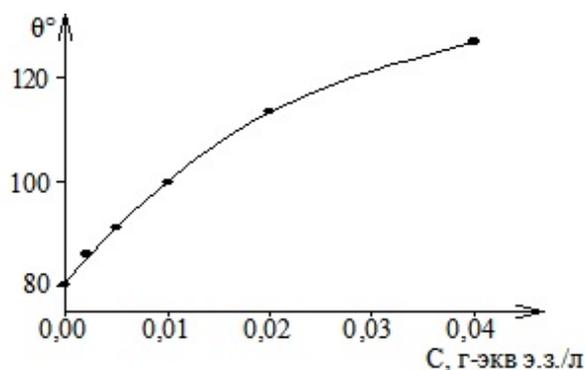
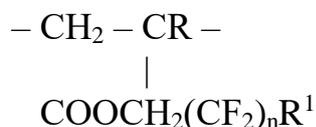


Рисунок 1.12 – Зависимость угла смачивания ткани водой после модификации поверхности волокон интерполимерным комплексом от концентрации раствора

Однако препараты, предложенные в работах [76-77] применяются в среде органических растворителей (спирт и перхлорэтилен), что ухудшает экологичность процесса. Поэтому для промышленного применения наиболее широко используются водные дисперсии (латексы) фторсодержащих полимеров, в основном, полифторалкилакрилатов (ПФАА)



где $n = 2-20$; $\text{R} = -\text{H}, -\text{CH}_3$; $\text{R}_1 = -\text{H}, -\text{F}$.

Главный принцип использования таких препаратов для получения волокнистых материалов с гидро-, олеофобными свойствами заключается в формировании на поверхности волокна плотноупакованного равномерного ориентированного слоя макромолекул, содержащих длинные фторалкильные радикалы [3,25,26,36].

Среди современных направлений применения этих, уже ставших традиционными для текстильной отрасли, препаратов является использование их в виде нанодисперсий, т.е. латексов с наноразмерными частицами и другими измененными параметрами коллоидно-химических свойств.

1.4. Влияние коллоидно-химических свойств латексов на эффективность снижения смачиваемости волокнистых материалов

Одним из важнейших факторов, определяющих значительное влияние на снижение смачиваемости волокон при модифицировании их латексами фторсодержащих полимеров, наряду с химическим строением полимера-модификатора являются их коллоидно-химические свойства. Эти свойства непосредственно влияют на процесс пленкообразования при коагуляции латексов на твердой поверхности, в частности, на волокне. Особенно большую роль в этих процессах играют заряд и насыщенность адсорбционных слоев частиц латекса, которые определяются количеством и природой стабилизатора дисперсии. Знак и величина заряда частиц латекса при его взаимодействии с заряженной, как правило – отрицательно, поверхностью волокна, в конечном счете, отражаются на уровне свойств модифицированных волокон. Насыщенность адсорбционного слоя влияет на агрегативную устойчивость латекса, а следовательно, на качество полимерного слоя, образующегося при коагуляции латекса на поверхности волокна [10].

В разбавленных броуновских дисперсных системах, к которым относятся латексы фторсодержащих полимеров, кинетическое поведение определяется диффузией частиц и поверхностными силами. При низкой объемной доле частиц состояние дисперсии, по крайней мере, в начале процесса коагуляции, может быть описано в приближении парного межчастичного взаимодействия.

Согласно теории Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО), в общем случае энергия взаимодействия двух заряженных частиц характеризуется наличием двух минимумов, разделенных потенциальным барьером. Положение и глубина минимумов и высота барьеров определяются амплитудами и радиусами действия электростатических и ван-дер-ваальсовых сил. Качественно такой же вид имеет энергия межчастичного взаимодействия и

при наличии других поверхностных сил (гидрофобных, стерических и т.д.) [78].

В разбавленной дисперсии частицы свободно диффундируют, пока не сблизятся на расстояние порядка радиуса действия поверхностных сил. В [79] для монодисперсных частиц получено следующее выражение

$$N_m(t) = N_1(t) * (1 - Pe_0 (t/4\tau_{sm} - \ln(1+2t/\tau_{sm})/8(1+t/\tau_{sm})^2)), \quad (1.6)$$

где $N_1(t)$ – изменение суммарного числа частиц при быстрой чисто броуновской коагуляции:

$$N_1(t) = N_0/(1+t/\tau_{sm}), \quad (1.7)$$

t – время, исчисляемое от начала процесса,

τ_{sm} – время быстрой коагуляции, рассчитанное по формуле Смолуховского,

Pe_0 – число Пекле, характеризующее относительную роль гравитационного и диффузионного факторов в коагуляции:

$$Pe_0 = 4\pi a_0^4 \Delta\rho g / 3kT, \quad (1.8)$$

a_0 – радиус частиц;

$\Delta\rho$ – относительная разница в значениях плотности частиц и среды:

$$\Delta\rho = |\rho_p - \rho_m| / \rho_m, \quad (1.9)$$

g – ускорение свободного падения;

kT – энергия теплового (броуновского) движения.

Размер частиц полимера в латексе, уровень его агрегативной устойчивости зависят от условий эмульсионной полимеризации, природы и количества использованного эмульгатора. Наиболее мелкие частицы с радиусом до ~ 25 нм образуются в присутствии анионоактивных ПАВ, применение неионогенных стабилизаторов приводит к формированию крупных частиц (~ 150 нм), а при использовании смеси указанных ПАВ размер частиц имеет пределы 25 – 150 нм. В работе [80] на основе данных о размере частиц латекса проведен расчет параметров защитной пленки фторсодержащего полимера на волокнах. Показано, что уменьшение размера

частиц полимера и как следствие увеличение их количества приводит к повышению доли занятой поверхности, что должно иметь положительное значение в процессе поверхностной модификации, т.е. приводит к более равномерному распределению модифицирующего полимера на волокнистых материалах [80].

Вопрос о причинах влияния строения эмульгаторов на свойства модифицирующего слоя детально рассмотрен в [81,82]. На равномерность полимерного слоя влияет не только количество, но и природа эмульгатора, определяющая ориентацию молекул в адсорбционном слое, сформированном из водной среды при осаждении частиц латекса и перераспределении эмульгатора между водной фазой, поверхностью частиц полимера и поверхностью волокон. Поскольку вода при сушке пропитанной ткани практически полностью удаляется, то весь эмульгатор, находившийся в воде, адсорбируется на волокнах. Фиксация неионогенных ПАВ на волокнистом материале происходит как за счет взаимодействия неполярных углеводородных радикалов, так и путем образования водородных связей с кислородсодержащими поверхностными группами волокон. При термообработке ткани водородные связи между полярными группами эмульгатора и кислородсодержащими поверхностными группами волокон разрываются, что обеспечивает возможность миграции молекул неионогенных ПАВ из поверхностного слоя внутрь волокон, способствуя снижению их негативного влияния на эффективность модифицирующей пленки фторполимера.

При использовании катионактивных эмульгаторов обычно не наблюдается каких-либо осложнений, так как при их количествах, используемых в эмульсионных полимеризационных системах, формируется мономолекулярный адсорбционный слой, ориентированный углеводородными радикалами в сторону водной фазы, а после сушки и термообработки – в воздух. В результате этого олеофобность модифицирующего слоя может несколько снижаться, но гидрофобность не уменьшится.

Наибольшее негативное влияние вносят анионактивные эмульгаторы, ориентация которых в результате электростатических эффектов в адсорбционном слое полярными группами в сторону водной фазы не изменяется при сушке и термообработке модифицированных тканей. Эти эмульгаторы снижают не только олеофобность, но и гидрофобность поверхностных пленок на волокнах модифицированных тканей, поэтому подавляющее большинство латексов фторполимеров, выпускаемых промышленно за рубежом, синтезируют с применением смесей неионогенных эмульгаторов с катионактивными. Применение последних эмульгаторов способствует также и локализации частиц полимера на поверхности волокон, препятствующей миграции частиц при сушке модифицированных тканей.

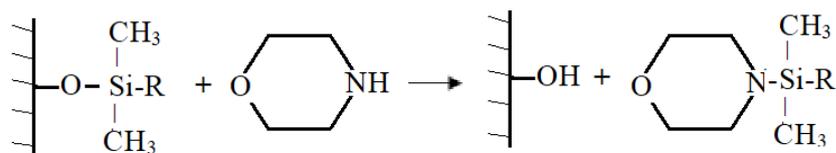
В работе [81] рассмотрена эффективность применения латексов фторсодержащих полимеров, стабилизированных различными типами ПАВ, для снижения смачиваемости волокнистых материалов. При исследовании влияния добавок фторуглеродных ПАВ общей формулы $R_fC(0)NH_2(CH_2)_3N^+(CH_3)_2Y^-$, где $R_f = C_nF_{2n+1}$ и др.; $Y^- = -C_2H_4OH \cdot Cl^-$ и др., на свойства латекса ЛФМ-3 и его модифицирующее действие при обработке хлопчатобумажной ткани было показано, что добавление фторуглеродных ПАВ в латекс позволяет достичь эффекта перезарядки и возможности управления взаимодействием частиц полимера с волокнами и за счет этого повысить эффективность модифицирующего действия латекса.

Поскольку агрегативная устойчивость дисперсных систем во многом определяется зарядом их частиц, уровень этого показателя можно регулировать введением электролитов. Так, при исследовании агрегативной устойчивости гидрозоля кремнезема в присутствии полистирольного латекса было показано, что введение электролитов ($NaCl$, $BaCl_2$) способствует гетероадагуляции частиц кремнезема на поверхности глобул полистирола [83]. При этом в кислой области агрегативная устойчивость смешанной дисперсии увеличивается (гетероадагуляционная стабилизация), а в щелочной уменьшается.

Изучение условий формирования покрытий и характера адсорбционного взаимодействия дисперсной фазы латексов с волокном играет значительную роль в отношении эксплуатационных свойств изделий и оптимизации технологических процессов. При исследовании изотерм адсорбции дисперсной фазы латексов акриловых сополимеров вискозным и полиэфирным волокнами был показан их сложный характер, свидетельствующий об отсутствии образования мономолекулярного слоя на поверхности адсорбента [84]. Большое влияние на процесс адсорбции полимерного компонента латексов оказывают состав дисперсной фазы, природа волокна и степень дисперсности латекса.

Известно, что вискозное волокно обладает значительной удельной поверхностью и характеризуется наличием большого числа полярных групп. Поэтому снижение адсорбции сополимеров по мере уменьшения содержания метакриловой кислоты в акриловых сополимерах разного состава исходной смеси мономеров (МАК, БА, ММА, МА) объясняется как ростом гидрофобности структурных элементов дисперсной фазы, так и различной степенью дисперсности латексов. Возможно, что более крупные частицы сорбируются из дисперсной среды с большей скоростью, в связи с чем уже в области начальных концентраций адсорбция интенсивно растет. В случае полиэфирного волокна из-за незначительной его пористости процесс адсорбции замедляется, и в адсорбционном слое, по-видимому, происходит перестройка его структуры.

Наряду с изменением поверхностных свойств модифицированных фторорганическими полимерами волокнистых материалов могут изменяться и их сорбционные характеристики. Ответ на вопрос о причинах происходящих изменений дает рассмотрение модельной системы – модифицированного полифторалкильными радикалами кремнезема [85]. Взаимодействие производного морфолина с ОН-группами на поверхности кремнезема (силохром С-80) приводит к закреплению на ней гидрофобных фторированных радикалов:



где R – тридецилфторалкильная группа с третичным атомом углерода в цепи, $-(\text{CH}_2)_3-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{C}_3\text{F}_7$.

При исследовании адсорбции на модифицированном кремнеземе в качестве сорбата был использован метанол, молекулы которого, подобно молекулам воды, обладают высоким сродством к поверхностным силанольным группам, вплоть до их метилирования и, кроме того, способны к ван-дер-ваальсовому взаимодействию с закрепленными на поверхности кремнезема фторорганическими радикалами.

Согласно полученным экспериментальным данным и результатам квантово-химических расчетов метанол адсорбируется на активных гидрофильных центрах поверхности адсорбентов в виде отдельных молекул с образованием одной водородной связи. Изотермы адсорбции метанола модифицированными образцами лежат существенно ниже изотермы адсорбции исходного кремнезема. Поскольку модификация привела лишь к незначительному уменьшению удельной поверхности и пористости кремнезема, резкое уменьшение адсорбции метанола модифицированными образцами обусловлено именно изменением химической природы поверхности.

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.

1.5. 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 [86-91]. 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);
- аминосодержащие мономеры, например, диметиламиноэтилметакрилат (сообщают латексным частицам в кислой среде положительный заряд) и др. [92-94].

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.) [95-97], а также ПАВ смешанного типа (алкилсульфонат натрия ($C_{15}H_{31}SO_3Na$) «Е-30», сульфанола «НП-3», алкилбензолсульфонат натрия $RC_6H_4SO_2ONa$, где R- C_{9-25} , сульфированный оксиэтилированный нонифенол и его несульфированный аналог «ОП-10», цетиловый спирт, α -(карбоксиэтил)- ω -(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 [98-105].

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 солюбилизации, характеризующийся проникновением молекул мономера внутрь мицелл, располагаясь в их углеводородном ядре [91, 107, 108].

Обычно в рецептах получения латексов концентрация эмульгаторов составляет 5-6 % от массы мономеров. Уменьшение их концентрации приводит к снижению скорости процесса, потере агрегативной устойчивости латекса, а повышение – к увеличению вязкости системы в процессе полимеризации [109].

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 [110-112]. 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) [106, 113-115, 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 [113,116].

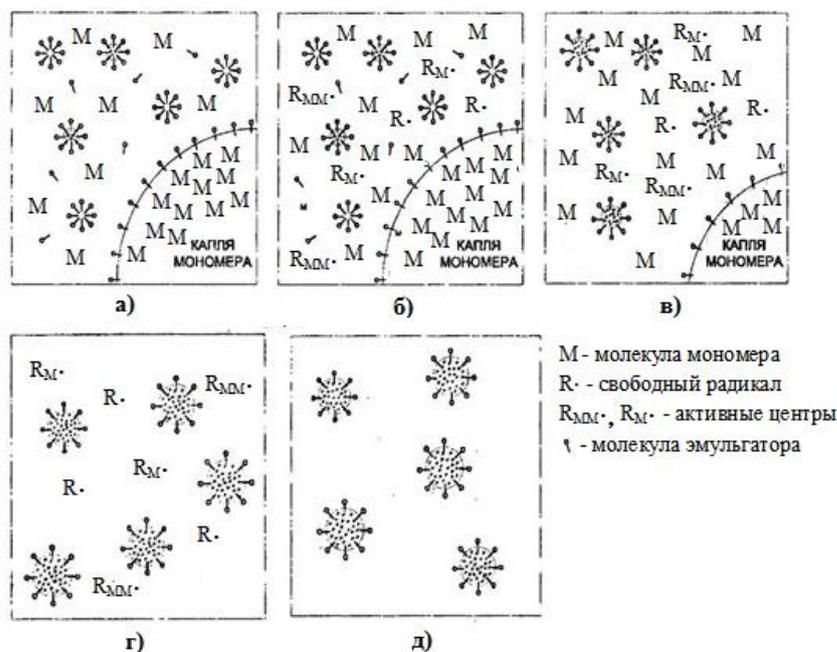


Рисунок 1.13 – Стадии эмульсионной полимеризации

На рисунке 1.13 приведена схематическая иллюстрация распределения компонентов по фазам, которые могут присутствовать в эмульсионной полимеризации [117].

В процессе 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 1.14) [118].

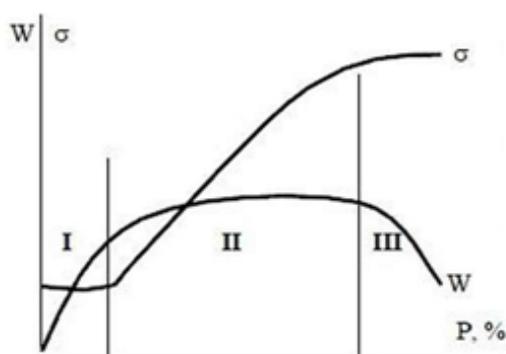


Рисунок 1.14 – Зависимость скорости эмульсионной полимеризации (W) и поверхностного натяжения (σ) эмульсионной системы от конверсии (P)

Выделяют три кинетические фазы (стадии) процесса эмульсионной полимеризации: зарождение и рост ПМЧ (стадия I), исчезновение мицеллярной микрофазы 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) [119,120].

Скорость расходования мономера для радикальной полимеризации отражает следующее уравнение [121]:

$$\frac{-d[M]}{dt} = k_p \cdot [M] \cdot [M\cdot], \quad (1.10)$$

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 .

$$[M\cdot] = \frac{n^*}{N_A}, \quad (1.11)$$

где N_A – число Авогадро;

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

Полимеризация протекает не во всех ПМЧ одновременно, поэтому отношение n^*/n есть среднее (эффективное) число активных центров, приходящееся на одну латексную частицу n_{cp} ($n_{cp} < 1$):

$$n_{cp} = \frac{n^*}{n}, \quad (1.12)$$

Тогда скорость полимеризации мономера на стационарном участке выражается уравнением:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [M]_л \cdot n_{cp} \cdot \frac{n}{N_A} \quad (1.13)$$

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 [113].

В случае использования маслорастворимого инициатора (например, динитрилазоизомазляной кислоты), полимеризация начинается и протекает только в мицеллах и ПМЧ независимо от растворимости мономера.

В некоторых случаях во время синтеза каучуковых латексов при достижении заданной 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) [122].

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

[123,124] 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 [125-137]. 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 [138]. Как только начинается полимеризация в микрокаплях мономера, и они становятся ПМЧ, микрокапли мономера, в которых не произошло инициирование полимеризации, полностью расходуется 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 [138] было подтверждено также данными анализа дисперсности эмульсий, полученных в статических и динамических условиях в работах [86,106,139].

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 и концентрации эмульгатора 4 мас.% 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 солюбилизации в мицеллах эмульгатора приводит к образованию большого числа капель мономера малого размера, которые помимо мицелл эмульгатора способны принимать участие в образовании частиц при инициировании 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 [140].

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 высокой конверсии мономера при сохранении необходимой стабильности реакционной системы [141].

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 образованию полимерных дисперсий с широким распределением частиц по размерам [142,143].

Методом миниэмульсионной полимеризации получены латексы на основе полистирола [127,143] и его сополимеров с кремнийсодержащим мономером [128] и бутадиеном [129], поливинилацетата [130], сополимеры метилметакрилата [131] и сополифторакрилатов [125,137]. 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 [144]. В тех случаях, когда формирование ПМЧ происходит преимущественно из микрокапель мономера, распределение частиц по размерам в полимерной суспензии становится узким [144,145].

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 [132] и в реакторах постоянного смешения [133].

При получении латексов методом миниэмульсионной полимеризации большую роль уделяют их стабильности, которая регулируется с помощью инициаторов и ПАВ. Так, в работе [133] была проведена миниэмульсионная полимеризация с раскрытием гетероциклического мономера с использованием масло- и водорастворимого инициаторов. Показано, что применение

водорастворимого инициатора увеличивает стабильность латексных частиц, в присутствии маслорастворимого инициатора образуются крупные и плохо стабилизированные частицы.

В работе [134] 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 [135] удалось достичь максимального уровня прививки, за счет использования в качестве инициатора персульфата калия.

Стабилизаторами миниэмульсий часто выступают гребнеобразные полимерные ПАВ [127,135]. В работе [127] 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 [143].

В работе [125] методом миниэмульсионной полимеризации были получены латексы на основе сополифторакирилатов 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 фторакирилата, ПАВ, соразтворителя (монометилового эфира дипропиленгликоля) и додецилмеркаптана получена эмульсия сополимера фторакирилата 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 [136] исследованы кинетические закономерности полимеризации стирола в присутствии магнетита и предложен новый механизм синтеза магнитосодержащих полимерных наносфер методом миниэмульсионной полимеризации. 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 установлено, что увеличение числа оборотов мешалки способствует уменьшению размера наночастиц магнетита.

Для снижения диаметров полимерных микросфер часто используют метод ультразвукового (УЗ) воздействия на систему. Известно, что явление УЗ, основанное на пульсации и схлопывании кавитационных пузырьков, приводит к ряду энергоемких процессов, в том числе диспергированию твердых тел и эмульгированию несмешивающихся жидкостей, которые обуславливают разнообразные химические, биохимические, коллоидно-химические, биологические эффекты [145-148].

В таблицах 1.8 и 1.9 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.

Таблица 1.8 – Влияние времени УЗ обработки на среднечисловой диаметр полимерных микросфер

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

*Мощность УЗ воздействия - 25% от максимально возможной

Таблица 1.9 – Влияние мощности УЗ обработки на диаметр полимерных микросфер

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

* Продолжительность воздействия - 2 минуты

С увеличением концентрации инициатора скорость полимеризации увеличивается до конверсии ~ 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 1.15).

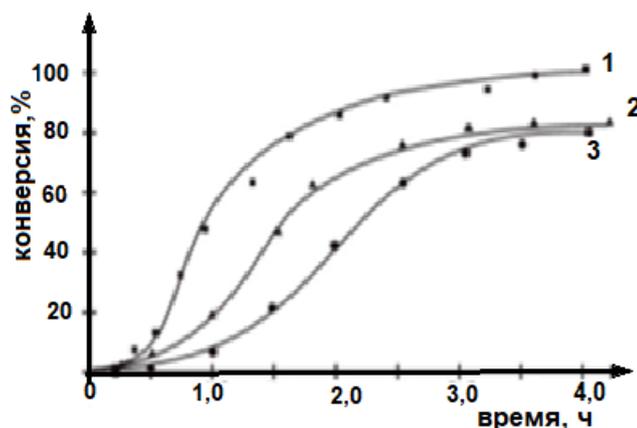


Рисунок 1.15 – Зависимость выхода полимера от времени при различных концентрациях персульфата калия: 1 - 1,5 %; 2 - 1,0 %; 3 - 0,5% от массы мономера

Совокупность полученных данных позволила авторам [129,136] создать полимерные суспензии, в которых практически все полимерные микросферы, диаметр которых лежит в интервале от 80 до 100 нм, содержали магнитный материал.

Метод миниэмульсионной полимеризации с применением УЗ воздействия использован в работе [137] 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 1.16).

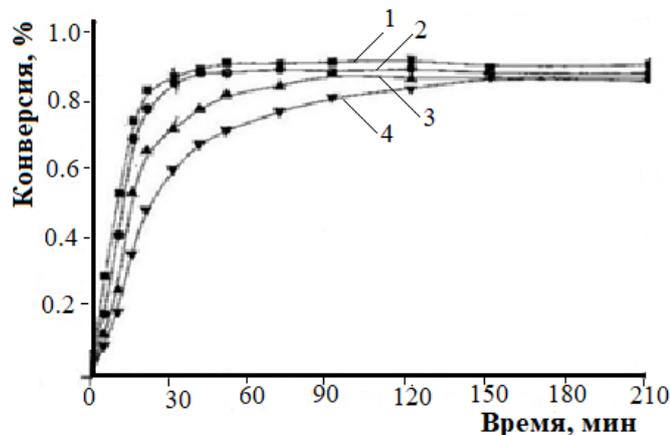


Рисунок 1.16 – Конверсия мономера в зависимости от продолжительности реакции при температурах (°C) 1- 60, 2 -70, 3 -75, 4- 80 [137]

УЗ кроме диспергирующего действия может играть роль инициатора полимеризации. Так, в работе [131] 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 1.17 представлена схема полимеризации, инициированная ультразвуком.

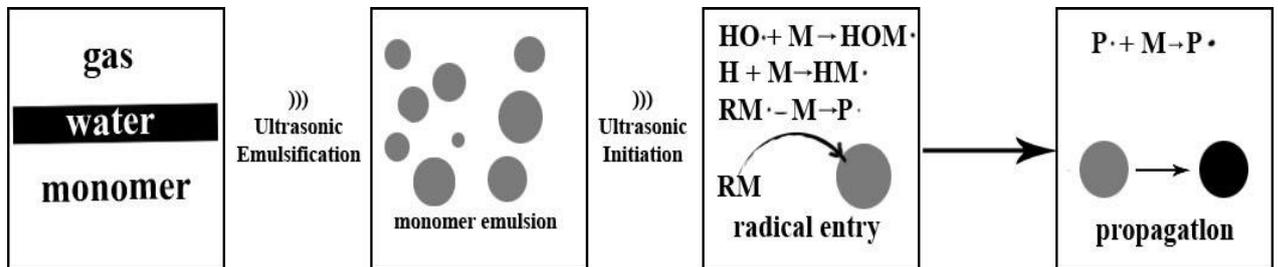


Рисунок 1.17 – Схема миниэмульсионной полимеризации, инициированной УЗ [131]

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. При этом уровень достигаемых антиадгезионных свойств зависит от условий осаждения фторполимера на волокнистой подложке, определяющих структуру образующейся пленки.

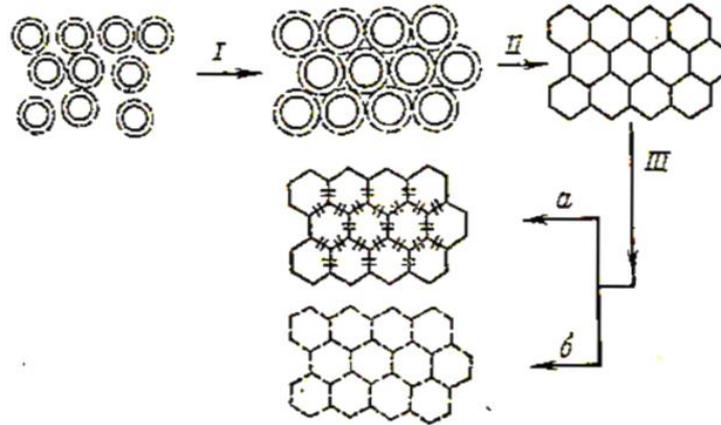
1.6. Пленкообразование из латексов

Процесс пленкообразования из латекса независимо от метода получения пленки можно разделить на три стадии [86]:

- концентрирование частиц и переход низковязкой, легко подвижной системы в капиллярную структуру, состоящую из латексных частиц, пришедших в непосредственный контакт и вследствие этого утративших подвижность;
- превращение капиллярной структуры в пленку, в которой локальные контакты между частицами перешли в сплошной, плотный контакт по всей их периферии;

- изменения в структуре образовавшейся пленки, связанные с взаимной диффузией макромолекул или макромолекулярных агрегатов соседних частиц, образованием между макромолекулами и частицами прочных межмолекулярных или химических связей.

Схематически эти стадии представлены на рисунке 1.18. В ряде случаев две последние стадии могут протекать одновременно.



а – сшивание; б – взаимодиффузия

Рисунок 1.18 – Схема структурных превращений в латексной системе при образовании пленки

В качестве основной движущей силы пленкообразования могут выступать капиллярные силы, возникающие вследствие отрицательной кривизны поверхности раздела вода – воздух в капиллярной системе, образующейся в процессе высыхания латексной пленки (рисунок 1.19) [86, 149].

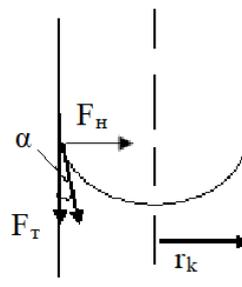


Рисунок 1.19 – Капиллярные силы, действующие при высыхании латекса

Сила капиллярного давления, вызываемая образованием капилляров между частицами с очень малым радиусом кривизны, может быть определена по формуле [150]:

$$F = 2 \cdot \sigma_{жв} / r_k, \quad (1.14)$$

где $\sigma_{жв}$ – поверхностное натяжение на границе жидкость - воздух; r_k – радиус кривизны капилляра между латексными частицами.

При допущении, что водные прослойки между латексными частицами имеют форму цилиндра (рисунок 1.20), радиус капилляра можно рассчитать по формуле:

$$r_k = r \cdot (1 - \cos 30) / \cos 30, \quad (1.15)$$

где r – радиус частицы латекса; отсюда

$$F = 12,9 \cdot \sigma_{жв} / r \quad (1.16)$$

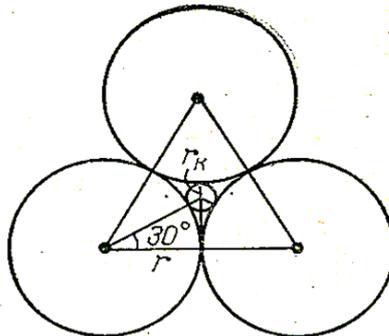


Рисунок 1.20 – Схема цилиндрического капилляра между частицами латекса

Таким образом, капиллярное давление, а следовательно, пленкообразующая способность латекса увеличивается с уменьшением радиуса латексных частиц.

Капиллярная структура в высыхающей пленке образуется тогда, когда окруженные гидратированными адсорбционными слоями эмульгатора частицы приходят в контакт. Капиллярное давление, возникающее в поверхностном слое пленки, оказывает сжимающее действие на образовавшуюся из частиц матрицу, разрушает двойной электрический слой в частицах (силы электростатического отталкивания принимаются

пренебрежимо малыми), приводит в плотный контакт сами полимерные частицы, деформируя их и придавая гексагональную форму, характерную для латексных пленок.

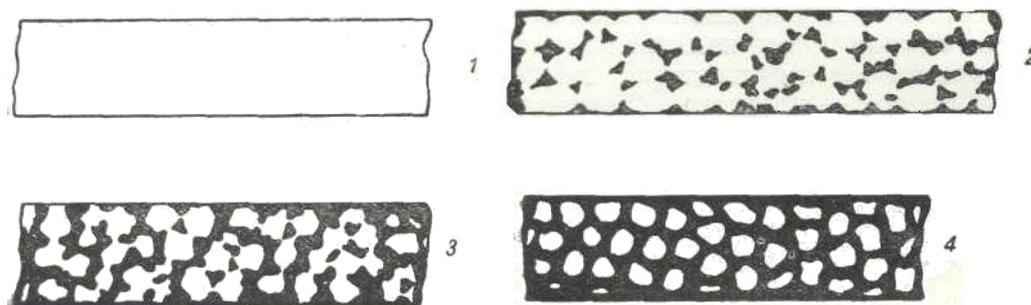
На процесс пленкообразования в значительной степени оказывают влияние такие факторы как природа и количество эмульгатора в латексе. При одинаковом среднем диаметре частиц около 50 нм сильно меняется соотношение полимер:эмульгатор, а последний, может оказывать пластифицирующее действие на пленку в завершающей стадии ее сушки, снижая минимальную температуру пленкообразования [151, 152].

При хорошей аутогезии пленкообразующего вещества, малых количествах эмульгатора и способности эмульгаторов растворяться в полимере, слипание глобул может пойти так далеко, что пленка, в конечном счете, будет представлять собой гомогенную систему, т.е. раствор эмульгатора в полимере. Такого рода пленки ничем не отличаются от пленок, полученных из растворов полимера. При менее благоприятных условиях пленка будет обладать уже микрогетерогенностью. Дисперсной фазой пленки в этом случае будут являться остатки нерастворившегося эмульгатора, дисперсионной средой — полимер (замкнутая структура II рода) [152].

При большем содержании эмульгатора или плохой его растворимости пленка будет представлять собой две взаимопроникающие сетки из эмульгатора и полимера (открытая структура пленки). В этом случае в пленке, очевидно, будут иметься капилляры, заполненные гидрофильным эмульгатором, по которым вода может проникать вглубь пленки. Наличие этих же капилляров обусловит возможность вымывания из пленки эмульгаторов или иных водорастворимых веществ.

Наконец, при очень большом избытке в пленке нерастворимого в полимере эмульгатора или стабилизатора, можно полагать, что образуется пленка, представляющая собой глобулы, окруженные со всех сторон эмульгатором (замкнутая структура I рода).

Схематическое строение пленок всех выше описанных типов изображено на рисунке 1.21.



1 – гомогенная пленка; 2 – пленка с замкнутой структурой II рода;
3 – пленка с открытой структурой; 4 – пленка с замкнутой структурой I рода
Рисунок 1.21 – Схема строения различных типов пленок, получаемых из водных дисперсий полимеров

Повышение температуры пленкообразования или прогрева готовых пленок будет способствовать образованию пленок с замкнутой структурой второго рода или даже гомогенных, поскольку повышение температуры увеличивает растворимость стабилизатора и повышает аутогезию полимера.

Следует заметить, что явления структурообразования не оканчиваются к моменту удаления из пленки свободной влаги. Они могут протекать и при хранении пленок за счет дальнейшего растворения стабилизатора в полимере и самодиффузии макромолекул. Хранение мало сказывается на свойствах пленок, полученных при повышенной температуре. Очевидно, нагревание во время пленкообразования приводит к ускорению растворения стабилизатора и диффузионных процессов, что, конечно, не может не сказаться на более быстром образовании конечной структуры пленки. В свою очередь это приводит к малому изменению структуры такой пленки во времени.

В работах [153, 154] изучено смачивание низкоэнергетических и высокоэнергетических поверхностей (полистирола, тефлона, гидрофобизированного стекла, пластинки боросиликатного стекла, кварца) водными растворами бинарных смесей неионогенного (тритон X-100) и катионного (ЦТАБ, ЦПХ) ПАВ. Показано, что поведение смесей катионного

и неионогенного ПАВ при смачивании стекла аналогично поведению индивидуальных катионных ПАВ. Наиболее сильно синергизм смачивания проявляется при малом содержании компонента, имеющего наибольшее сродство к твердой поверхности, - катионного ПАВ в случае стекла и неионогенного ПАВ в случае низкоэнергетических поверхностей.

При изучении кинетики десмачивания при испарении капель растворов ЦТАБ с поверхностей парафина и тефлона установлено, что в зависимости от концентрации ПАВ и природы гидрофобной подложки действуют два механизма десмачивания: скольжение и «свертывание ковра». При испарении капель с тефлона характерен механизм скольжения, т.к. линия трехфазного контакта (ЛТК) сначала задерживается на полярных участках поверхности, а затем начинает скользить по твердой поверхности [155].

Для парафина, состоящего из углеводородов высокой молекулярной массы, взаимодействие с ЦТАБ осуществляется практически полностью за счет дисперсионных сил, поэтому поверхность парафина очень слабо модифицируется растворами ПАВ. Десмачивание на парафине может происходить по механизму «свертывания ковра». Можно предположить, что молекулы, находящиеся вблизи ЛТК, движутся не вдоль поверхности твердого тела в сторону центра основания капли, а перпендикулярно к ней, т.е. вдоль поверхности раздела жидкость/газ.

С позиций аутогезионной теории могут быть объяснены экспериментальные данные об изменении морфологии пленок, полученных из латексов каучуков во времени, влиянии на свойства формируемых пленок физического состояния и химического строения полимера латексных частиц, природы и количества ПАВ на их поверхности, структуры самих полимерных частиц латекса, степени их вулканизации, действия пластификаторов и температуры.

Если молекулы ПАВ, стабилизирующие каучук, способны растворяться в полимере и постепенно диффундировать вглубь, то степень слипания поверхностей каучука, между которыми находился слой эмульгатора, должна

возрастать по мере увеличения продолжительности контакта ПАВ с каучуком (рисунок 1.22).

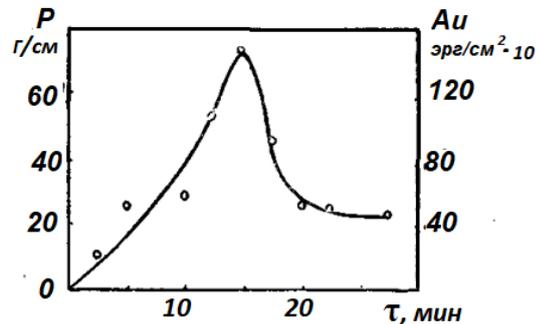


Рисунок 1.22 – Влияние продолжительности контакта олеата натрия с каучуком на сопротивление расслаиванию (P) и работу аутогезии (Ai) натурального каучука[152]

Увеличение самослипания в начальной стадии, безусловно, следует объяснить уходом части ПАВ вглубь каучука. Дальнейшее уменьшение самослипания может быть объяснено либо размягчением поверхностного слоя каучука, вызванным растворением в нем низкомолекулярного ПАВ, в результате чего аутогезионная прочность начинает снижаться, либо окислением каучука в присутствии ПАВ или осмолением самого ПАВ, что ведет к образованию корки, препятствующей самослипанию [152].

Следует отметить, что умеренное повышение (до 60°C) температуры способствует диффузии и растворению эмульгатора в полимере и тем самым увеличению самослипания каучука, в то время как повышение температуры может ускорять окислительные процессы.

В работе [156] было определено содержание влаги, остающейся в пленке в процессе высыхания латекса, и электропроводность пленки. Данные по кинетике высыхания при комнатной температуре показали, что сушка идет монотонно. Электросопротивление пленки при этом изменяется с различной скоростью, – вначале более медленно, а затем, после высыхания и образования прозрачной пленки, значительно быстрее.

Процессу образования прозрачной пленки при высыхании латекса соответствует соприкосновение глобул друг с другом и слияние их защитных оболочек в более или менее сплошную сетку, пронизывающую всю или большую часть толщи пленки. На этой стадии незначительное изменение содержания в латексе защитных веществ практически не влияет на положение точки пленкообразования и характер изменения электросопротивления латекса при высыхании. Существенное влияние на структуру сетки оказывает только наличие большого количества защитных веществ.

Отмеченные в работе [157] изменения морфологии латексных пленок во времени, когда латексные частицы подвергаются дальнейшей коалесценции, согласуются с аутогезионной теорией пленкообразования, базирующейся на представлении о диффузионной природе процесса. С увеличением длины и разветвленности боковых цепей полимера коалесценция латексных частиц уменьшается, а сам процесс пленкообразования замедляется [158]. Повышение температуры улучшает пленкообразование, способствуя коалесценции частиц латекса [159].

Образование сплошных пленок происходит лишь в том случае, если модуль эластичности полимера частиц латекса не превосходит некоторого критического значения, которое зависит от химической природы и строения полимера. Увеличение полярности полимера латекса может приводить к увеличению скорости пленкообразования. С увеличением жесткости полимера при пленкообразовании появляются трещины и гомогенной пленки не образуется [160].

В работе [161] исследовано влияние состава дисперсионной среды и природы полимера, а также размера карбоксилированных латексных частиц полиметилметакрилата (ПММА) и сополимеров стирола (СТ) с глицидилметакрилатом (ГМА) или метакриловой кислотой (МАК) на их способность к самоорганизации в тонких пленках.

Установлено, что наилучшей подложкой для формирования высокоупорядоченных решеток из частиц сополимеров СТ с ГМА и МАК

является стекло, обезжиренное хромовой смесью. При этом спиртовые дисперсии, которые растекаются по всей поверхности подложки, образуют более однородные тонкие пленки с меньшим количеством дефектов, чем латексы на водной основе. Очевидно, переход от водной среды к спиртовой снижает силы поверхностного натяжения в капле полимерной дисперсии и способствует ее самоорганизации в более упорядоченную структуру в условиях, близких к равновесным. Напротив, для частиц ПММА, менее гидрофобных, чем сополимеры СТ, лучшее качество тонких пленок достигалось при нанесении водной дисперсии на стекло, гидрофобизированное щелочной обработкой.

Процесс пленкообразования существенно осложняется при переходе от латекса к латексным композициям. Последние в большинстве случаев содержат дополнительное количество ПАВ. В зависимости от назначения композиция может содержать наполнитель, пластификатор и ряд других ингредиентов. Все эти ингредиенты в той или иной степени изменяют коллоидно-химические свойства латекса, в том числе те, которые непосредственно влияют на процесс пленкообразования - поверхностное натяжение, агрегативную устойчивость латекса, модуль, эластичность, когезионную прочность полимера [163, с. 82, 162].

Применение пластификатора в латексных композициях может при пленкообразовании способствовать снижению внутренних напряжений и тем самым исключить их негативное влияние на качество образующихся пленок [164].

Поскольку на практике формирование пленок из латекса путем испарения воды осуществляется всегда на подложке, необходимо учитывать ее влияние на процесс пленкообразования. Если адгезионное взаимодействие между полимером латекса и подложкой отсутствует или мало, то оно не оказывает влияния на процесс пленкообразования и структура пленки на границе полимер-воздух и полимер-подложка будет одинаковой, близкой к равновесной. Если же адгезия латексной пленки к подложке будет высокой, то

при испарении воды из системы усадка может проходить только в одном направлении – по толщине. В этом случае в пленке возникают дополнительные напряжения. Отсутствие релаксации напряжений, возникающих в пленке в процессе ее формирования при невысоких эластических свойствах полимера, приводит к её растрескиванию [163, с. 85]. Оценка поверхностной энергии твердых тел как характеристики процесса смачивания и адгезии пленки к материалу подложки может быть дана на основании результатов измерения краевого угла [165-167].

На качество антиадгезионных покрытий, формируемых на поверхности волокнистых материалов дисперсиями полифторалкилакрилатов, сильное влияние оказывают природа полимера, концентрация дисперсной фазы, содержание электролита и ПАВ в дисперсионной среде и рН среды.

В работе [168] отмечается, что более однородной структурой и наилучшими физико-механическими свойствами характеризуются покрытия из дисперсий с рН от 5 до 7,7.

В работах [3,13] показано влияние строения фторалкильных заместителей в полимерах, полученных на основе мономеров акрилового ряда, на уровень снижения смачиваемости. Установлено, что наиболее высокой эффективностью характеризуются полимеры с длинными фторалкильными радикалами линейного строения, с концевой $-CF_3$ группой. Замена всего одного атома фтора на водород в CF_3 -группе перфторированных соединений, как указывалось выше, резко повышает их поверхностную энергию и снижает антиадгезионные свойства поверхности (таблица 1.1).

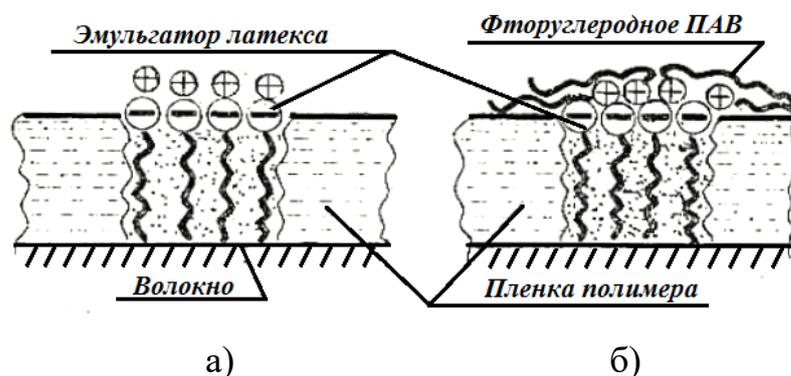
На состояние пленки, образующейся на поверхности волокна, большое влияние оказывает природа полимера и связанная с ней температура стеклования. По данным работ [13, 36] полимеры с низким значением поверхностной энергии, но имеющие высокую температуру стеклования (более $25^{\circ}C$) менее эффективны по сравнению с соединениями с низкой температурой стеклования, что может быть связано с возникающей при этом дефектностью пленки.

Эффективность использования электролитов различных типов и концентраций при получении волокнистых материалов с пониженной смачиваемостью приведены в [27]. Показано, что среди использованных электролитов при одном и том же содержании полимера-модификатора на волокне наиболее высокий уровень снижения смачиваемости достигается при обработке композицией, содержащей сульфат алюминия. Скорость сорбции полимера волокном зависит лишь от концентрации электролита и несущественно различается для электролитов разных типов.

Часто для стабилизации эмульсии фторполимерных латексов используют анионоактивное поверхностно-активное вещество С-10. Согласно [80], при введении в дисперсную систему 5 % этого эмульгатора от массы мономера одна молекула ПАВ приходится примерно на 30 элементарных звеньев. Столь малое количество ПАВ не должно оказать существенного влияния на качество модификации. Однако из-за несовместимости углеводородных радикалов ПАВ с фторуглеродными цепями происходит их концентрирование в периферийной области расплавленных частиц. При этом в процессе сушки модифицированных тканей отрицательно заряженные части молекулы ПАВ ориентируются в сторону смачивающей жидкости (или воздуха), создавая локальные дефектные участки в пленке (рисунок 1.21, а). Для нейтрализации этих дефектов требуется некоторое дополнительное количество полимера, что приводит к формированию полимерной пленки с толщиной чуть больше мономолекулярной. Именно в этом случае после закрытия дефектов достигается необходимое качество модифицирования волокна.

Задача улучшения свойств антиадгезионных пленок на поверхности волокон может быть решена путем применения различных ПАВ, причем для повышения эффекта гидрофобизации можно ограничиться ПАВ с чисто углеводородными радикалами, а при олеофобной обработке требуются фторуглеродные ПАВ. Схема модифицирующей пленки полимера с

легирующей добавкой фторуглеродного катиоактивного ПАВ для «залечивания» дефектов приведена на рисунке 1.23, б [80].



а – с анионоактивным эмульгатором

б – после введения катионоактивного фторсодержащего ПАВ

Рисунок 1.23 – Схема модифицирующей пленки полимера [80]

На процесс пленкообразования и смачиваемость волокон помимо размера частиц латекса влияет и величина их заряда. Эта закономерность особенно заметно проявляется при переходе к электроположительному заряду частиц, обеспечивающему, очевидно, уменьшение барьера отталкивания между частицей латекса и волокном при их взаимодействии в процессе образования пленки [80- 82].

Изменяя природу ПАВ, используемого для стабилизации латексных частиц при прочих равных условиях, можно изменять знак ζ -потенциала от – положительного к отрицательному и наоборот. Латексы, полученные с применением катионоактивных ПАВ, частицы которых заряжены положительно, обладают невысокой агрегативной устойчивостью, что, с одной стороны, способствует образованию на волокне равномерного антиадгезионного слоя полимера, а с другой – нарушает стабильность технологического процесса получения, транспортировки и использования латекса из-за образования коагулюма [10]. Следовательно, электрокинетический потенциал латексов должен быть оптимальным, обеспечивающим эффективное взаимодействие между частицей латекса и волокном при сохранении необходимой агрегативной устойчивости системы.

Наибольший интерес представляют данные о влиянии размера латексных частиц в наноразмерной области на пленкообразование и свойства полученных материалов [169-172]. При пленкообразовании из таких латексов происходит улучшение адгезии пленки к подложке, наиболее выраженное в случае прежде всего пористых поверхностей.

В [40] описано получение полимерных нанодисперсий с размером частиц менее 50 нм методом миниэмульсионной полимеризации перфтороктилэтилакрилата. Возможность регулирования величины размера частиц полимерных дисперсий была достигнута путем введения специальных веществ – ПАВ, со-ПАВ, а также соразтворителей – монометилового эфира дипропиленгликоля (МДГ), 3-метокси-3-метилбутанола, гексиленгликоля и изменения температуры реакции. Показано, что соразтворители растворяя мономер, способствуют уменьшению размера мицеллы и при увеличении количества соразтворителя (МДГ) размер латексных частиц уменьшался до нанометрового диапазона. Антиадгезионное покрытие сформированное полученными латексами на тканях из полиэфирных и полиамидных волокон, обеспечивает достижение более высокого уровня водоотталкивающих свойств по сравнению с коммерческими продуктами.

На основе анализа литературных данных можно сделать некоторые общие выводы.

Наиболее эффективными гидро-, олеофобизаторами волокнистых материалов являются фторсодержащие полимеры различного строения, в том числе сополимеры, содержащие в своем составе звенья нефторированных мономеров, или композиции на их основе. Эти способы позволяют уменьшить расход дорогостоящих фторполимеров и повысить уровень антиадгезионных свойств модифицированных волокнистых материалов.

С технологической точки зрения наиболее приемлемыми являются водные дисперсии (латексы) полифторалкилакрилатов, для повышения эффективности которых необходимо снижать размер частиц полимера-

модификатора до наноразмерного уровня. Метод миниэмульсионной полимеризации, осуществляемый в присутствии больших количеств ПАВ, соразтворителя, повышающего растворимость мономера, или при использовании УЗ воздействия на эмульсию мономера, приводит к образованию полимерных дисперсий с наноразмерными частицами.

Размер частиц латекса влияет на процесс пленкообразования, условия осаждения полимера и формирование поверхностного слоя на твердой подложке (малый размер способствует лучшему пленкообразованию), что, в свою очередь, определяет уровень антиадгезионных свойств волокнистых материалов.

Большая часть публикаций по вопросам получения и применения фторсодержащих полимеров для модификации волокнистых материалов представлена в патентной литературе и тезисах докладов и не содержит данных о взаимосвязи строение – свойства, которые позволили бы обосновать принципы выбора фторсодержащих препаратов для сообщения волокнистым материалам необходимого уровня антиадгезионных свойств.

Кроме того, в литературе отсутствуют данные, касающиеся коллоидно-химических свойств полимерных дисперсий, определяющих условия образования композиционных частиц при смешении фторполимерных латексов с другими полимерными дисперсиями.

Все это указывает на необходимость исследования строения и состава полимеров полифторакилакрилатов и композиций на их основе для разработки принципов и технологических приемов получения конкурентоспособных отечественных фторсодержащих модификаторов, применение которых для обработки волокнистых материалов позволит придавать заданный уровень антиадгезионных свойств.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

Волокнистые материалы

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

Хлопчатобумажные ткани: (поверхностная плотность 215 г/м²) арт. 3171;

арт. 3165. - ГОСТ 29298-92

Вискозная ткань (поверхностная плотность 147 г/м²) арт. 712 – ГОСТ 10793-64.

Вискозно-лавсановая ткань (67:33) (поверхностная плотность 260 г/м²) – обр.335 (опытный образец ЦНИИШВ).

Полиэфирная ткань (поверхностная плотность 130 г/м²) – ГОСТ 27504-87.

Термостойкая ткань «Термол[®]» (поверхностная плотность 220 г/м²) - ТУ 8380-023-56615498-2013.

Мономеры

Характеристика использованных мономеров приведена в таблице 2.1

Все мономеры, кроме ТМА и МОЛ, очищали от ингибитора под вакуумом.

ТМА использовали без дополнительной очистки. МОЛ использовали после перекристаллизации из ацетона. Проверку чистоты жидких мономеров проводили хроматографическим методом. Степень чистоты составила 96-99%.

Растворители

Ацетон ГОСТ 2768-84

Хлороформ ГОСТ 20015-88

Бензол ГОСТ 8448-78

Гексафторбензол - продукт фирмы «P&M-Invest»

Трифтортрихлорэтан (хладон-113) ГОСТ 23844-81

Изопропанол ГОСТ 9805-84.

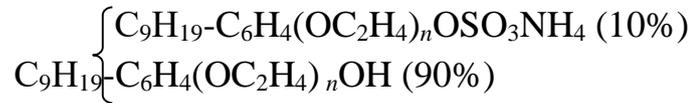
Таблица 2.1 – Характеристика мономеров

Название мономера	Условное обозначение	Молекулярная масса	Константы, найдено/по лит. данным [173, с.240; 174 с.115]				Q	e	ГОСТ или ТУ
			T _{кип} , К/Па	T _{пл} , К	ρ^{293} г/см ³	n_D^{293}			
Фторсодержащие мономеры									
1,1-дигидроперфторгептилакрилат	М-1	404	<u>347-350/2660</u> 348-350/2660	-	<u>1,595</u> 1,594	<u>1,326</u> 1,325	0,78	1,15	ТУ 6-02-2-249-78
1,1,2,2-тетрагидроперфтордецилакрилат	М-2	518	-	-	1728	-	-	-	
смесь акрилатов перфторспиртов C _{8÷18}	М-3	518÷1018	-	-	---	-	-	-	
1,1-дигидроперфтор – ди-(2-метил-2-этоксиэтил)-акрилат	М-4	486	-	-	1621	-	-	-	
1,1-дигидроперфтор – (2-метил-2-пентоксиэтил)-акрилат	М-5	470	-	-	1631	-	-	-	
1,1-дигидроперфтор-(2-метил-2-гептоксиэтил)-акрилат	М-6	570	-	-	1776	-	-	-	
1,1-дигидро-5,5-трифторметил-6,6,7,7,8,8,8-гептафторокт-2-ен-акрилат	М-7	444	-	-	1558	-	-	-	
1,1,3-тригидроперфторпропил-метакрилат	М-8	200	<u>322-325/1330</u> 324-326/1330	-	<u>1,246</u> 1,252	<u>1,380</u> 1,374	-	-	ТУ 6-02-2-427-76

1,1,5-тригидро-перфтораилакрилат	М-9	286	<u>336-342/1330</u> 343-345/1800	-	<u>1,451</u> 1,440	<u>1,344</u> 1,343 при 298К	-	-	ТУ 6-02-2-458-76
1,1,7-тригидроперфторгептилакрилат	М-10	386	<u>343-346/256</u> 342-344/256	-	<u>1,580</u> 1,585	<u>1,340</u> 1,341 при 295К	-	-	ТУ 6-02-2-249-78
1,1,9-тригидроперфторнонилакрилат	М-11	468	<u>417-421/665</u> 418-420/665	-	<u>1,658</u> 1,660	<u>1,338</u> 1,345 при 294К	-	-	-
1,1,11-тригидроперфторундецилакрилат	М-12	568	<u>453-457/2660</u> 456-458/2660	-	<u>1,728</u> 1,725	<u>1,340</u> 1,341 при 295К	-	-	-
Нефторированные мономеры									
N-метилолметакриламид	МОЛ	115	-	<u>326-</u> <u>327</u> 328	-	-	0,43	0,36	ТУ 6-01-999-75
N,N-диметиламиноэтилметакрилат	ДМА	157	<u>337-341/1064</u> 338-340/1064	-	<u>0,932</u> 0,930	-	0,68	0,47	ТУ 38.403143-81
триметиламонийэтилметакрилат-метилсульфат	ТМА	283	-	<u>427</u> 426	-	-	-	-	-
стирол	СТ	104	<u>313-316/1333</u> 418/10108	-	<u>0,910</u> 0,906	1,550 1,546	1,0	0,8	ГОСТ 10003-81
бутилакрилат	БА	128	<u>318-322/1333</u> 420/10108	-	<u>0,888</u> 0,889	-	0,50	1,06	ТУ 6-09-3682-574

Поверхностно-активные вещества

С-10 и С-12 (частично сульфированные гидроксиэтилпроизводные нонилфенола с числом оксиэтильных групп $n = 10$ и 12 соответственно) – ТУ 6-02-09-13-92:



Цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) – х.ч.:



Цетилпиридиний хлорид (ЦПХ) – ТУ 6-09-15-121-74:



Алкилдиметилбензиламмоний хлорид (катамин АБ) – ТУ 6-01-816-75:



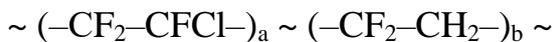
Неонол АФ9-12 (оксиэтилированные моноалкилфенолы) – ТУ 38.103-625-87:



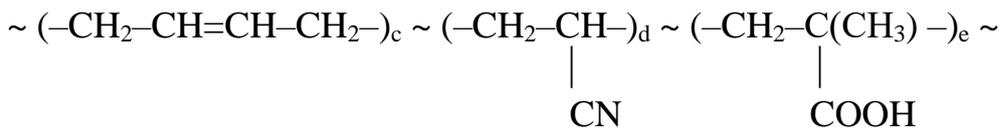
Авироль (аммоний бутилоктадеканоато-9-сульфат) – ТУ 6-14-549-80:

**Дисперсные системы**

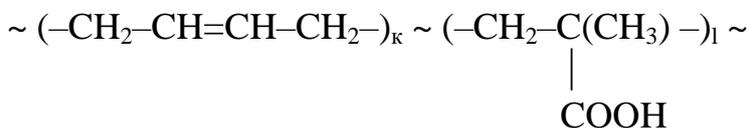
Латекс СКФ-32, основу которого составляет водная дисперсия сополимера трифторхлорэтилена и винилиденфторида – ГОСТ 18376-79:



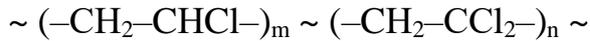
Латекс БНК-40/4, основу которого составляет водная дисперсия сополимера бутадиена, акрилонитрила и метакриловой кислоты – ТУ 38.103578-85:



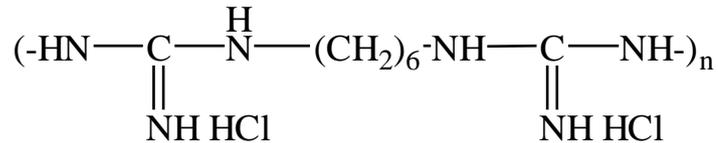
Латекс СКД-1С, основу которого составляет водная дисперсия сополимера бутадиена и метакриловой кислоты – ГОСТ 11604-79:



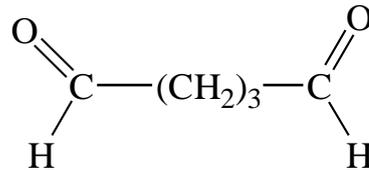
Латекс СВХ, основу которого составляет водная дисперсия сополимера винилхлорида и винилиденхлорида – ТУ 6-01-678-76:



Антимикробное вещество полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ)



ПГМГ эффективный антисептик пролонгированного действия (молекулярная масса 10000) [ТУ-10-09-481-87] – бактериостатическая концентрация в отношении различных штаммов микроорганизмов: для *Staphylococcus aureus* – 0,6 мкг/мл; *E.Coli* – 0,3 мкг/мл; *Candida* – 10,0 мкг/мл; *Salmonella* – 18,0 мкг/мл; *Pseudomonas aeruginosa* – 9,7 мкг/мл [176]. Сшивающим агентом для ПГМГ служил глутаровый альдегид (ГА) [ТУ 6-09-05-41-76].



Вспомогательные материалы

Гептан – ГОСТ 25828-83;

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

Сульфат алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$) – ГОСТ 12966-85;

Хлорид бария ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – ГОСТ 4108-72;

Аммоний хлористый (NH_4Cl) – ГОСТ 3773-72;

Пероксодисульфат калия ГОСТ 4146-74;

Пероксид бензоила ГОСТ 14888-78

Декан – х.ч.;

Додекан – х.ч.;

Тетрадекан – х.ч.;

Гексадекан – х.ч.

2.2. Методы синтеза и исследования полимеров

Синтез поли- и сополифторалкилакрилатов проводили методом радикальной полимеризации в массе (блоке), в растворе и в эмульсии.

Полимеризацию в блоке и растворе проводили при температуре 80 °С по методикам из [177], инициатором служил пероксид бензоила (1 % от массы мономера). В качестве растворителей использовали ацетон, бензол, хлороформ, которые растворяют только мономер или гексафторбензол, растворяющий мономер и полимер. Для изучения кинетики процесса через 5-10 минут после начала реакции определяли выход полимера и рассчитывали скорость полимеризации V [моль/(л·с)] по формуле [178]:

$$V=(K \cdot v \cdot \rho \cdot 1000)/(M \cdot \tau \cdot 60 \cdot 100), \quad (2.1)$$

где K – конверсия мономера за время τ , %;

v – объем мономера, см³;

ρ – плотность мономера, г/см³;

M – масса 1 моль мономера, г/моль;

τ – время полимеризации, мин.

Реакцию эмульсионной полимеризации фторалкилакрилатов проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником, при нагревании, в среде инертного газа (азот, аргон). Расчетное количество эмульгатора растворяли в деионизированной воде и при нагревании и перемешивании продували через раствор инертный газ (15-20 минут). Затем прибавляли необходимое количество инициатора (персульфата аммония) и снова продували через раствор инертный газ (10-15 мин.). После достижения заданной температуры добавляли мономер, перемешивание продолжали 3-4 часа. Реакцию проводили до 100% конверсии мономеров, которую определяли методом газожидкостной хроматографии. Выделение продуктов сополимеризации из реакционной среды проводили по методикам, описанным в [177].

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.

Для каждой пробы определяли выход полимера (по отношению к процентному содержанию мономера в смеси) и рассчитывали скорость полимеризации V в моль/(л·с) по формуле [177]:

$$V = \frac{C_m \cdot B}{100 \cdot \tau \cdot 60}, \quad (2.2)$$

где C_m – исходная концентрация мономера, моль/л;

B – конверсия мономера в момент времени τ , %;

τ – продолжительность реакции, мин.

Изучение кинетики эмульсионной полимеризации методом газожидкостной хроматографии. Начальную скорость полимеризации фторалкилакрилатов или их сополимеризации с другими мономерами определяли с помощью метода газожидкостной хроматографии на приборе «Кристаллюкс-4000М» с детектором по теплопроводности [179]. Для проведения газожидкостной хроматографии с помощью программного обеспечения «NetChrom for Windows» задавались предварительно установленные оптимальные параметры: продолжительность анализа (5 мин), температура колонки (170°C), температура детектора (190°C), температура испарителя (220°C), расход газа-носителя (15 мл/мин).

Реакцию эмульсионной полимеризации осуществляли в термостатируемом стеклянном реакторе объемом 50 мл. Реактор снабжен мешалкой термометром, обратным холодильником, устройством для отбора проб и отверстием для ввода аргона. Под током инертного газа температуру в реакторе поднимали до заданного значения и добавляли инициатор (персульфат аммония). Момент его добавления принимали за начало эксперимента. Вода для получения латекса представляла бидистиллят, пропущенный последовательно через ионообменные смолы КУ-2, ЭДЭ-10П,

КБ-4-2П. Пробу, объемом 2-5 мкл, отбирали микрошприцем, и вводили в колонку испарителя. Отбор пробы реакционной смеси проводили через каждые 5-10 минут с момента добавления в реакционную смесь инициатора. Компоненты смеси в соответствии с коэффициентами распределения селективно удерживались неподвижной фазой, состоящей из полисорба-1 и полиметилсилоксановой жидкости (ПМС-100), взятой в количестве 2% от массы полисорба-1. Экспериментальные данные анализа регистрировались и сохранялись с помощью программного обеспечения «NetChrom for Windows», выводились на дисплей в виде графика, затем полученные результаты обрабатывались. Погрешность кинетических измерений не превышала 4% отн. при суммарной конверсии мономеров выше 8%.

Анализ и идентификация продуктов

Содержание углерода, водорода и азота определяли на С,Н,N-анализаторе фирмы «Хьюлетт Паккард» газо-хроматографическим методом.

Содержание фтора в полученных продуктах определяли методом сжжения в атмосфере кислорода по методике [180]. При малом содержании анализируемого элемента навески увеличивали в 10-15 раз.

Содержание формальдегида в сополимерах определяли колориметрическим методом. Для определения формальдегида сополимер, нанесенный на подложку (полипропиленовая ткань), тщательно промывали водой и метанолом, затем высушивали до постоянного веса. Образец полипропиленовой ткани, содержащий 30-50 мг сополимера, помещали в колбу емкостью 25 мл, заливали 1 мл метанола и 15 мл 18Н серной кислоты. Гидролиз проводился в течении 24 часов при комнатной температуре. После окончания гидролиза 5 мл гидролизата переносили в пробирку, добавляли 1,5 мл 2% раствора хроматроповой кислоты и 5мл концентрированной серной кислоты. Дальнейший ход анализа и определение количества формальдегида аналогичен [37].

Идентификацию жидких мономеров и растворителей проводили на хроматографе ЛХМ-72 с детектором по теплопроводности. Колонки из нержавеющей стали, длиной 1 м. Носитель – «сферохром», неподвижная фаза – полиэтиленгликоль-2000 и силиконовый каучук СКТФТ-50Х соответственно 0,5 и 9,5% от массы носителя. Газ-носитель – гелий, скорость 2,0 л/ч.

Молекулярную массу сополимеров определяли осмометрически на приборе «Dampfdmick-Osmometer» фирмы «Knauer».

Определение вязкости растворов и водных дисперсий полимеров проводили по традиционным методикам [177] с использованием вискозиметра Уббелоде.

Температуру стеклования сополимеров определяли на консистометре Хеплера по методике [177].

Дифференциально-термогравиметрический анализ сополимеров проводили на дериватографе Θ-1500Д системы ФПаулик, И.Паулик, Л.Эрдей в среде воздуха, скорость подъема температуры 5°/мин, термогравиметрическом анализаторе TGA Q50 и дифференциальный сканирующем калориметре DSK Q 10 фирмы «TA Instruments».

Определение размера капель эмульсии проводили с помощью стереоскопического микроскопа МБС-10.

2.3. Методы исследования коллоидно-химических свойств латексов

Определение сухого остатка латекса основано 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 [181].

Сухой остаток латекса (%) рассчитывали по формуле:

$$\text{С. О.} = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_3 - m_2)} \times 100, \quad (2.3)$$

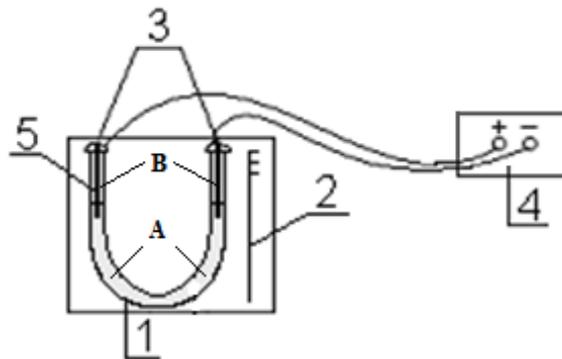
где m_1 – масса бюкса с образцом после сушки;

m_2 – масса бюкса;

m_3 – масса бюкса с латексом.

Электрокинетический или ζ -потенциал латексных частиц определяли методом макроэлектрофореза, основанным на наблюдении за скоростью передвижения под влиянием электрического поля границы между латексом и “боковой жидкостью” [181].

Измерение скорости электрофореза проводили на приборе, представленном на рисунке 2.1. Прибор представляет собой U-образную трубку, которая закрепляется на штативе. Латексом заполняется часть «А» трубки, “боковой жидкостью” – «В». В трубку с обеих сторон опускают платиновые электроды, соединенные с источником постоянного тока.



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

Рисунок 2.1– Прибор для определения дзета-потенциала

U-образную трубку аккуратно заполняли исследуемым латексом через отверстия с помощью пипетки. Затем осторожно по каплям, для предотвращения размыва границ, добавляли “боковую жидкость” (в качестве “боковой жидкости” использовали воду, соответствующую ГОСТ 51232-98) 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.

Электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) рассчитывали по уравнению Генри-Смолуховского [181]:

$$\xi = 4\pi \eta U' (300)^2 10^3 / (\varepsilon \cdot H), \quad (2.4)$$

где η – вязкость дисперсной системы, Па·с;

ε – диэлектрическая проницаемость среды, $\varepsilon = 81$;

H – градиент потенциала, В/см;

$$H = U/l, \quad (2.5)$$

где l – расстояние между электродами, см;

$$U = 60 \text{ В.}$$

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

$$U' = h_{\text{ср}} / (\tau \cdot 60), \quad (2.6)$$

где τ – интервал времени, через которое определяют расстояние, пройденное границей раздела, мин;

$h_{\text{ср}}$ – среднее расстояние, пройденное границей раздела латекс-“боковая жидкость”, мм

$$h_{\text{ср}} = (h_1 + h_2) / 2, \quad (2.7)$$

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

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

Определение размеров частиц латексов осуществляли методом светорассеяния [181] на приборе UNICO 1201 (производитель UNITED PRODUCTS & INSTRUMENTS, США) и на приборе Zetasizer Nano (фирмы Malvern, Англия). 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 [181]. На основании этих данных строили зависимости $\lg D = f(\lg \lambda)$ и находили тангенсы углов наклона прямых (A). Далее определяли Z по таблице 2.2 и рассчитывали радиус частиц по формуле:

$$r = Z \cdot \lambda_{\text{cp}} / 8\pi, \quad (2.8)$$

где λ_{cp} – среднее значение длин волн света для светофильтров, используемых при измерении оптической плотности;

r – радиус частиц латекса, нм;

Z – табличные данные.

Таблица 2.2 – Зависимость Z от значений тангенсов углов наклона прямых [181]

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		

Адсорбционным титрованием латексов эмульгаторами определяли степень адсорбционной насыщенности и размеры латексных частиц.

Адсорбционную насыщенность частиц латексов устанавливали по изменению поверхностного натяжения определенной системы методом отрыва кольца [181].

В бюкс наливали 2 мл 1%-ного латекса, перемешивали, добавляли различные объемы 6%-ного раствора эмульгатора и измеряли поверхностное натяжение. По полученным данным строили зависимость поверхностного натяжения от количества вводимого эмульгатора (рисунок 2.2). Точка пересечения касательных двух ветвей кривой соответствует полному насыщению эмульгатором поверхности частиц, то есть критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

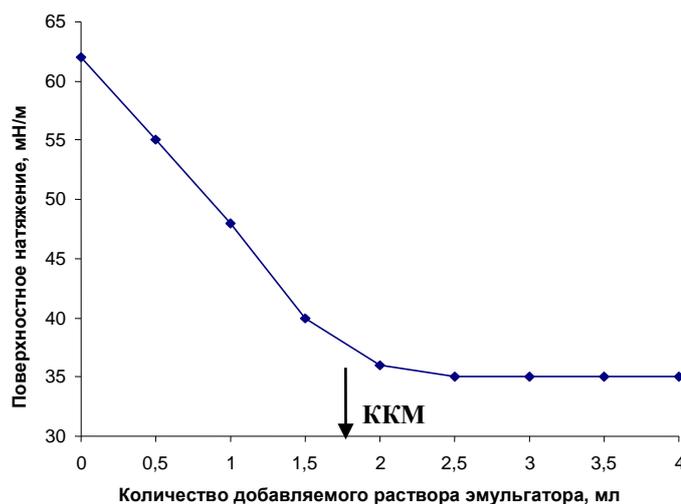


Рисунок 2.2 – Кривая титрования латекса

Критическая концентрация мицеллообразования, моль/л, определяли по формуле:

$$\text{ККМ} = C_M * V / 1000, \quad (2.9)$$

где C_M – мольная концентрация эмульгатора, который использовали при титровании латекса, моль/л ($C_M = C_{г/л} / M_э = (C\% * 10) / M_э$);

$M_э$ – молекулярная масса эмульгатора (для С-10 она равна 752);

V – количество эмульгатора, пошедшего на титрование, мл.

По результатам определяли средний размер (радиус) частиц латекса (в нм) [182]:

$$r = 3 / A_s N_A n \rho, \quad (2.10)$$

где A_s – площадь, занимаемая 1 молекулой эмульгатора ($74,5 \text{ \AA}^2$);

N_A – число Авогадро ($6,02 * 10^{23} \text{ моль}^{-1}$);

ρ – плотность полимера ($1,6313 \text{ г/см}^3$);

n – число молей эмульгатора, необходимое для насыщения поверхности 1 г частиц латекса:

$$n = (m_1 + m_2) / M_э, \quad (2.11)$$

где m_1 – исходное количество эмульгатора в пробе (в г);

m_2 – количество эмульгатора, израсходованное на титрование пробы до достижения ККМ (в г).

Исследование формы и размера частиц латексов и дисперсий проводили методом атомно-силовой микроскопии с помощью микроскопа NTEGRA (NT-MDT, Россия) и кантилевера – NSG10 (NT-MDT). Атомно-силовой микроскоп - сканирующий зондовый микроскоп высокого разрешения, основанный на взаимодействии зонда (иглы) кантилевера с поверхностью исследуемого образца. В процессе сканирования исследуемой поверхности межатомные силы взаимодействия кончика иглы и поверхности образца вызывают смещение иглы и, соответственно, изгиб кантилевера [183,184].

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). В качестве подложки была использована слюда, так как она является атомарно-гладким материалом с шероховатостью 4-5 нм. 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 [184]. Обработка полученных результатов осуществлялась при помощи программного модуля IMAGE ANALYSIS (IA), который позволяет проводить статистическую обработку изображения (функция Statistic – Roughness analysis).

Поверхностное натяжение латекса определяли методом отрыва кольца. Метод заключается в измерении силы F , необходимой для отрыва кольца от поверхности жидкости. Работу проводили на приборе типа Дю-Нуи

[181]. Основной частью прибора является упругая металлическая нить, натянутая горизонтально. К нити прикреплено коромысло с крючком, на которое подвешено платиновое кольцо. Исследуемый латекс наливали в широкий с низкими бортами стакан, установленный на столике, снабженном винтом для перемещения его в вертикальном направлении. Столик со стаканом поднимали до соприкосновения поверхности жидкости с кольцом. Затем с помощью винта медленно опускали столик вниз. Отмечали положение показателя на лимбе в момент отрыва кольца от поверхности жидкости. Силу отрыва кольца измеряли 5-10 раз, перед каждым новым измерением кольцо очищали.

Для определения поверхностного натяжения исследованного латекса рассчитывали цену деления шкалы лимба (K). Для этого измеряли силу отрыва кольца от поверхности жидкости с известным поверхностным натяжением, в качестве которой использовали этиленгликоль. Поверхностное натяжение исследованного латекса рассчитывали по формуле:

$$\sigma = K \cdot F \quad (2.12)$$

где F – сила отрыва кольца от поверхности исследуемого латекса, мН;

K – постоянная прибора ($K = 0,06334 \text{ м}^{-1}$):

$$K = \sigma_{\text{ЭГ}} / F_{\text{ЭГ}} \quad (2.13)$$

где $\sigma_{\text{ЭГ}}$ – поверхностное натяжение этиленгликоля, мН/м;

$F_{\text{ЭГ}}$ – сила отрыва кольца от поверхности этиленгликоля, мН.

Определение морозостойкости латексов. Навеску латекса переносили в чистый сухой стакан и помещали в термостат при температуре $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ на 2 часа. После этого латекс размораживали при комнатной температуре, фильтровали через капроновую ткань и в фильтрате определяли массовую долю сухого вещества. Морозостойкость (M, %) латекса рассчитывали по формуле

$$M = (X_o - X_m) \cdot 100 / X_o \quad (2.14)$$

где X_0 – массовая доля сухого вещества в латексе до замораживания, %
 X_m – массовая доля сухого вещества в латексе после замораживания
и оттаивания, %.

Определение порога быстрой коагуляции (ПБК) осуществляли ускоренным методом, основанным на зависимости светорассеяния коагулируемой системы через определенный промежуток времени после введения электролита в латекс от концентрации коагулирующего электролита [181]. В качестве электролитов были использованы 1М растворы $Al_2(SO_4)_3$ или $BaCl_2$ или NH_4Cl .

Для определения порога быстрой коагуляции этим методом в раствор электролита, определенной концентрации (C), добавляли 0,4 мл латекса (1,0%), перемешивали, переливали в кювету и через 1 минуту после введения латекса определяли оптическую плотность (D) системы на ФЭК марки КФК-2-УХЛ42 при длине волны $\lambda=490$ нм и чувствительности 2. По полученным данным строили кривую зависимости в координатах $D = f(C)$, по перегибу которой определяли ПБК, как значение концентрации электролита, при которой оптическая плотность системы остается постоянной.

Электропроводность латексов определяли на установке, сконструированной в Институте физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН и состоящей из измерительной ячейки, источника напряжения и устройств, позволяющих производить и фиксировать измерения электрического тока, проходящего через ячейку. В измерительную ячейку заливали исследуемый латекс, в который помещали два электрода. Затем на электроды подавалось напряжение. Измерение проходящего через ячейку тока проводилось с помощью цифрового вольтметра.

Значения электропроводности жидкости устанавливали по показаниям прибора, умноженным на постоянную ячейки ($0,5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). В процессе измерений следили за стабильностью показаний слабопроводящей среды,

которой является тридистиллят, электропроводность которого составляла $(1,5 \div 5,0) \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. После измерений измерительную ячейку многократно промывали.

При расчете энергии взаимодействия частиц латекса и поверхности волокна их рассматривали соответственно как сферу и плоскую поверхность, поэтому пользовались уравнением [186]:

$$V(h) = V_m + V_e, \quad (2.15)$$

где V_m – энергия межмолекулярного притяжения, рассчитываемая

- для взаимодействия частиц латекса между собой по формуле:

$$V_m = - (A_1 * r) / (12 * h), \quad (2.16)$$

- для взаимодействия частиц латекса с волокном по формуле:

$$V_m = - (A * r) / (6 * h), \quad (2.17)$$

где r - радиус частиц, нм;

h - кратчайшее расстояние между поверхностями, нм;

A_1 – константа Гамакера взаимодействующих частиц в воде:

$$A_1 = 2,83 * 10^{-15} * (\zeta^4 / (C_{кр} * z^2))^{1/2}, \quad (2.18)$$

где ζ - электрокинетический потенциал дисперсной системы (композиции);

$C_{кр}$ – порог быстрой коагуляции, ммоль/л;

z – валентность электролита, используемого при определении ПБК.

V_e – энергия электростатического отталкивания, рассчитываемая для двух сфер с одинаковыми радиусами r , потенциалами поверхностей ζ и параметром Дебая χ по формуле:

$$V_e = 9 * 10^{-17} * r * \zeta^2 * e^{-\chi * h}, \quad (2.19)$$

Для взаимодействия частиц с волокном энергия электростатического отталкивания рассчитывается по формуле:

$$V_e = 9 * 10^{-17} * r * \zeta * \zeta_B * e^{-\chi * h}, \quad (2.20)$$

Необходимые для расчетов данные для вязкого волокна – величина ζ -потенциала и значение константы Гамакера составляли $\zeta_B = -19 \text{ мВ}$, A

= $4,5 \cdot 10^{-20}$ Дж соответственно [10]. Сложную константу Гамакера рассчитывали по формуле [187, 188]:

$$A = (A_1 * A_2)^{1/2}, \quad (2.21)$$

где A_2 – константа Гамакера твердой поверхности.

Параметр Дебая χ рассчитывали:

$$\chi = \chi_1 + \chi_2, \quad (2.22)$$

где χ_1 – параметр для электролита ($Al_2(SO_4)_3$ или NH_4Cl в количестве 3 г/л), используемый в дисперсной (композиционной) системе:

$$\chi_1 = 3,27 * z_1 * (C)^{1/2}, \quad (2.23)$$

где z_1 – валентность электролита, используемого в дисперсной системе;

C – концентрация электролита в системе (композиции), ммоль/л.

Параметр χ_2 определяется по зависимости концентрации ($C_{эл}$) одновалентного электролита (z_2) от электропроводности

$$\chi_2 = 3,27 * z_2 * (C_{эл})^{1/2}, \quad (2.24)$$

После приведения параметров к единой системе единиц с выделением за скобки общего множителя формула для расчета энергии взаимодействия частиц латекса с поверхностью волокна имеет вид:

$$V(h) = -r (A / (6 * h) - 9 * 10^{-4} * \zeta * \zeta_b * e^{-(\chi * h)}) * 10^{-13}, \text{ эрг} \quad (2.25)$$

Изучение микроструктуры пленок, полученных из латексов. На предварительно обезжиренные стекла (обработанные хромпиком и протертые ацетоном) наносили пипеткой 0,2 мл 5%-ного латекса, равномерно распределяли его по поверхности. Полученные пленки сушили при комнатной температуре или в термошкафу при температуре 100°C, с дальнейшей термообработкой при 150°C в течение 8 мин.

Изучение микроструктуры пленок проводили визуально с помощью микроскопа в проходящем свете при 100-кратном увеличении.

2.4. Методы модифицирования волокнистых материалов и исследование их свойств

Модифицирование волокнистых материалов латексами или растворами фторсодержащих полимеров

Образцы тканей или нитей с целью удаления шпиксы и замазливаний препаратов подвергали 2-х кратной промывке в дистиллированной воде при температуре 90-100°C (в зависимости от типа ткани) в течение 20 минут и затем высушивали.

Для модифицирования волокнистых материалов фторсодержащими полимерами готовили их дисперсии или растворы в гексафторбензоле определенной концентрации, обеспечивающей нанесение на волокнистый материал необходимого количества фторполимера.

Образцы тканей или нити замачивали в приготовленном растворе или дисперсии фторполимера в течение 0,5-1 мин при комнатной температуре. После этого образцы отжимали на плюсовке до степени отжима около 100%, высушивали в термошкафу при температуре 100-110 °C в течение 10-15 мин. Затем проводили термообработку при температуре 150-160 °C в течение 5-7 мин [189]. Далее проводили исследования антиадгезионных свойств модифицированных образцов.

Количество модификатора на волокне в % рассчитывали по формуле [189]:

$$A = \frac{(m_1 - m) \times C}{m}, \quad (2.26)$$

где m_1 – масса волокнистого материала после замачивания, г;

m – масса исходного сухого волокнистого материала, г;

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

Для отдельных опытов дисперсию полимера-модификатора перед обработкой волокнистого материала подвергали воздействию ультразвука на

установке УЗУ-025 с выходной мощностью 0,27 кВт и рабочей частотой 18,5 кГц.

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 2.3) [69].

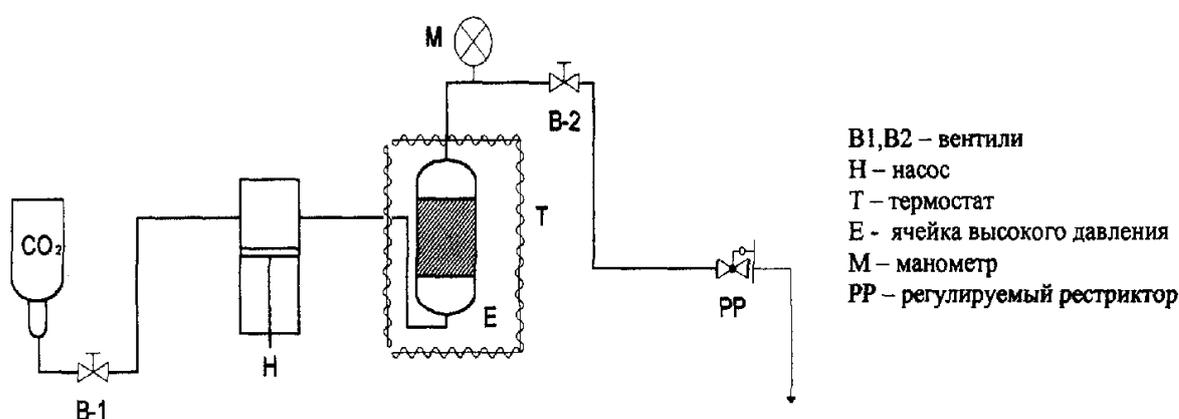


Рисунок 2.3 – Схема установки для гидро-, олеофобизации текстильного материала в среде сверхкритического диоксида углерода

Далее в реакционную камеру помещали навеску полимера фторалкилакрилата 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 чего осуществляли декомпрессию контейнера. Экстракционный контейнер с образцом извлекали, выдерживали при атмосферном давлении в течение нескольких часов.

Определение свойств модифицированных материалов

Краевой угол или угол смачивания пленок и модифицированных волокнистых материалов определяли методом сидящей капли, а волокон и нитей – методом висячей капли. Для этого на поверхность ткани или нити (концы которой, слегка натянутой, прикрепляли к краям рамки, установленной горизонтально), с помощью микрошприца наносили каплю жидкости (воду или вазелиновое масло) объемом 0,5 мкл [189]. По истечении 15 секунд изображение капли проецировали на экран увеличителя. 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 проектора. Измерение краевого угла осуществляли с помощью транспортира. Испытания проводили на воздухе при комнатной температуре, количество параллельных измерений составляло 10-15.

Критическая поверхностная энергия используется как общая характеристика степени несмачиваемости модифицированных текстильных материалов. Она соответствует поверхностному натяжению жидкости, полностью смачивающей данную поверхность, т. е. образующей на ней краевой угол, равный нулю. Зависимость косинуса краевого угла смачивания от поверхностного натяжения для гомологического ряда жидкостей выражается прямой линией (рисунок 2.4) [3].

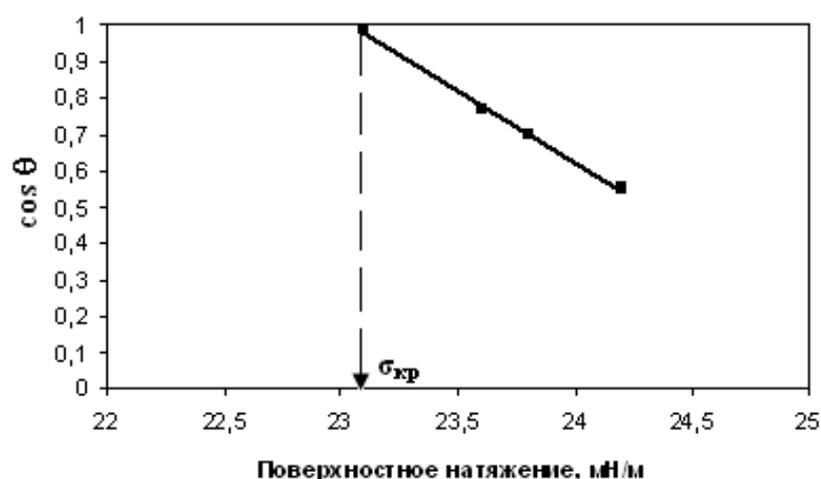


Рисунок 2.4 – Зависимость косинуса краевого угла смачивания от поверхностного натяжения гомологического ряда жидкостей

Краевые углы смачивания Θ волокон измеряли по вышеописанной методике. В качестве смачивающих жидкостей использовали гомологический ряд n-алканов, характеристика которых представлена в таблице 2.3, или гептано-масляные смеси, которые применяли для определения маслоотталкивающих свойств, отличающиеся по значению поверхностного натяжения (таблица 2.4). Критическое поверхностное натяжение устанавливали по пересечению прямой линии зависимости $\cos\Theta=f(\sigma)$ с горизонтальной линией $\cos\theta=1$.

Таблица 2.3 – Характеристика гомологического ряда n-алканов

№	Углеводород	Формула	Критическое поверхностное натяжение $\sigma_{кр}$, мН/м
1	Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	24,2
2	Тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	23,8
3	Додекан	$C_{12}H_{26}$	23,6
4	Декан	$C_{10}H_{22}$	23,1

Маслоотталкивающие свойства модифицированных материалов определяли по методике фирмы 3М [190]. Метод основан на определении состава смеси «вазелиновое масло – гептан» (таблица 2.4), не впитывающейся в модифицированный материал при выдерживании этой смеси на ткани в течение определенного времени (3 минуты). На образцы модифицированной ткани при помощи пипетки наносили капли гептано-масляной смеси (с постепенно изменяющимся поверхностным натяжением) одинакового размера. Маслоотталкивающую способность волокнистых материалов характеризовали условными единицами:

$$M_y=(50+n), \quad (2.27)$$

где n – максимальное процентное содержание гептана в смеси «вазелиновое масло ($\sigma_m=37,0$ мН/м) – гептан ($\sigma_r = 20,3$ мН/м)».

Таблица 2.4 – Состав гептано-масляных смесей

Му, усл.ед	Содержание вазелинового, масла %	Содержание гептана, %	Поверхностное натяжение σ , мН/м
50	100	0	33.6
60	90	10	31.4
70	80	20	29.9
80	70	30	28.4
90	60	40	27.6
100	50	50	26.7
110	40	60	25.9
120	30	70	24.9
130	20	80	23.5
140	10	90	20.5
150	0	100	20.0

Определение водоотталкивающих свойств проводили по методике [191], основанной на определении состава смеси «изопропанол-вода» (таблица 2.5), не смачивающей модифицированный материал. На образцы модифицированной ткани при помощи пипетки наносили несколько капель смеси «изопропанол-вода». Водоотталкивающие свойства модифицированных материалов выражали в баллах, соответствующих смеси, капли которой не впитались в обработанный материал в течение 2 минут.

Таблица 2.5 – Состав смесей «изопропанол-вода»

В ₀ , баллы	Поверхностное натяжение σ , мН/м	Содержание, %	
		изопропанол	вода
1,0	57.0	2	98
2,0	48.2	5	95
3,0	40.6	10	90
4,0	30.3	20	80
5,0	24.0	30	70
6,0	22.3	40	60
7,0	21.7	100	0

Определение грязеудаляющих свойств основано на сравнении коэффициентов отражения исходным и загрязненным образцом волокнистого материала. Грязеудаляющие свойства изучали в последовательных циклах: нанесение загрязнителя – стирка, имитирующих носку изделий из данных тканей. Загрязнитель наносили на образцы тканей с помощью печатного валика. Состав загрязнителя приведен в таблице 2.6. Отстирываемость тканей определяли по формуле Кубелки-Мунка [189]. Коэффициенты отражения образцов определяли до и после загрязнения на приборе «Spectol 10». Стирку загрязненных образцов проводили при 80°C в растворе, содержащем 50 г/л мыла и 30 г/л соды.

Таблица 2.6 - Состав загрязнителя

	Содержание
Олеиновая кислота, мл	0,075
Стеариновая кислота, мл	0,075
ОП-10, г	1,0
Парафин, г	0,125
Сажа, г	0,2
Машинное масло, г	0,2
Окись цинка, г	0,4
Вода, мл	20,0
Уайт спирт, мл	78,2

Антимикробная обработка. Образцы тканей пропитывали растворами, содержащими различное количество ПГМГ и ГА – раствор №1 – 5% ПГМГ и 0,5% ГА; раствор №2 – 2,5% ПГМГ и 0,25%ГА. Растворы готовили непосредственно перед использованием (допустимое время выдерживания не более 10 мин). Избыток раствора отжимали до степени отжима 100%, активное вещество фиксировали на ткани, нагревая ее до 80±5°C в течение 10 минут. Свойства образцов анализировали, определяя количество десорбированного ПГМГ [26].

Для определения количества десорбированного ПГМГ из модифицированной ткани использовали экспресс-метод, основанный на частичной замене элюата, и спектрофотометрию – анализ на основе измерения поглощения монохроматического излучения частицами (молекулами или ионами) вещества в растворе при определенной длине волны светопоглощения [192]. Концентрацию ПГМГ в растворе для расчета количества десорбированного вещества определяли по калибровочному графику [26].

Определение свободной удельной поверхности волокнистых материалов проводили по методу, основанному на сорбции паров воды текстильным материалом.

Кинетику адсорбции изучали массовым методом при различных равновесных давлениях водяного пара (т.е. при разных относительных влажностях P/P_0) по методике [193].

Поверхности модифицированных волокон и их поперечные срезы после травления по методике [194] изучали с помощью сканирующего микроскопа «Stereoscan» при увеличении в 3000-6000 раз.

Размеры пор модифицированных материалов определяли методом контактной, эталонной порометрии по методике [195].

2.6 Математическая обработка результатов эксперимента

Для оценки точности получаемых результатов рассчитывали дисперсию воспроизводимости результатов опытов [196]. С этой целью проводили ряд серий параллельных опытов. В каждой серии определяли среднеарифметическое $y_{срi}$ и для каждой серии рассчитывали дисперсию по формуле:

$$S_j^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_{ij} - y_{срi})^2, \quad (2.28)$$

где n – число опытов в серии.

Суммарную дисперсию определяли по формуле:

$$s^2 = \sum_{j=1}^m (S_j)^2, \quad (2.29)$$

где m – число серий.

Расчетное значение критерия Кохрена – по формуле:

$$G_p = \frac{S_{j\max}}{s} \quad (2.30)$$

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:

$$\Delta y = \frac{S_j \cdot t}{f}, \quad (2.31)$$

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

Результаты математической обработки приведены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Результаты расчета дисперсии воспроизводимости и доверительного интервала для некоторых показателей

Показатель	n	y_j	S_j^2	S_j	Δy	$y \pm \Delta y$
Радиус частиц, нм	10	49	15,8	3,98	1	49 ± 1
Угол смачивания, °	10	100	63,4	7,96	2	100 ± 2

По этой методике произведены расчеты для всех результатов, приведенных в диссертации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИФТОРАЛКИЛАКРИЛАТОВ С РАЗЛИЧНЫМ СТРОЕНИЕМ ФТОРАЛКИЛЬНОГО РАДИКАЛА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ СМАЧИВАЕМОСТИ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Отечественной промышленностью для модифицирования волокнистых материалов с целью придания антиадгезионных свойств вырабатывался латекс ЛФМ-3 на основе поли-1,1-дигидроперфторгептилакрилата. Этот препарат был разработан на кафедре ТХВ МГТУ им. А.Н.Косыгина совместно с Пермским филиалом ГИПХ (сейчас Пермский филиал ФГУП РНЦ «Прикладная химия») [37]. По уровню антиадгезионных свойств, сообщаемых текстильному материалу, этот латекс соответствует лучшим мировым образцам [61]. Однако развитие его производства сдерживается ограниченной сырьевой базой, многостадийностью процесса и большими энергетическими затратами, поэтому стоимость этого препарата существенно превышает стоимость зарубежных аналогов.

В настоящее время существуют различные способы получения перфторированных соединений. Наиболее дорогим из них, применяемым для получения перфторгептилакрилата, является метод электрохимического фторирования [173]. Другой более дешевый способ основан на использовании гексафторпропиленоксида, выпускаемого в промышленном масштабе.

Как видно из схемы, представленной на рисунке 3.1, при использовании в качестве исходного продукта гексафторпропилена, количество стадий для получения перфторалкилакрилата уменьшается в два раза по сравнению с электрохимическим фторированием.

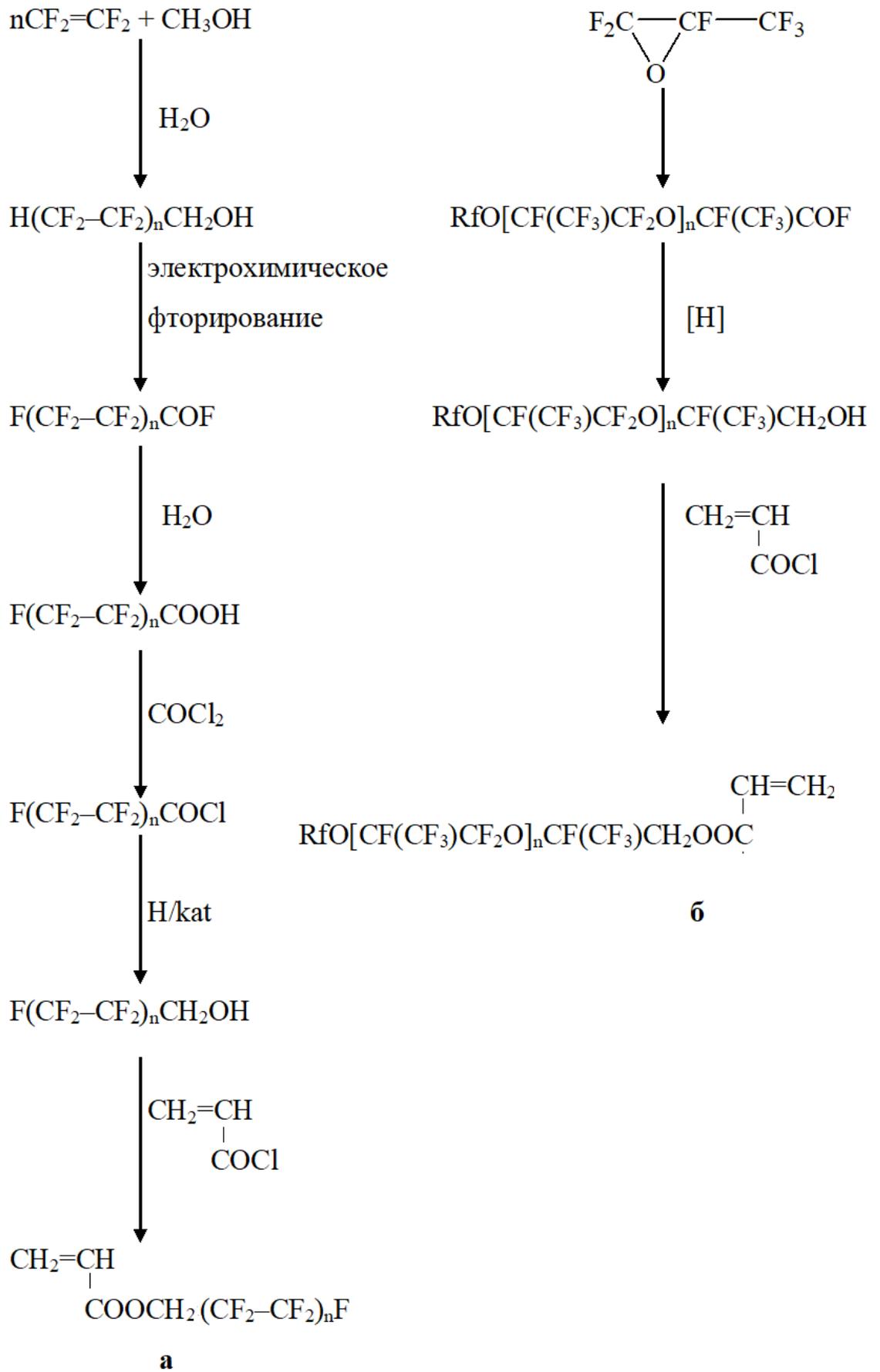


Рисунок 3.1-Схема получения фтораакрилатов (а) и фторалкоксиакрилатов (б)

В ЗАО «P&M-Invest» (г. Москва) разработан ряд новых фторсодержащих мономеров акрилового ряда, полученных в том числе из гексафторпропиленоксида. Стоимость этих мономеров, по предварительным расчетам, существенно ниже стоимости перфторгептилакрилата, который используется при получении ЛФМ-3 [26]. Использование таких соединений и полимерных систем на их основе может позволить увеличить эффективность обработки, удешевить и упростить технологию получения как самих фторсодержащих препаратов, так и модифицированных материалов.

3.1 Синтез полифторалкилакрилатов с различным строением фторалкильного радикала

Для синтеза полифторалкилакрилатов были использованы фторсодержащие мономеры с различным строением фторалкильного радикала, продукция фирмы «P&M-Invest» и Пермского филиала ГИПХ, содержание фтора в которых изменяется от 38,0 до 62,4÷69,1%. Эти фторсодержащие мономеры отличаются длиной, составом и степенью разветвленности фторуглеродной цепи алкильных радикалов, что позволяет разделить их на следующие группы:

I группа – мономеры с линейным фторалкильным радикалом различной длины от C_6 до C_{8-18} без гетероатомов (M-1, M-2 и M-3);

II группа – мономеры с малоразветвленным фторалкильным радикалом, содержащим две CF_3 -группы (концевую и в качестве заместителя) и гетероатом – кислород (M-4, M-5 и M-6);

III группа – мономер с сильно разветвленным фторалкильным радикалом, содержащим три CF_3 -группы (концевую и две в качестве заместителей), и двойной связью (M-7);

IV группа – мономеры с линейным фторалкильным радикалом различной длины от C₂ до C₈, концевой группой которых вместо - CF₃, является CF₂H. Эти мономеры имеют название - ω-гидрофторалкилакрилаты.

Таблица 3.1 – Характеристика строения фторалкилакрилатов

№ группы	Условное обозначение	Химическая формула $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OR}_F, \text{ где R}_F: \end{array}$	Содержание F, расч. %	Количество фторированных атомов углерода	Количество CF ₃ -групп
I	M-1	—CH ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃	61,1	6	1
	M-2	—CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₇ CF ₃	62,4	8	1
	M-3	—CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₇₋₁₇ CF ₃	62,4 ÷ 69,1	8 ÷ 18	1
II	M-4	—CH ₂ (CF-O-CF ₂) ₂ CF ₃ $\begin{array}{c} \\ \text{CF}_3 \end{array}$	58,6	7	2
	M-5	—CH ₂ CF-O-CF ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃ $\begin{array}{c} \\ \text{CF}_3 \end{array}$	60,6	7	2
	M-6	—CH ₂ CF-O-CF ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃ $\begin{array}{c} \\ \text{CF}_3 \end{array}$	63,3	9	2
III	M-7	—CH ₂ CH=CHCH ₂ C $\begin{array}{l} \text{CF}_3 \\ \\ \text{(CF}_2\text{)}_2\text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$	55,6	5	3
IV	M-8	—CH ₂ (CF ₂ -CF ₂)H	38,0	2	-
	M-9	—CH ₂ (CF ₂ -CF ₂) ₂ H	53,1	4	-
	M-10	—CH ₂ (CF ₂ -CF ₂) ₃ H	59,1	6	-
	M-11	—CH ₂ (CF ₂ -CF ₂) ₄ H	62,5	8	-
	M-12	—CH ₂ (CF ₂ -CF ₂) ₅ H	66,9	10	-

В литературе отсутствуют данные об условиях и закономерностях полимеризации мономеров M-2 – M-7 и свойствах полимеров на их основе,

поэтому нами был исследован процесс радикальной полимеризации мономеров групп I-III в блоке, в растворителях и для некоторых мономеров в эмульсии [26].

Полимеризацию в блоке проводили при температуре 80°C, инициатором являлся пероксид бензоила в количестве – 1% от массы мономера.

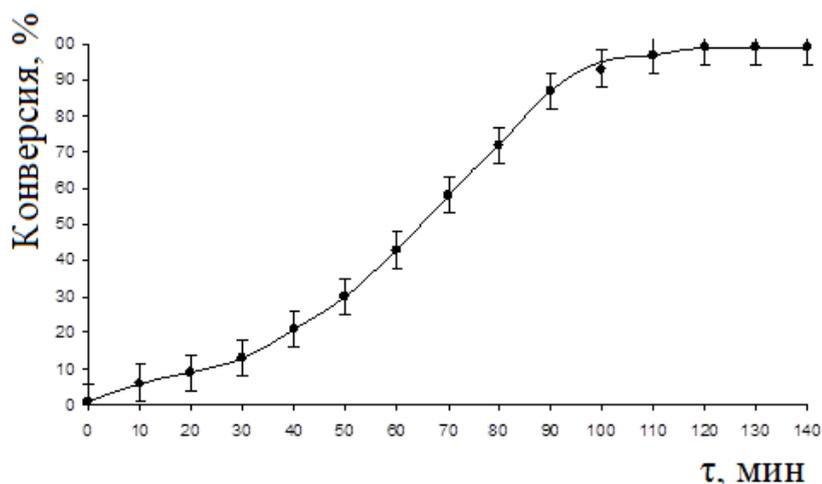


Рисунок 3.2 – Кинетика полимеризации в блоке мономера М-1

Кривые, описывающие кинетику полимеризации всех исследованных мономеров, имеют одинаковый характер (рисунок 3.2): они состоят из двух стационарных участков, соответствующих постоянной скорости реакции. При этом, если продолжительность первого участка практически постоянна, независимо от типа полимеризуемого мономера (около 30 минут), то продолжительность второго изменяется от 50 (при полимеризации М-1) до 70 минут (при полимеризации М-3). Характерной особенностью кинетики полимеризации всех исследованных перфторалкилакрилатов является эффект автоускорения. На втором стационарном участке скорость полимеризации в 2,2–2,7 раза превышает скорость на начальной стадии реакции. Этот эффект обусловлен снижением подвижности макрорадикалов в результате увеличения вязкости системы и, как следствие, снижением скорости обрыва цепи и повышением общей скорости полимеризации [26].

Таблица 3.2 – Значения скоростей полимеризации мономеров в блоке

№ группы	Мономер	$V \times 10^4$, моль/(л·с)	
		1-й стационарный участок (0 – 30 минут)	2-ой стационарный участок (30 – 90 минут)
I	М-1	2,9	5,4
	М-3	1,5	2,6
II	М-5	1,9	4,1
III	М-7	1,9	4,4

Заметные различия в скорости полимеризации (таблица 3.2) связаны, очевидно, с особенностями строения мономеров. Для мономера М-1, имеющего наименьшую длину перфторалкильного радикала и, соответственно, меньшие стерические препятствия для процесса полимеризации, характерна максимальная скорость. В то же время, для мономера М-3, представляющего собой смесь соединений, у которых наиболее длинный алкильный радикал содержит до 20 атомов углерода, стерические препятствия, связанные с размерами заместителей, играют решающую роль. Более высокая скорость полимеризации, по сравнению с М-5, у мономера М-7, длина алкильного радикала которого сопоставима с соответствующей характеристикой М-5, обусловлена, по-видимому, возможностью участия двойной связи алкильного радикала как в основном полимеризационном процессе, так и в реакции передачи цепи.

Общим для всех исследованных систем является эффект автоторможения полимеризационного процесса [197] при конверсии мономеров, приближающейся к максимально возможной.

Для исследуемых мономеров также была осуществлена полимеризация в разных растворителях, в одном из которых (гексафторбензоле) были растворимы и мономеры, и образующиеся полимеры, а в других (ацетоне,

бензоле, хлороформе) растворялись только исходные мономеры. Для иницирования полимеризации применяли инициатор – пероксид бензоила (ПБ) (1% от массы мономера). При полимеризации в названных растворителях концентрация мономера составляла 40%.

При исследовании зависимости конверсии мономера М-1 от продолжительности полимеризации, показано, что полимеризация этого перфторалкилакрилата в бензольном растворе имеет автокаталитический характер, типичный для гетерофазной полимеризации (рисунок 3.3). Увеличение скорости полимеризации в такой системе, возникающее уже на начальной стадии процесса, по сравнению с полимеризацией в блоке ($5,3 \cdot 10^{-4}$ и $2,6 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с) соответственно) свидетельствует, по-видимому, о том, что осаждающаяся полимерная фаза является хорошо проницаемой для мономера. В этих условиях, как указывалось выше, имеет место незначительное снижение скорости роста цепи при заметно более выраженном, чем при полимеризации в блоке, снижении скорости бимолекулярного обрыва.

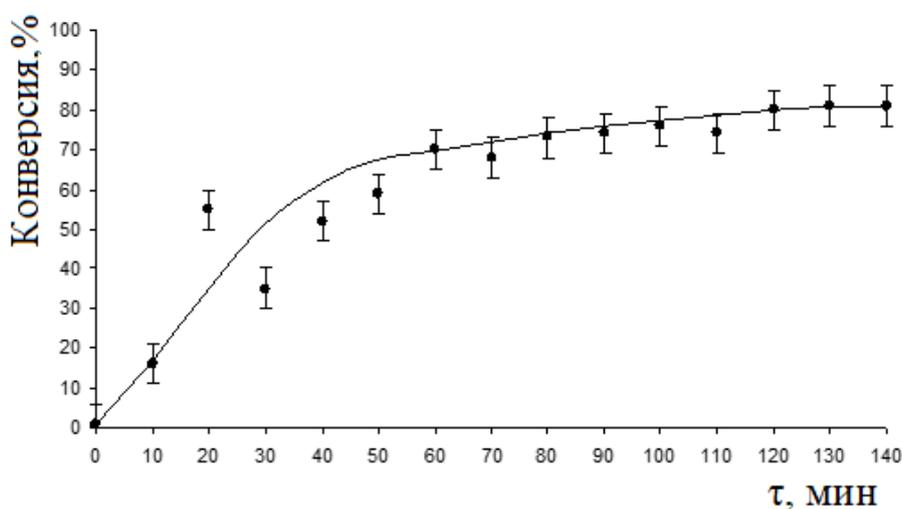


Рисунок 3.3 – Зависимость конверсии мономера М-1 от продолжительности полимеризации в бензольном растворе

Следует отметить, что после завершения фазы автоускорения скорость полимеризации снижается до $4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с), что обусловлено увеличением

массы осаждающегося полимера и, как следствие, снижением доступности макрорадикалов в результате диффузионного торможения.

По данным таблица 3.3 в принятых условиях проведения реакции достигается высокая конверсия мономеров (~99 %). Исключением является М-3, мономер с длинным перфторалкильным радикалом. Конверсия этого мономера только в одном случае является высокой (в случае получения в растворе гексафторбензола – ГФ), в остальных случаях выход этого полимера составил менее 50%.

Таблица 3.3 – Выход полимеров, полученных в растворителях

группа	Условное обозначение		Кол-во ПБ, %	Растворитель	Т, °С	τ, ч	Конверсия, %
	мономер	полимер					
I	М-1	Поли-М-1	1	Бензол	80	2	73
			1	ГФ	80	2	98
	М-3	Поли-М-3	1	Ацетон	80	2	27
			1	Бензол	80	2	34
			1	Хлороформ	80	2	18
			1	ГФ	80	2	98
II	М-5	Поли-М-5	1	Ацетон	80	2	98
			1	Бензол	80	2	98
			1	ГФ	80	2	99
	М-6	Поли-М-6	1	Ацетон	80	4	99
			1	Бензол	80	2	99
			1	Хлороформ	80	2	99
			1	ГФ	80	2	99
III	М-7	Поли-М-7	1	Ацетон	80	4	99
			1	Бензол	80	4	99
			1	Хлороформ	80	2	99
			1	ГФ	80	2	99

В отличие от полимеризации в блоке и в растворителе, не растворяющем образующийся полимер, на кинетических кривых полимеризации в эмульсии (М-1, М-6 и М-7 М-8, М-9, М-10, М-11) отсутствует участок, характерный для автокаталитических процессов. При этом скорость эмульсионной полимеризации на начальной стадии реакции (при продолжительности до 30

минут) для двух из исследованных мономеров (М-1 и М-7), значительно выше, чем при полимеризации в блоке, а для М-1 сопоставима со скоростью полимеризации в бензольном растворе мономера.

Эффект автоторможения, характерный для гетерофазных процессов, в случае полимеризации полифторалкилакрилатов оказался гораздо более сильно выраженным, причем при значительно меньшей конверсии мономеров. Следствием этого стало снижение средней скорости процесса и конечной конверсии мономеров (для М-1 – 75%, М-6 и М-7 – 50%) [26].

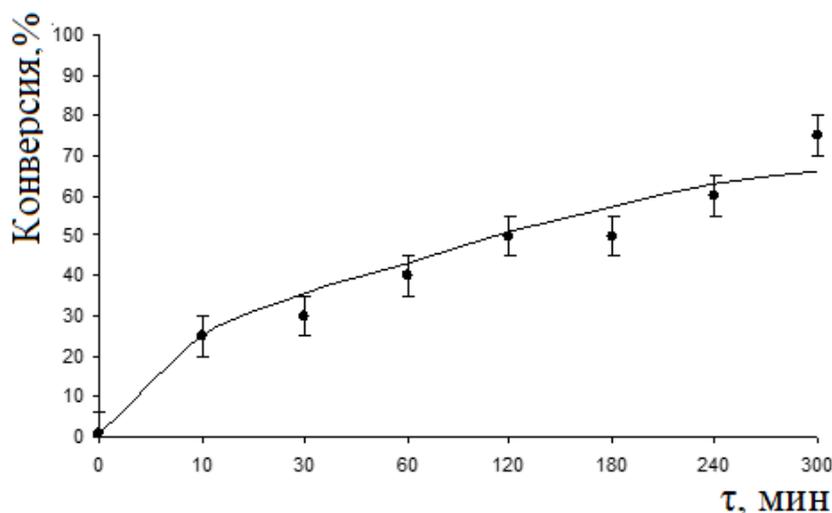


Рисунок 3.4 – Зависимость конверсии мономера М-1 от продолжительности полимеризации в эмульсии

Основной характеристикой полимеров является молекулярная масса, одним из наиболее доступных методов оценки величины которой является вискозиметрический метод. Определив характеристическую вязкость – $[\eta]$, при известных величинах K и α по уравнению Куна-Марка-Хаувинка находят средневязкостную молекулярную массу полимера. Отсутствие в литературе значений коэффициентов K и α для полученных полифторалкилакрилатов не позволяет рассчитать молекулярную массу, поэтому для сопоставления молекулярных характеристик синтезированных полимеров использовали

данные о характеристической вязкости их растворов в гексафторбензоле (ГФ) (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Вискозиметрические и термодинамические характеристики полифторалкилакрилатов [26]

№ группы	Условные обозначения полимера	полимеризация в блоке		полимеризация в бензольном растворе		Стерическая энергия, $E_{ст}$, ккал/моль	
		$[\eta]$, см ³ /г	K'	$[\eta]$, см ³ /г	K'	полимера	Системы «полимер–ГФ»
I	Поли-М-1	0,0704	33,0±5,2	0,0773	7,0±1,8	1354	1306
	Поли-М-2	0,0929	21,2±3,2	-----	-----	1966	1922
	Поли-М-3	0,0323	109,2±17,9	-----	-----	2649	2633
II	Поли-М-4	0,0445	80,2±10,7	-----	-----	1621	1947
	Поли-М-5	0,0908	19,4±5,6	0,0572	8,3±2,7	1665	1642
	Поли-М-6	0,0265	160,0±20,2	-----	-----	2177	2112
III	Поли-М-7	0,1458	9,9±1,4	0,1608	7,7±1,1	3257	3182

С целью интерпретации данных о величинах характеристической вязкости и вискозиметрической константы Хаггинса с использованием программы CS Chem3D Pro были построены модели фрагментов полимерных цепей полифторалкилакрилатов, состоящие из 15 элементарных звеньев, в отсутствие растворителя и в присутствии гексафторбензола (ГФ), использованного в качестве растворителя при определении характеристической вязкости. Применение программы CS Chem3D Pro позволило не только визуализировать конформацию фрагментов макромолекул и изменения, происходящие при их сольватации (рисунки 3.5-3.10), но и дать оценку уровня стерической энергии как характеристики степени напряженности, структуры, обусловленной взаимным влиянием целого ряда факторов (таблица 3.5). К числу основных факторов учет величины которых предусмотрен программой при расчете стерической энергии, относятся – энергия связанная с деформированием углов связей от их

оптимальных значений (величин); энергия деформирования скручивающих углов в молекуле от их идеальных значений; энергия взаимодействия атомов, отделенных двумя атомами [26].

Минимальной напряженностью структуры характеризуется поли-М-1 с наиболее коротким неразветвленным радикалом. Можно предположить, что несмотря на практически одинаковые значения характеристической вязкости полимер, полученный гетерофазной полимеризацией в бензоле, является более полидисперсным с повышенным содержанием низкомолекулярных фракций, осаждающихся из бензольного раствора уже на начальной стадии полимеризации. Это, в свою очередь, создает более благоприятные условия для сольватации, следствием чего является значительно меньшее значение константы K' . Равновесная слабо напряженная конформация полимерной цепи ($E_{ст}=1354$ ккал/моль) мало изменяется при контакте с гексафторбензолом ($\Delta E_{ст}=48$ ккал/моль). Увеличение длины перфторалкильных радикалов при переходе к поли-М-2 приводит к заметному возрастанию стерической напряженности структуры, которая мало изменяется в присутствии ГФ [26].

Характеристическая вязкость поли-М-5, полученный гетерофазной полимеризацией, в отличие от поли-М-1 оказалась существенно более низкой, чем при полимеризации в блоке. Возможной причиной этого является компактизация макромолекул низкомолекулярных фракций в результате образования внутримолекулярных кластеров за счет более гибких и несколько более протяженных заместителей (рисунок 3.9).

Особое место в ряду исследованных фторалкилакрилатов занимает М-7, полимеризация которого, благодаря наличию второй двойной связи, приводит, очевидно, к образованию разветвленного или слабосшитого полимера.

Поскольку вероятность протекания реакции передачи цепи на полимер в осажденном продукте реакции больше, чем в растворе полимера в своем мономере (при полимеризации в блоке), характеристическая вязкость такого полимера оказалась более высокой, чем для полимера, полученного полимеризацией в блоке. Следует при этом отметить, что образование

разветвлений или редкой сетки, по данным о величине стерической энергии, не создает существенных препятствий для процесса сольватации ($\Delta E_{\text{ст}}=35$ ккал/моль, т.е. близкая к соответствующей характеристике полимеров, содержащих линейные заместители). Это подтверждается и низкой величиной K' для полимеров полученных в разных условиях.

Сопоставление значений стерической энергии для ряда исследованных полифторалкилакрилатов позволило выявить влияние длины заместителей на напряженность возникающей молекулярной структуры. Так, увеличение общего количества атомов в перфторалкильном радикале (включая атом кислорода в случае поли-М-6) заметно увеличивает напряженность структуры по сравнению даже с разветвленным и слабо сшитым поли-М-7, которая, однако, более заметно снижается в присутствии ГФ. Еще более напряженная структура характерна для содержащего длинноцепочечные заместители поли-М-3 (стерическая энергия в 2 раза выше, чем для поли-М-1) [26].

Характерный для полифторированных соединений эффект взаимного отталкивания фторсодержащих фрагментов молекул [3] обуславливает ухудшение для этих полимеров термодинамического качества растворителя (ГФ) несмотря на низкие значения характеристической вязкости. На это указывают высокие значения вискозиметрической константы Хаггинса.

Этот эффект, по-видимому, усиливается при увеличении в алкильном радикале количества атомов кислорода: единственный случай возрастания в присутствии ГФ стерической напряженности выявлен в случае поли-М-4. На рисунке 3.8 отчетливо видно пространственное удаление части сольватирующих полимер молекул растворителя – эффект, отсутствующий в случае моделей других систем «полимер-растворитель».

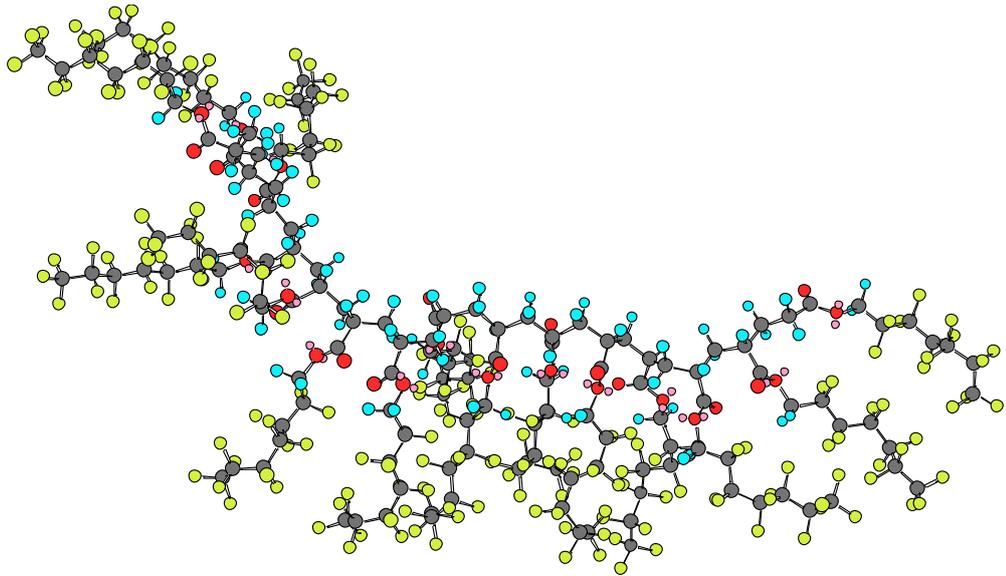


Рисунок 3.5 – Фрагмент макромолекулы поли-М-1

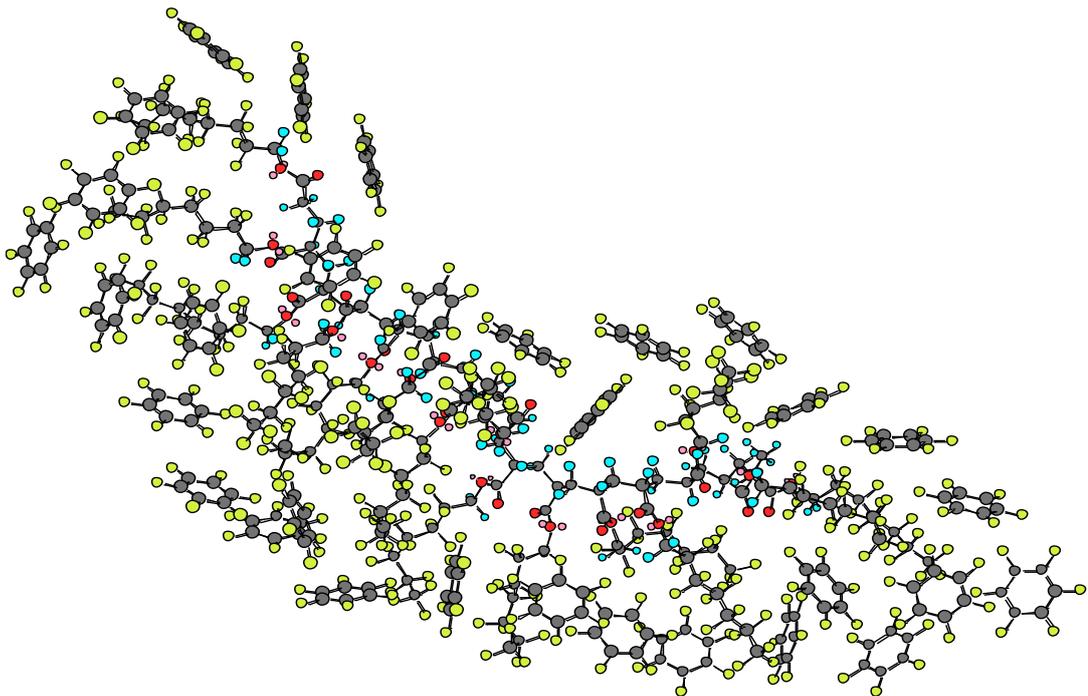


Рисунок 3.6 – Фрагмент системы «макромолекула поли-М-1 – ГФ»

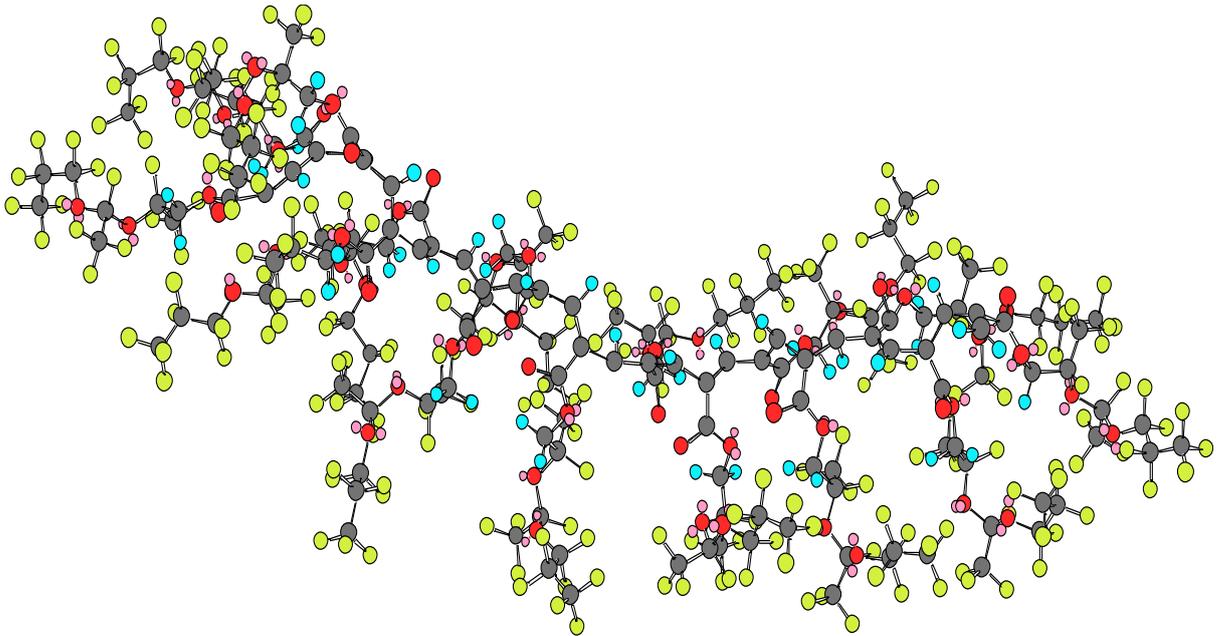


Рисунок 3.7 – Фрагмент макромолекулы поли-М-4

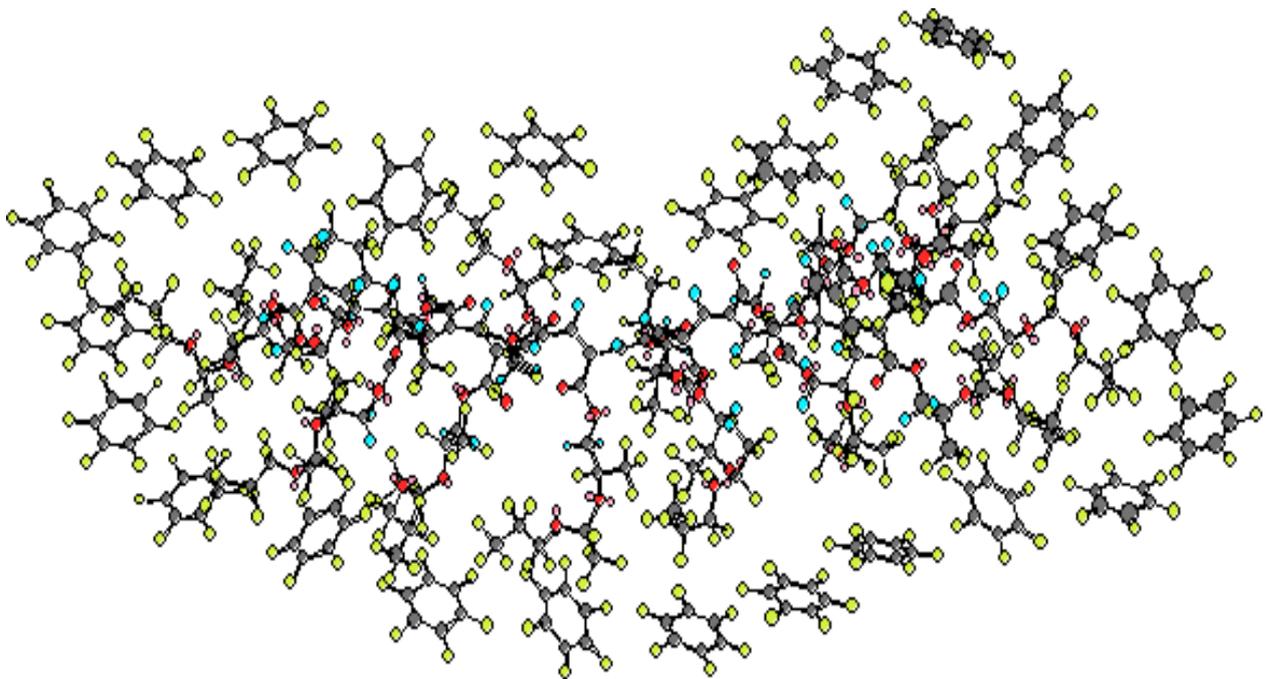


Рисунок 3.8 – Фрагмент системы «макромолекула поли-М-4 – ГФ»

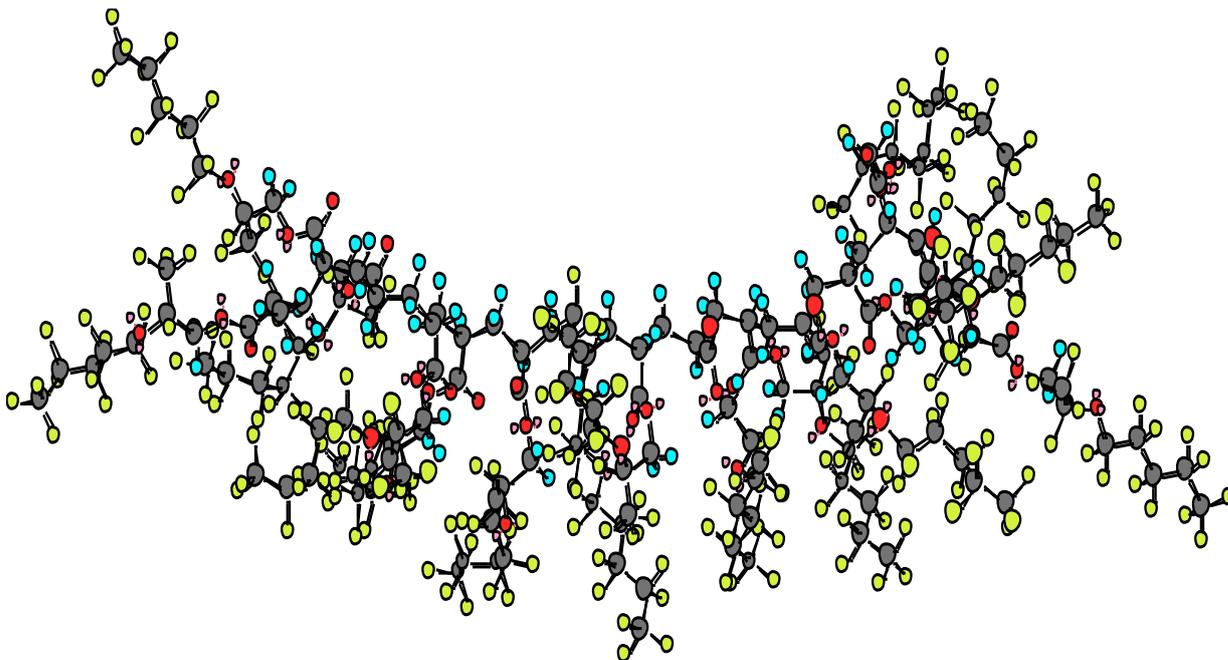


Рисунок 3.9 – Фрагмент макромолекулы поли-М-5

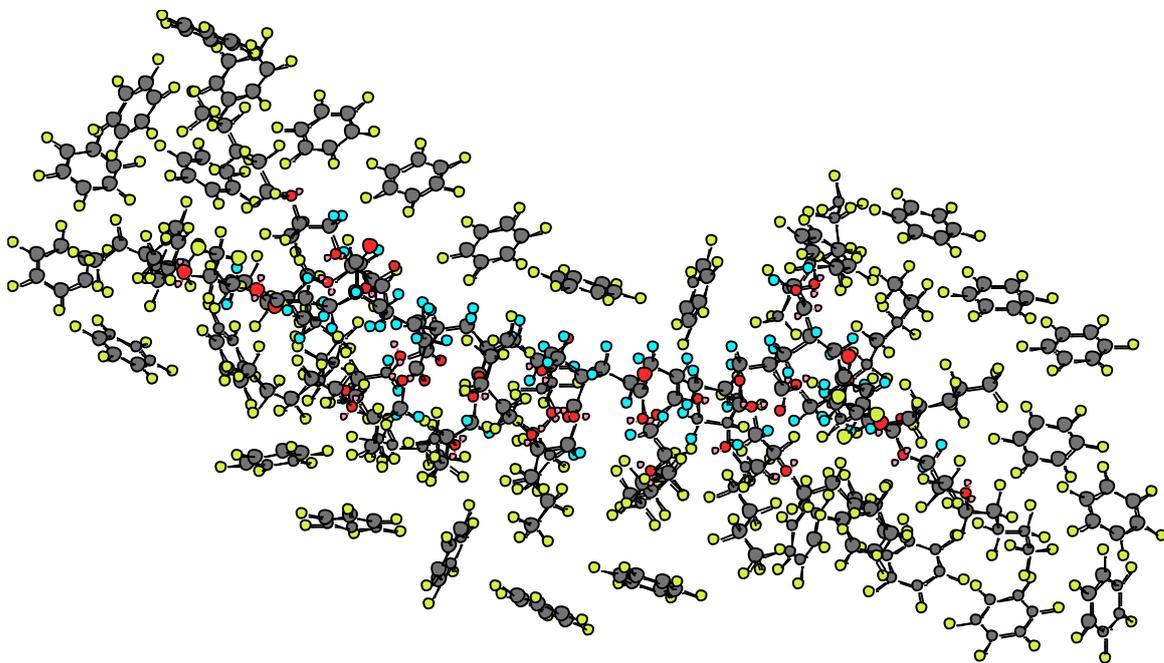


Рисунок 3.10 – Фрагмент системы «макромолекула поли-М-5 – ГФ»

На основании анализа результатов компьютерного моделирования фрагментов структуры макромолекул полифторалкилакрилатов и данных вискозиметрии (оценка характеристической вязкости и величины константы Хаггинса), сформулированы представления о влиянии длины и строения алкильных радикалов на уровень напряженности конформации макромолекул. Увеличение общего количества атомов в перфторалкильном радикале (включая атом кислорода в случае поли-М-6) заметно увеличивает напряженность структуры по сравнению даже с разветвленным и слабо сшитым поли-М-7, которая, однако, более заметно снижается в присутствии гексафторбензоле. Еще более напряженная структура характерна для содержащего длинноцепочечные заместители поли-М-3 (стерическая энергия в 2 раза выше, чем для поли-М-1) [26, 200].

Необходимой стадией технологического процесса при использовании полифторалкилакрилатов для модифицирования волокнистых материалов является стадия термообработки, поэтому принципиально важно было охарактеризовать их термические свойства. С этой целью полученные полимеры были исследованы методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА). Данные представлены на рисунках 3.11-3.18.

Практически все синтезированные линейные полимеры представляют собой каучукоподобные вещества, переходящие в жидкое состояние при небольшом повышении температуры. Согласно полученным данным, для полимеров этого типа при нагревании в относительно широком интервале температур (до 300-350°C) отсутствуют выраженные тепловые эффекты, связанные со структурной перестройкой или протеканием термохимических процессов. Исключение составляет поли-М-3 – полимер, находящийся в твердом агрегатном состоянии, на кривой ДСК которого проявляется эндотермический пик при 112,6°C, обусловленный плавлением полимера.

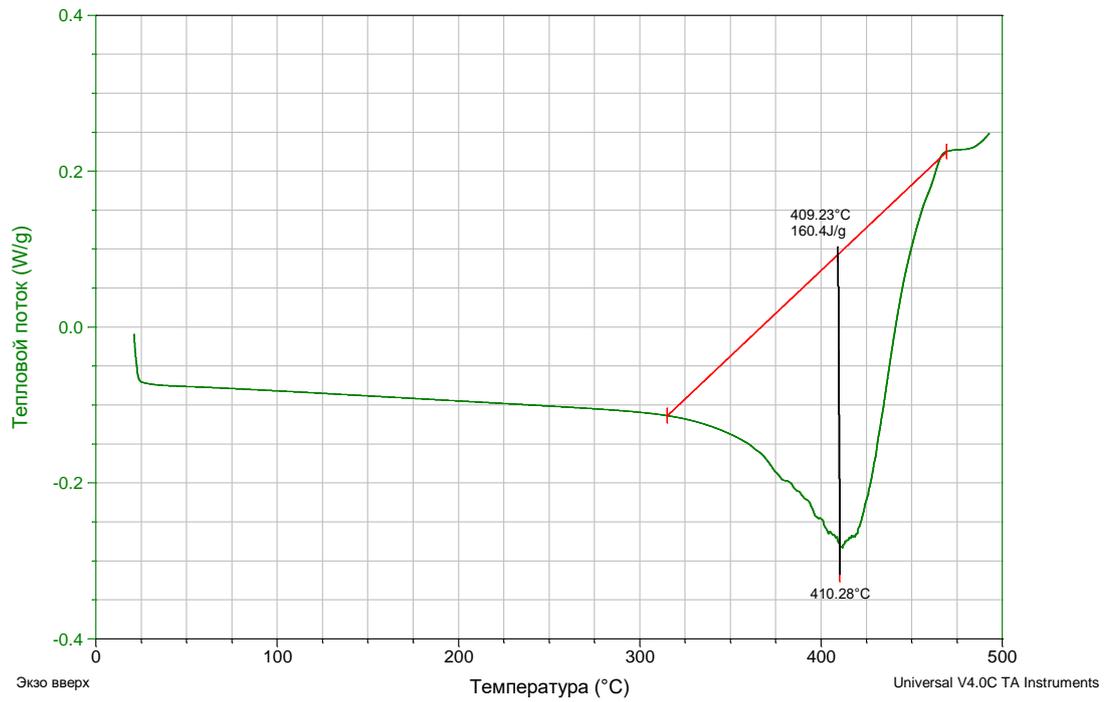


Рисунок 3.11 – Кривые ДСК для поли-М-1

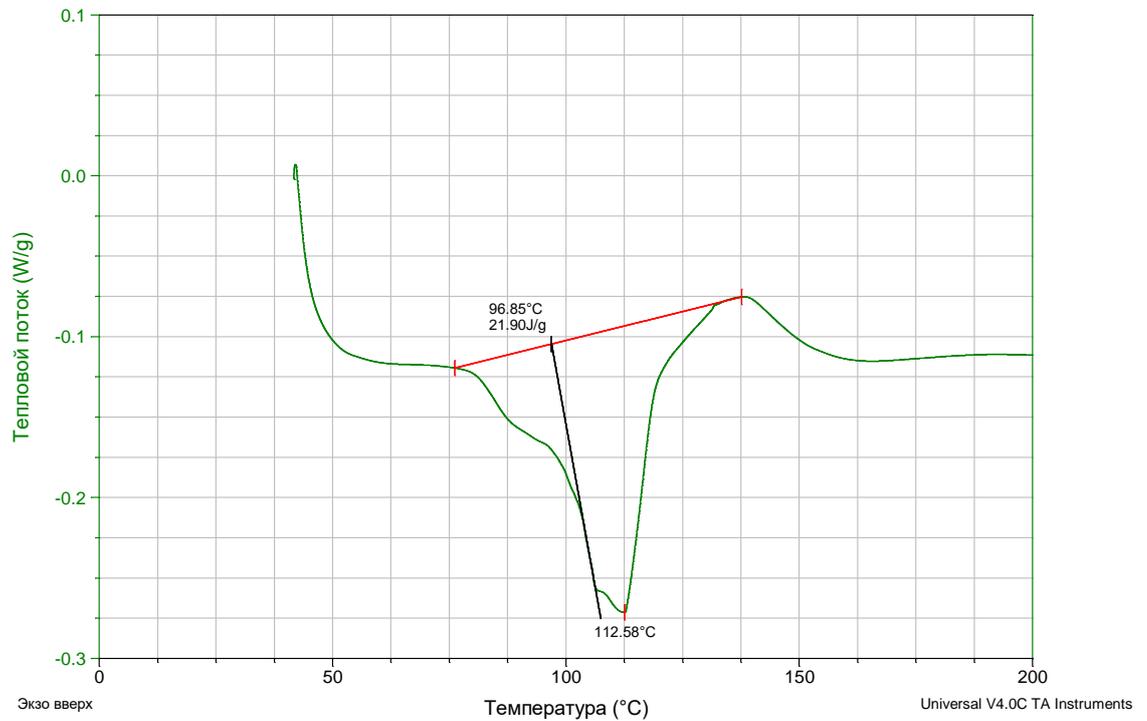


Рисунок 3.12 – Кривые ДСК для поли-М-3

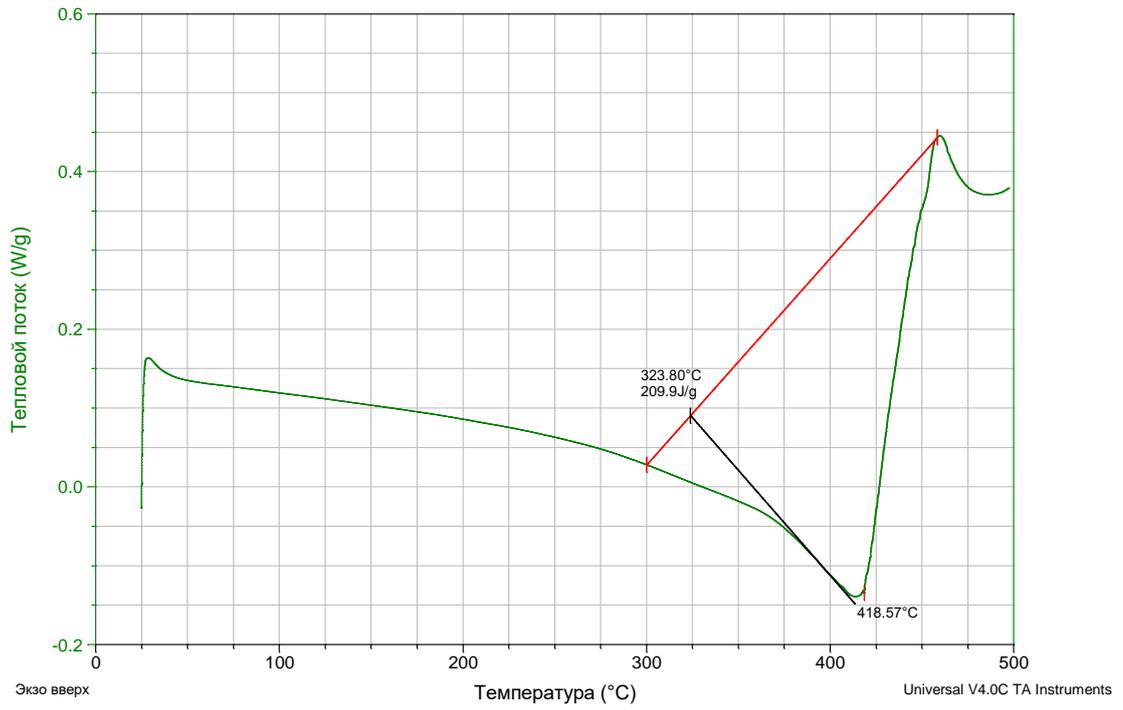


Рисунок 3.13 – Кривые ДСК для поли-М-6

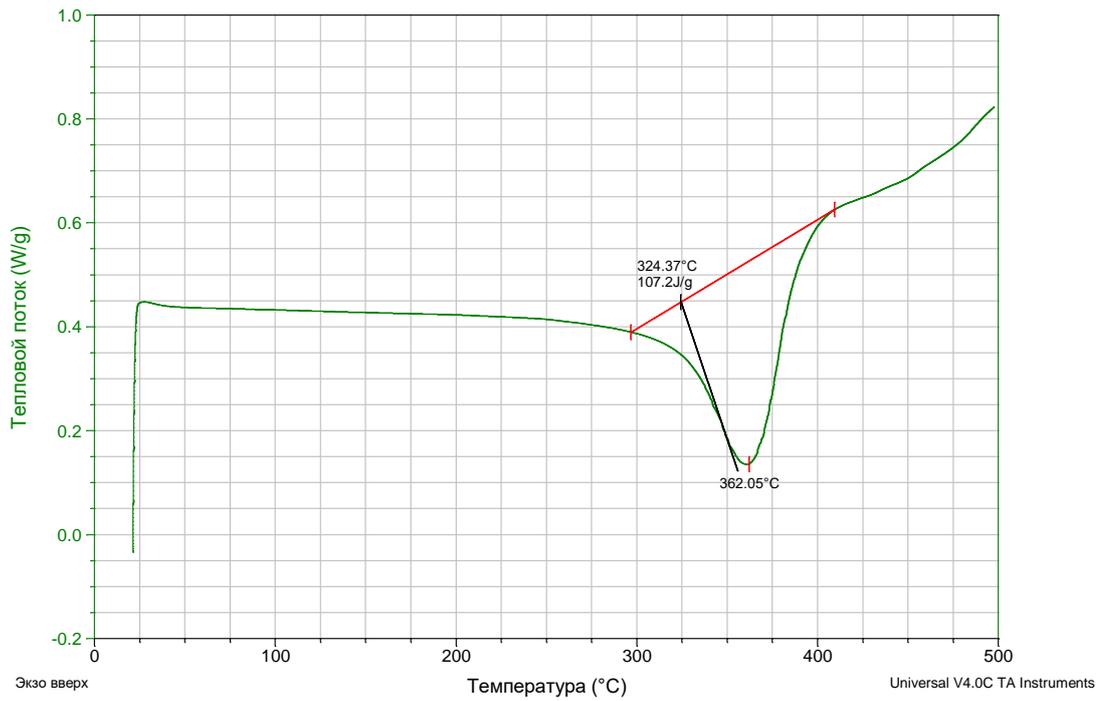


Рисунок 3.14 – Кривые ДСК для поли-М-7

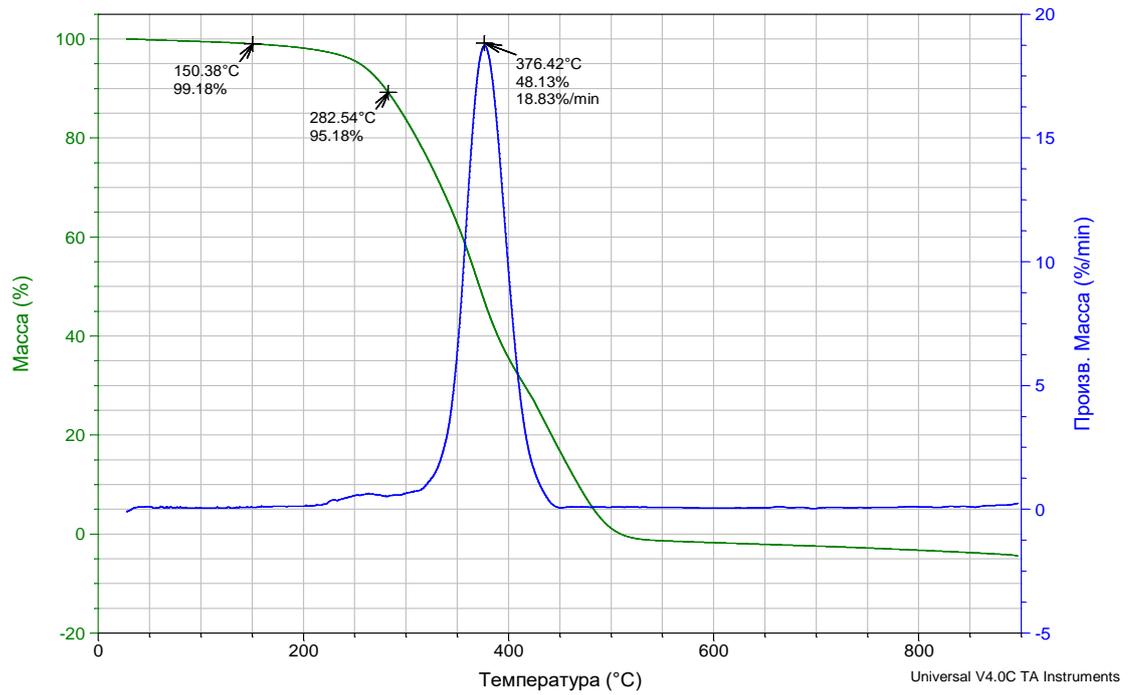


Рисунок 3.15 – Кривые ТГА для поли-М-1

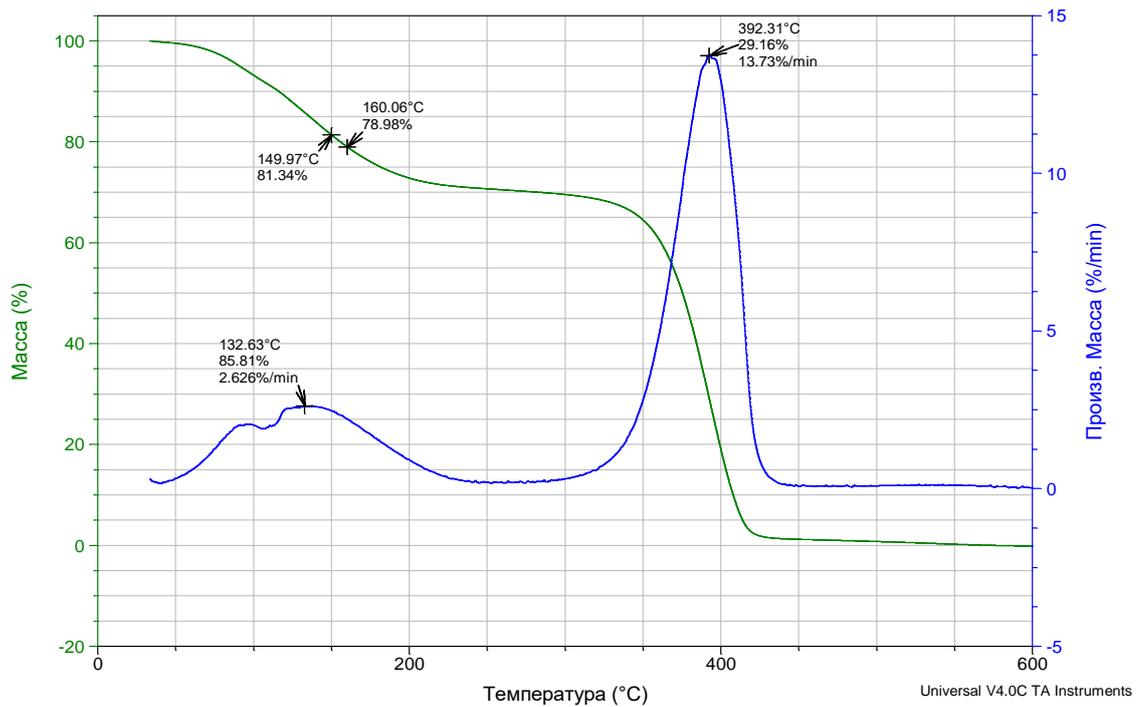


Рисунок 3.16 – Кривые ТГА для поли-М-3

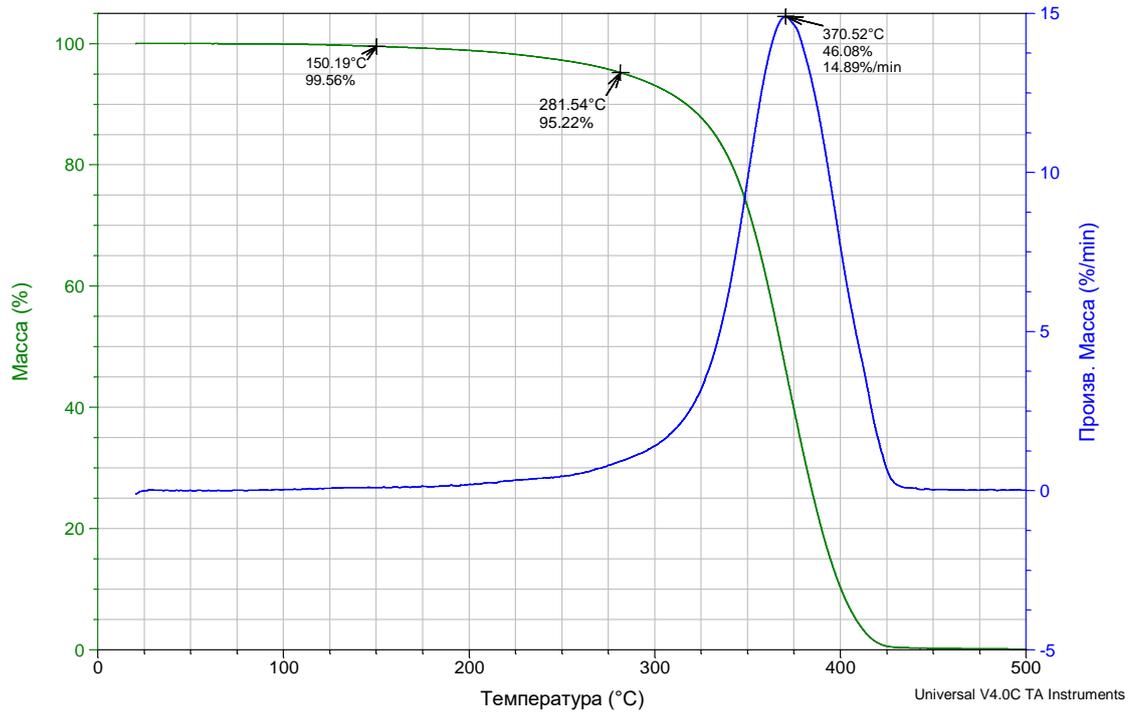


Рисунок 3.17 – Кривые ТГА для поли-М-6

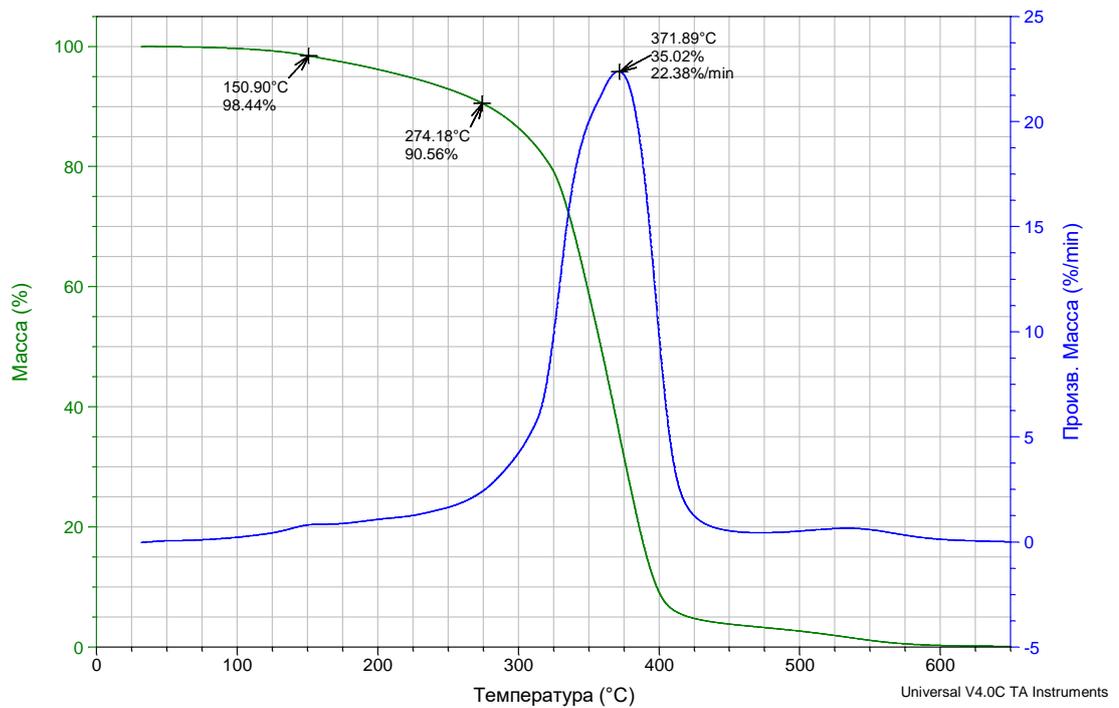


Рисунок 3.18 – Кривые ТГА для поли-М-7

Следует отметить поведение при повышенной температуре поли-М-7. Если по данным ДСК эндоэффекты при термодеструкции линейных полимеров имеют место при температурах 410-420°C, близких к температуре завершающей стадии разложения (рисунки 3.11, 3.12), то для этого полимера эндоэффект смещен на 50-60°C в область более низких температур (рисунок 3.24). При этом потеря массы на начальной стадии терморазложения (при 150°C) составляет 1,5%, достигая к моменту начала интенсивной фазы всего ~10%.

Согласно данным ТГА, интенсивность процесса термического разложения исследованных перфторалкилакрилатов на начальной стадии процесса (в области температур 100-200°C) зависит от химического строения алкильного радикала. Так, снижение в результате термической деструкции массы поли-М-3, содержащего длинноцепочечные заместители, начинается уже при 120°C и при температуре около 150°C потеря массы составляет более 18%, достигая к началу стадии интенсивного разложения примерно 20%. В случае поли-М-6 потеря массы при 150°C – всего около 0,5%, а в начале стадии интенсивного разложения – 10-12%. В то же время исследованные полимеры незначительно отличаются по температуре максимальной скорости разложения (370 и 392°C) [26].

3.2. Исследование эффективности использования полифторалкилакрилатов с различным строением фторалкильного радикала для снижения смачиваемости волокнистых материалов

Как показано в [3] при использовании полифторалкилакрилатов для модификации свойств твердых поверхности основным фактором, определяющим уровень антиадгезионных свойств, является длина и строение фторалкильного радикала. Эти свойства начинают проявляться при наличии в нем не менее четырех перфторированных углеродных атомов с CF₃-группой

на конце цепи и существенно повышаются при ее удлинении и разветвлении [13,25]. Данных о влиянии других особенностей строения этой цепи, наличия в ней иных атомов или нескольких CF_3 - групп в литературе не приводится.

Поскольку полифторалкилакрилаты образуют на модифицирующих поверхностях пленки, поэтому для предварительной характеристики антиадгезионных свойств была дана оценка поверхностных свойств пленок, полученных из 5%-ных растворов фторполимеров в гексафторбензоле по величине углов смачивания дистиллированной водой и медицинским вазелиновым маслом.

Согласно полученным данным (таблица 3.5) синтезированные полифторалкилакрилаты обладают высоким эффектом несмачивания особенно полимеры группы I, пленки из которых обладают более высокими значениями угла смачивания обеими жидкостями. Полимеры II группы заметно уступают по этим показателям несмотря на содержание в их радикалах двух $-\text{CF}_3$ групп. Следует отметить повышение Θ с ростом длины фторалкильного радикала у полимеров II группы. Низкие значения краевого угла смачивания имеют пленки из поли-М-7, это, по-видимому, связано с трудностью ориентационных процессов на поверхности подложки для полимера, обладающего разветвленной и (или) слабо «сшитой структурой» [26].

Таблица 3.5 – Краевые углы смачивания пленок фторполимеров, полученных полимеризацией в блоке

Группа	Полимер	Угол смачивания $\Theta, ^\circ$	
		маслом	водой
I	Поли-М-1	92	116
	Поли-М-2	87	114
II	Поли-М-4	73	104
	Поли-М-5	81	107
	Поли-М-6	85	110
III	Поли-М-7	82	103

С целью установления влияния состава полимера-модификатора на уровень антиадгезионных свойств, сообщаемых волокнистым материалам, было проведено их модифицирование растворами и латексами этих полимеров в одинаковых условиях. Предварительными опытами было установлено, что оптимальное количество полимера, которое обеспечивает достижение высокого уровня антиадгезионных свойств материалов является ~ 1,0%.

Согласно полученным экспериментальным данным, самое высокое значение краевого угла смачивания как маслом, так и водой наблюдается для поли-М-3, что объясняется большей длиной боковой фторуглеродной цепи в этом полимере C_8-C_{18} . Близкие значения по уровню антиадгезионных свойств имеет поли-М-2 с длиной радикала C_8 . По уровню масло-, водоотталкивающих свойств (M_u , V_u) наблюдается аналогичная ситуация [198, 200, 201].

При сравнении данных таблиц 3.6 и 3.7 видно, что все исследуемые полимеры сообщают вискозным волокнистым материалам более высокий уровень антиадгезионных свойств, чем полиэфирным.

Таблица 3.6 – Антиадгезионные свойства вискозной ткани и нити, модифицированных различными фторполимерами*

группа	полимер	M_u , усл. ед.	V_u , баллы	Краевой угол смачивания Θ , °	
				маслом	водой
I	Поли-М-1	120	6,5	84	122
	Поли-М-2	115	6,5	74	115
	Поли-М-3	120	6,0-6,5	91	121
II	Поли-М-4	110	6,0	54	100
	Поли-М-5	110	5,0-5,5	63	103
	Поли-М-6	110	5,0-5,5	73	113
III	Поли-М-7	100	5,0	64	110

* получены полимеризацией в блоке

Таблица 3.7 – Антиадгезионные свойства полиэфирной ткани и нити, модифицированных различными фторполимерами*

группа	полимер	Му, усл. ед.	Во, баллы	Краевой угол смачивания θ , °	
				Вазелиновым маслом	водой
I	Поли-М-1	100	5,5	74	121
	Поли-М-2	100	5,0	76	118
	Поли-М-3	95	5,0	72	115
II	Поли-М-4	85	4,5	66	104
	Поли-М-5	80	4,0	65	101
	Поли-М-6	85	4,5	68	109
III	Поли-М-7	70	4,0	48	99

* получены полимеризацией в блоке

При этом, в соответствии с данными электронной микроскопии (рисунки 3.19 и 3.20)*, характер распределения полимера-модификатора на поверхности волокон не имеет существенных различий. Можно предположить, что причиной разницы в антиадгезионных свойствах является различная структура поверхностей волокнистых материалов. Изрезанное поперечное сечение вискозного волокна (рисунок 3.20) позволяет увеличить площадь контакта фторполимера с волокном и приводит к образованию слоя полимера-модификатора меньшей толщины (слой близок к мономолекулярному), что в свою очередь, создает предпосылки для ориентации перфторированных радикалов, являющейся условием достижения высокого уровня антиадгезионных свойств [26, 198].

Данные, приведенные в таблицах 3.6–3.7, показывают, что полимеры с линейным фторалкильным радикалом, независимо от его длины, сообщают антиадгезионные свойства на одинаково высоком уровне. Полимеры с разветвленной цепью (III группа) и с фторалкильным радикалом, содержащим

* Данные электронной микроскопии получены на кафедре высокомолекулярных соединений МГУ им. М.В.Ломоносова к.х.н. Л.М.Ярышевой, которой мы выражаем искреннюю благодарность

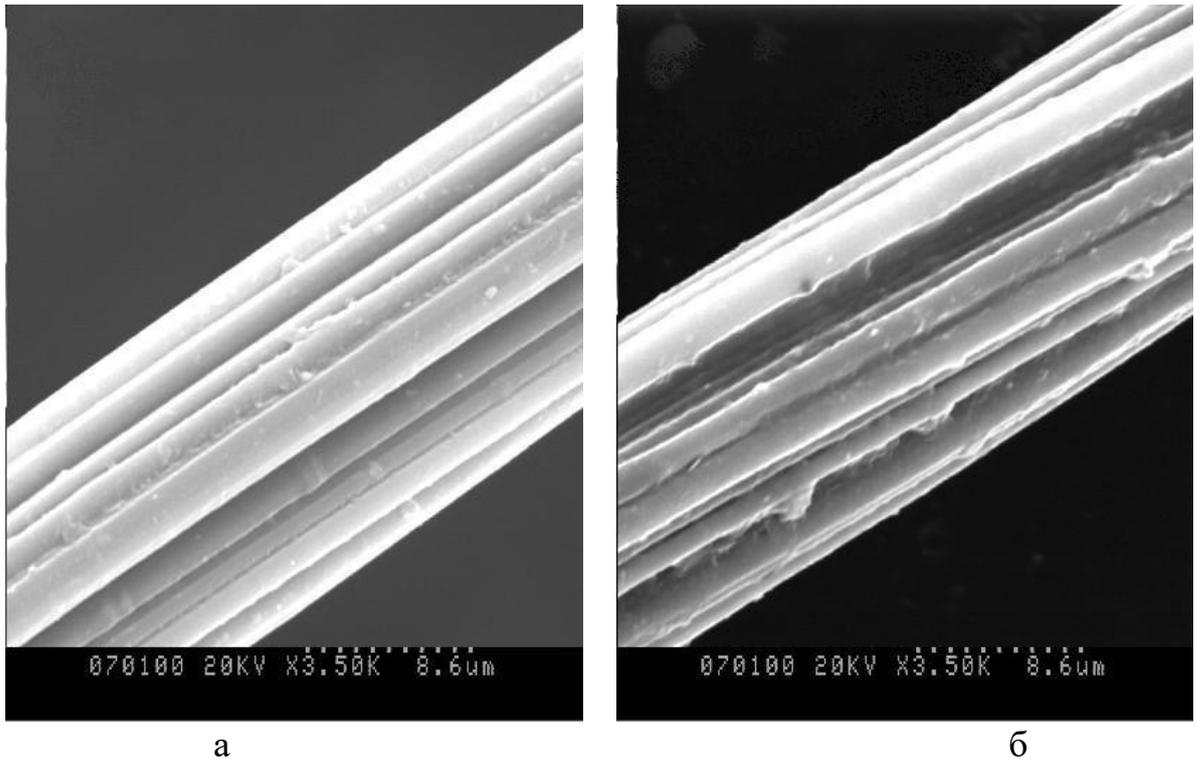


Рисунок 3.19 – Электронные микрофотографии вискозного волокна: исходного (а) и модифицированного поли-М-2 (б)

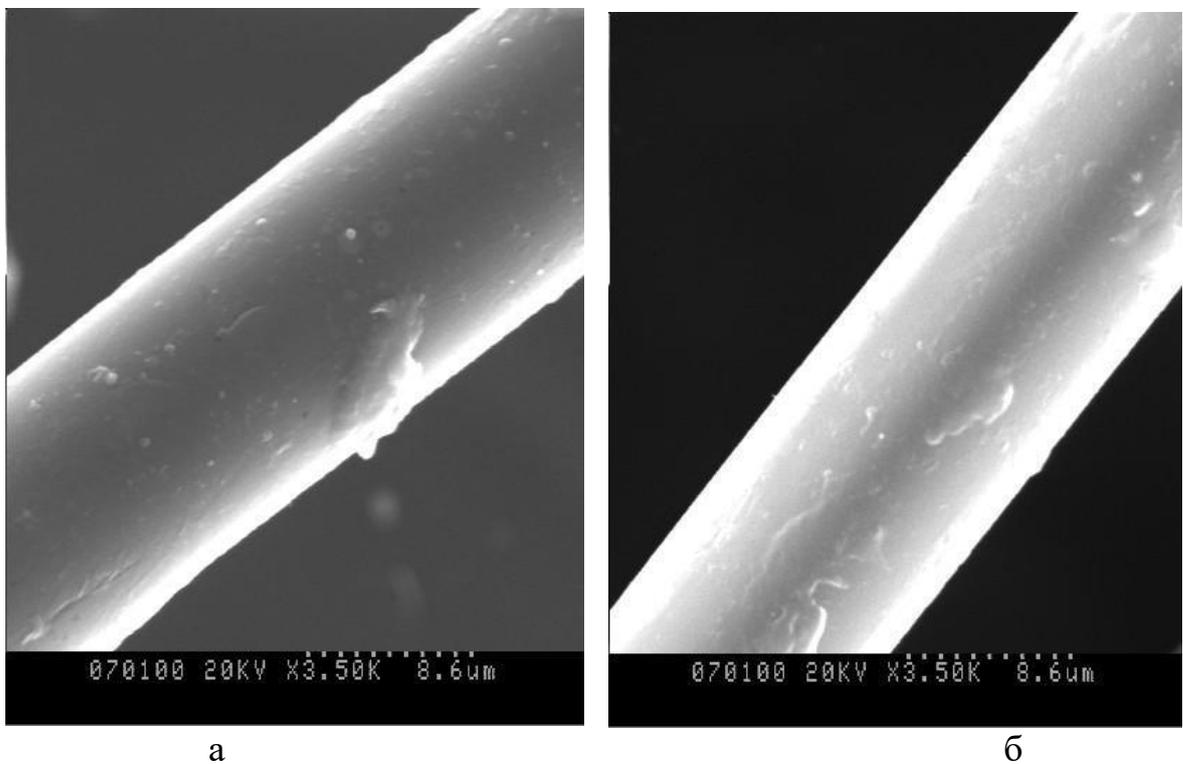


Рисунок 3.20 – Электронные микрофотографии полиэфигового волокна: исходного (а) и модифицированного поли-М-2 (б)

атомы кислорода (полимеры II-й группы), также сообщают материалам довольно высокий уровень масло-, водоотталкивающих свойств, но по сравнению с поли-М-1, традиционно используемым ранее, являются несколько менее эффективными.

Было также исследовано влияние метода получения полимера на уровень антиадгезионных свойств. Согласно полученным данным (таблица 3.8), полимеры, синтезированные в блоке, сообщают несколько более высокий уровень антиадгезионных свойств по сравнению с полимерами, полученными полимеризацией в растворителях. В тоже время наблюдается та же закономерность влияния строения фторалкильного радикала на уровень антиадгезионных свойств, как и для полимеров, синтезированных в блоке [26].

Таблица 3.8 – Антиадгезионные свойства вискозной ткани и нити, модифицированных различными фторполимерами, полученными полимеризацией в блоке и в растворах

группа	полимер	Метод получения	Му, усл. ед.	Во, баллы	Краевой угол смачивания θ , °		
					маслом	водой	
I	Поли-М-1	в блоке	120	6,5	84	122	
		в растворе в ГФ	120	6,0	90	118	
	Поли-М-3	в блоке	120	6,0-6,5	91	121	
		в растворе	ГФ	110	5,0	64	116
			Ацетон	120	6,5	70	101
			Бензол	110	4,0	58	74
			Хлороформ	115	4,5	60	72
II	Поли-М-6	в блоке	110	5,0-5,5	73	113	
		в растворе	ГФ	100-110	5,0-5,5	71	115
			Ацетон	110	4,0	80	95
			Бензол	110	4,5	72	103
			Хлороформ	110	4,5	69	107
III	Поли-М-7	в блоке	100	5,0	64	110	
		в растворе	ГФ	100	5,0	65	109
			Ацетон	100	5,0	63	108
			Бензол	100	5,0	67	106
			Хлороформ	100	5,0	63	103

Для более точной оценки эффекта несмачивания исследуемых полифторалкилакрилатов была определена величина критического поверхностного натяжения ($\sigma_{кр}$), которая соответствует поверхностному натяжению жидкости, полностью смачивающей данную поверхность, т. е. образующей на поверхности краевой угол равный нулю [3].

Таблица 3.9 – Сравнительные данные о критическом поверхностном натяжении для пленок из фторполимеров*, сформированных на разных поверхностях

Группа	полимер	Химическая формула модификатора $\text{---}(\text{H}_2\text{C---CH})_n\text{---}$ $\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OR}_F, \text{ где } R_F: \end{array}$	Критическое поверхностное натяжение** $\sigma_{кр}$, мН/м		
			на стекле	на вязком волокне	на полиэфирном волокне
I	Поли-М-1	$\text{---CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$	19,0	19,4	20,0
	Поли-М-2	$\text{---CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$	18,8	19,0	19,0
	Поли-М-3	$\text{---CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{7-17}\text{CF}_3$	-----	20,2	22,8
II	Поли-М-4	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2(\text{CF-O-CF}_2)_2\text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$	21,3	22,0	23,4
	Поли-М-5	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{CF-O-CF}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$	22,5	22,4	23,8
	Поли-М-6	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{CF-O-CF}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$	21,5	22,6	23,3
III	Поли-М-7	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$	23,8	24,0	25,0
IV	Поли-М-8	$\text{---CH}_2(\text{CF}_2\text{-CF}_2)\text{H}$	19,0***	-	-
	Поли-М-9	$\text{---CH}_2(\text{CF}_2\text{-CF}_2)_2\text{H}$	17,0***	-	-
	Поли-М-10	$\text{---CH}_2(\text{CF}_2\text{-CF}_2)_3\text{H}$	18,5***	-	-
	Поли-М-11	$\text{---CH}_2(\text{CF}_2\text{-CF}_2)_4\text{H}$	13,0***	-	-
	Поли-М-12	$\text{---CH}_2(\text{CF}_2\text{-CF}_2)_5\text{H}$	15,0***	-	-

* получены методом блочной полимеризации;

** смачивающими жидкостями служили гептано-масляные смеси;

*** данные работы [3] для мономолекулярного слоя полимера.

Из данных таблицы 3.9 видно, что полимеры, содержащие линейный фторалкильный радикал с 6-8 фторированными атомами, обеспечивают наибольшее снижение поверхностной энергии ($\sigma_{кр}$), чем фторполимеры с разветвленным фторалкильным радикалом, в том числе включающим атом кислорода, что связано с изменением скорости ориентационных процессов и структуры образующегося полимерного слоя. Таким образом утверждение о положительном влиянии разветвления боковой цепи и введения в ее состав гетероатома, представленное в работе [13], не подтвердилось.

Кроме того, увеличение длины фторалкильной цепи до C_{18} (М-3) не приводит к дополнительному снижению $\sigma_{кр}$, что может быть связано с затруднениями в направленной ориентации длинных фторалкильных цепей на поверхности волокна. Этот впервые установленный факт свидетельствует о нецелесообразности использования для модифицирования волокнистых материалов полифтораакрилатов с очень длинной фторалкильной цепью [200, 201].

Обращают на себя внимание данные о критическом поверхностном натяжении полимеров IV группы, содержащих в своем составе фторуглеродные радикалы с концевой $-CF_2H$ группой [3]. С увеличением длины радикала закономерно снижаются значения $\sigma_{кр}$, однако это уменьшение происходит не плавно, а скачкообразно, что связано с четностью групп $-(CF_2-CF_2)_n-$ входящих в состав боковой цепи. Так, четные члены ряда (при $n=2$ и $n=4$) имеют более низкие значения $\sigma_{кр}$ по сравнению с нечетными членами. Это обстоятельство следует учитывать при выборе полимера для снижения смачиваемости поверхностей. Однако, несмотря на низкие значения $\sigma_{кр}$ полимеры этой группы не сообщают волокнистому материалу высокие маслоотталкивающие свойства, поэтому представляют интерес только как гидрофобные препараты.

Применение для модифицирования волокнистых материалов полифторалкилакрилатов в латексной форме несколько снижает их эффективность. Так, например, краевые углы смачивания по воде для

вискозной нити, модифицированной поли-М-2 в латексной форме, снижаются со 115° до 101° , маслоотталкивающие свойства снижаются с 115 до 110 усл.ед., водоотталкивающие свойства изменяются с 6,5 до 6,0 баллов. Для поли-М-5 наблюдается такое же изменение свойств при переходе от растворов к латексам [26].

Это подтверждается данными о критическом поверхностном натяжении нитей, обработанных латексами и растворами фторполимеров. Так, критическое поверхностное натяжение вискозных волокон, модифицированных раствором поли-М-2, составляет 19,0 мН/м, а латексом – 20,0 мН/м [199].

Снижение эффективности модифицирования волокнистых материалов латексной формой фторсодержащих полимеров объясняется, по-видимому тем, что в состав модифицирующего слоя входит ПАВ, применяемый при получении этого латекса. Однако именно латексная форма обеспечивает экологически приемлемую технологию нанесения полимера-модификатора на поверхность волокнистого материала, поэтому в дальнейших исследованиях в качестве основного способа получения дисперсий полифторалкилакрилатов использовали метод эмульсионной полимеризации.

Таким образом, среди полимеров I-III группы для дальнейших исследований был выбран мономер М-1 с шестью перфторированными атомами – 1,1-дигидроперфторгептилакрилат, который производился в опытно-промышленном масштабе в Пермском филиале ГИПХ. Однако, этот продукт является дорогостоящим и малодоступным из-за многостадийности его получения и использования дорогостоящего процесса электрохимического фторирования. Поэтому большой интерес, с точки зрения снижения расхода такого продукта, представляет его частичная замена на другие более дешевые и доступные мономеры, т.е. получение сополимеров перфторгептилакрилата.

Другим перспективным продуктом, с точки зрения доступности и простоты получения, является мономер М-5 (2-перфтопентокситетрафторпропилакрилат), поскольку для его производства

используется производимая в промышленном масштабе окись гексафторпропилена.

Исследование эффективности использования полимеров IV группы, содержащих в качестве концевой $-\text{CF}_2\text{H}$ группу (на основе так называемых ω -гидрофторалкилакрилатов) показало, что они способны сообщать волокнистым материалам и водо-, и кислотоотталкивающие свойства. Водоотталкивающие (B_y) свойства оценивали в соответствии с ГОСТ 3816-81 по давлению столба воды, при котором на поверхности материала появляются капли, а кислотоотталкивающие - по времени проникновения каплей серной кислоты на изнаночную сторону материала по ГОСТ 112203-72.

Таблица 3.10 – Влияние длины фторалкильного радикала в полимерах на смачиваемость, кислото- и водоотталкивающие свойств модифицированных целлюлозных материалов [202]

Условное обозначение полимера	Количество сополимера в составе волокна, %	Угол смачивания $\Theta, ^\circ$		Время проникновения каплей H_2SO_4 , ч			B_y , Н/м ²
		маслом	18% H_2SO_4	18%	50%	80%	
Поли-М-8	1,6	-	-	1,0	0,5	0,5	1080
Поли-М-9	1,7	121	137	2,5	2,5	3,0	1250
Поли-М-10	1,8	-	140	3,25	3,25	4,0	1500
Поли-М-11	1,6	-	145	>6	>6	>6	1800

Приведенные в таблице 3.10 данные показывают, что уровень этих свойств закономерно повышается с увеличением длины фторалкильного радикала [202]. Следует отметить, что для производства мономеров, из которых получают такие полимеры, используется более простая технологическая схема, поэтому они в 2-3 раза дешевле перфторированных аналогов. На первой стадии этого процесса из тетрафторэтилена (рисунок 3.1а) получают так называемые спирты-теломеры $\text{H}(\text{CF}_2 - \text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$, число групп (n) в которых изменяется от 1 до 6. Наиболее востребованы среди них

продукты с $n \geq 3$, в то время как соединения с $n = 1$ и 2 , ненашедшие широкого применения, фактически представляют собой отходы производства. Таким образом, для дальнейших исследований был выбран мономер М-9 (1,1,5-тригидроперфторамилакрилат), который получают с использованием спирта-теломера с $n = 2$.

Фторсодержащие мономеры, как и другие представители класса фторсодержащих продуктов, являются дорогостоящими и поэтому необходимо искать пути снижения их расхода без уменьшения антиадгезионного эффекта. Одним из возможных способов достижения этой цели является получение сополимеров на их основе с другими более дешевыми и доступными мономерами.

ГЛАВА 4. СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИФТОРАЛКИЛАКРИЛАТОВ ДЛЯ НАПРАВЛЕННОГО ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

4.1. Получение латексов сополимеров перфторгептилакрилата с мономерами различной природы для придания волокнистым материалам маслоотталкивающих свойств

Известные литературные данные об использовании для придания текстильным материалам маслоотталкивающих свойств сополимеров фторалкилакрилатов с различными винильными мономерами, как отмечалось ранее, сосредоточены, в основном, в патентной литературе. В этих работах не приводится обоснованных доводов в пользу выбора того или иного мономера, а также данных, подтверждающих факт образования сополимеров. Сведения о достигаемом маслоотталкивающем эффекте при использовании сополимеров весьма противоречивы. При обобщении данных невозможно установить какой-либо зависимости маслоотталкивающих свойств модифицированных материалов от характера вводимого в состав сополимера-модификатора мономера.

Известно, что одним из основных принципов получения гидро-, олеофобных материалов является создание на поверхности волокна плотноупакованного ориентированного слоя молекул гидро-, олеофобизаторов [13]. Наибольшую степень ориентации достигают при использовании как олеофобных сополимеров, так и олеофобно-гидрофильных сополимеров, способных ориентироваться при нанесении на целлюлозный материал гидрофильной частью внутрь, а олеофобной – от поверхности материала [3, 20]. Исходя из этого, можно предположить, что, в случае замены фторсодержащего мономера в сополимерах на мономеры других классов,

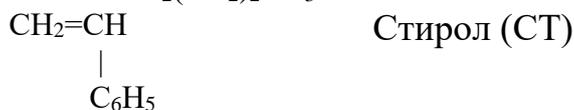
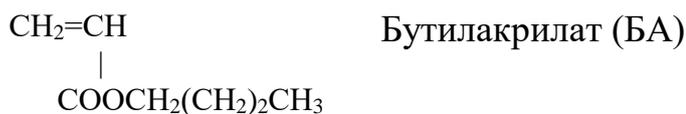
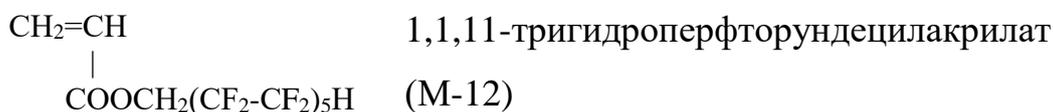
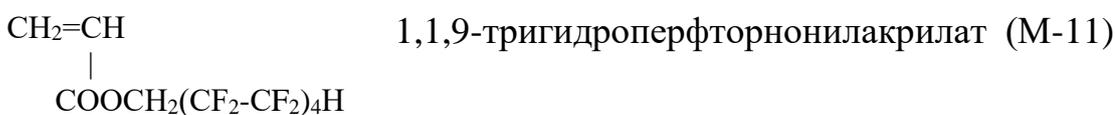
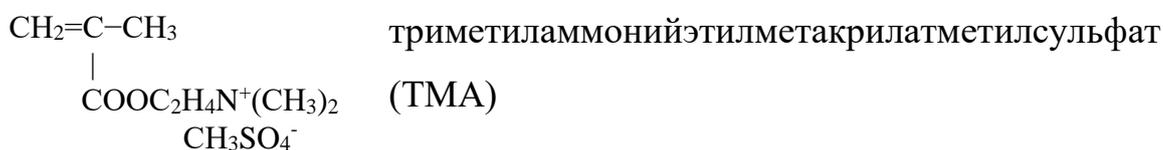
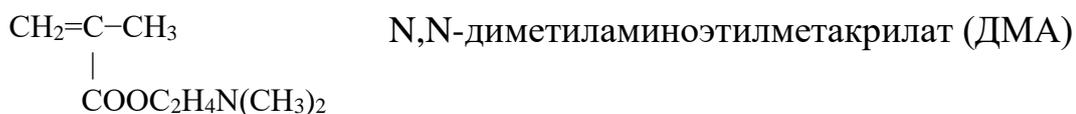
высокую ориентацию фторалкильных радикалов на поверхности волокна должны обеспечивать мономеры с гидрофильной группировкой.

Возможно также, что введение в состав сополимеров мономеров, содержащих гидрофобные или менее олеофобные группы, не приведет к значительному снижению маслоотталкивающих свойств материалов, модифицированных такими сополимерами, так как длинные фторалкильные группировки могут частично или полностью экранировать эти группы.

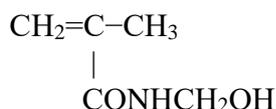
Учитывая изложенное, выше для получения материалов с маслоотталкивающими свойствами были использованы сополимеры 1,1-дигидроперфторгептилакрилата (М-1)



со следующими мономерами :



Для присоединения сополифторалкилакрилатов к целлюлозе в состав сополимеров вводили ~ 1% N-метилолметакриламида (МОЛ)



Синтез сополимеров осуществлялся методом эмульсионной полимеризации с использованием в качестве инициатора персульфата аммония и стабилизатора анионоактивного ПАВ С-10 по методике, аналогичной получению латекса ЛФМ-3 [37].

Среднестатистический состав выделенных из латексов сополимеров, рассчитанный по содержанию фтора и формальдегида, приведен в таблице 4.1. В состав полученных сополимеров входит от 44,9 до 47,7 масс. % мономеров, не содержащих фтора или ω -гидрофторакрилатов.

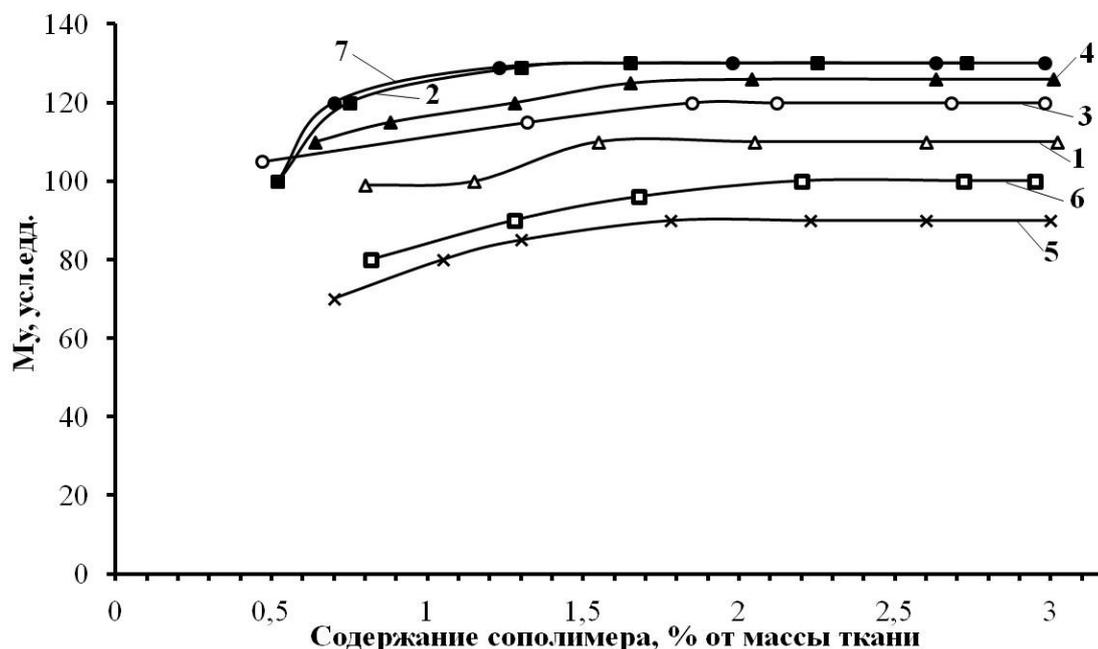


Рисунок 4.1 - Зависимость маслоотталкивающих свойств модифицированных целлюлозных материалов от количества сополимеров различных типов, введенных в состав волокна: 1 – С-1, 2 – С-2, 3 – С-3, 4 – С-4, 5 – С-5, 6 – С-6, 7 – ЛФМ-3

Таблица 4.1 – Характеристика сополимеров на основе М-1 [202]

Компоненты в сополимере			Обозначение	Содержание в сополимере, масс %						Состав сополимера в					
				найденно рассчитано						масс %			мол. %		
1	2	3		F	CH ₂ O	N	S	C	H	1	2	3	1	2	3
М-1	МОЛ	ДМА	С-1	31,2	0,40	<u>4,24</u> 4,39	-	<u>45,00</u> 44,89	<u>5,15</u> 5,27	51,2	1,5	47,3	28,6	3,0	68,4
М-1	МОЛ	ТМА	С-2	32,6	0,42	<u>2,37</u> 2,44	<u>5,02</u> 5,07	<u>35,36</u> 35,76	<u>4,13</u> 4,09	53,5	1,6	44,9	43,3	4,6	52,1
М-1	МОЛ	М-11	С-3	61,2	0,25	<u>0,16</u> 0,12	-	<u>29,60</u> 29,88	<u>1,15</u> 1,27	51,3	1,0	47,7	54,3	3,8	41,9
М-1	МОЛ	М-12	С-4	62,4	0,21	<u>0,11</u> 0,09	-	<u>29,60</u> 29,41	<u>1,23</u> 1,16	52,4	0,8	46,8	59,9	3,2	36,9
М-1	МОЛ	СТ	С-5	33,8	0,33	<u>0,17</u> 0,16	-	<u>57,60</u> 57,10	<u>4,27</u> 4,10	55,4	1,3	43,3	24,3	1,9	73,8
М-1	МОЛ	БА	С-6	33,7	0,29	<u>0,18</u> 0,13	-	<u>45,84</u> 45,68	<u>4,72</u> 4,85	55,3	1,1	43,6	28,1	2,0	69,9
М-1	МОЛ	-	ЛФ М-3	60,4	0,37					98,8	1,2	0	96,0	4,0	0

Для изучения влияния характера третьего компонента, вводимого в состав сополимерной цепи, на маслоотталкивающие свойства определяли смачиваемость целлюлозных материалов, модифицированных всеми полученными сополимерами, по методике [190]. Кроме того, измеряли краевой угол смачивания (Θ) и значение критического поверхностного натяжения $\sigma_{кр}$ [3].

Максимальная несмачиваемость целлюлозных материалов, как видно из данных рисунков 4.1 и 4.2, достигается при содержании на волокне или ткани ~ 1,5% сополимеров и не зависит от типа сополимера [203].

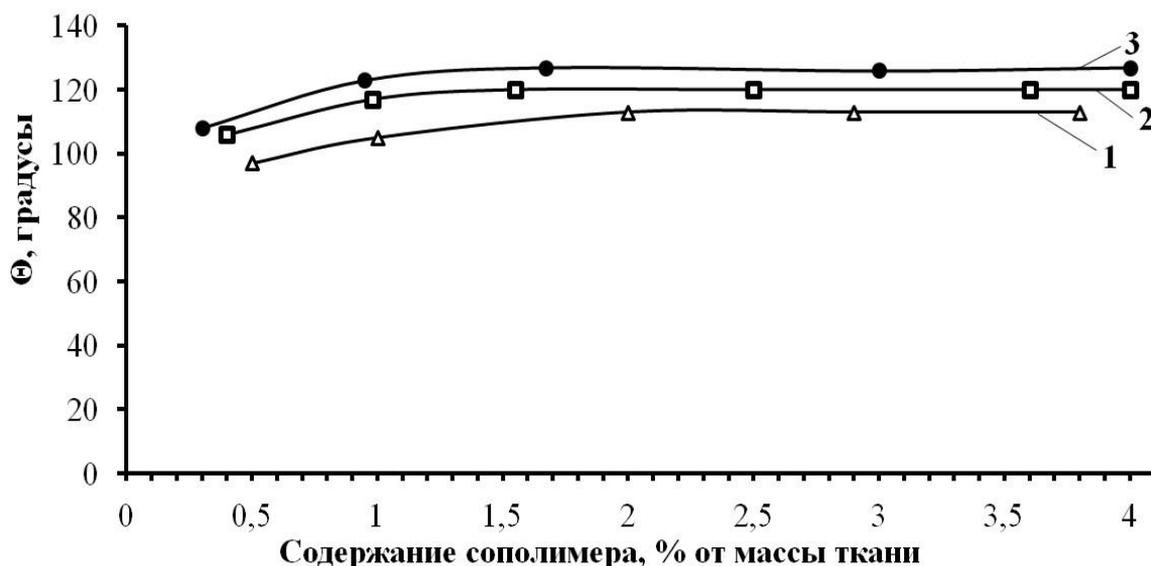


Рисунок 4.2 - Зависимость краевого угла смачивания модифицированных вискозных волокон вазелиновым маслом ($\sigma = 31,8 \cdot 10^{-3}$ Н/м) от содержания сополимера на волокне: 1 – С-1, 2 – С-2, 3 – ЛФ-М

На основании полученных данных (рисунки 4.1-4.3) синтезированные сополимеры по максимально возможному эффекту снижения смачиваемости модифицированных материалов можно расположить в следующий ряд:

$$\text{ЛФМ-3 (поли-М-1)} \geq \text{С-2} \approx \text{С-4} > \text{С-3} > \text{С-1} > \text{С-6} > \text{С-5}.$$

Как видим, более высокое снижение поверхностной энергии целлюлозных материалов обеспечивается при наличии в сополимерах звеньев мономеров с длинным фторалкильным радикалом (М-11, М-12) и гидрофильными группами (ТМА, ДМА) [204,205].

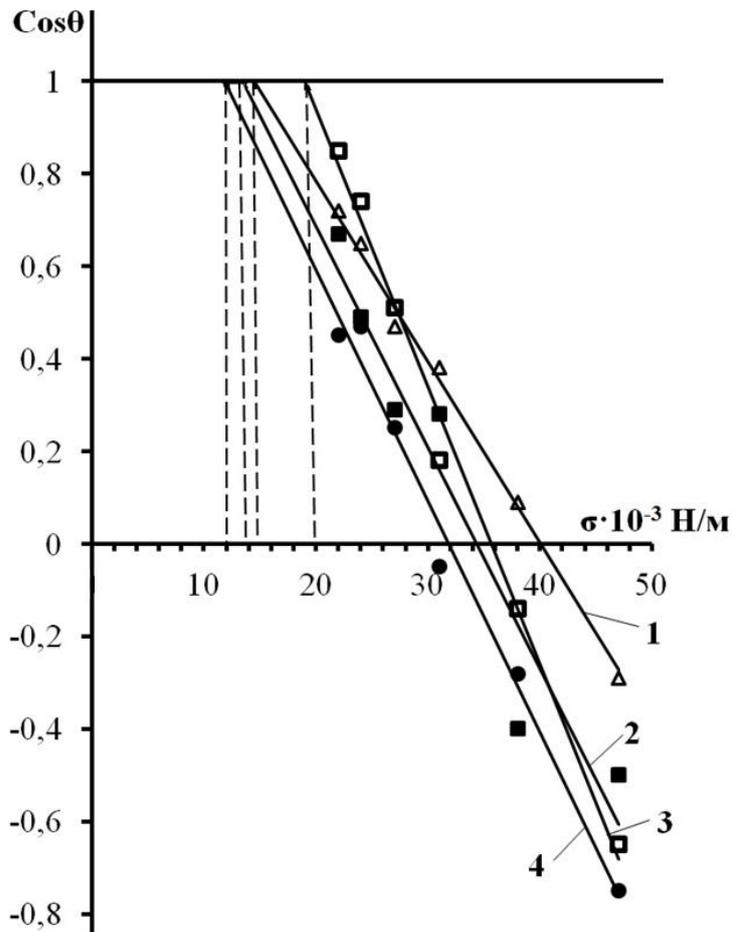


Рисунок 4.3 - Зависимость $\cos\Theta^\circ$ от поверхностного натяжения смачивающей жидкости для вязких волокон, модифицированных сополимерами 1 – С-1, 2 – С-2, 3 – С-6, 4 – ЛФ-М (содержание сополимера на волокне 1,5%)

Применение сополимеров, содержащих бутилакрилат и, особенно, стирол (С-5 и С-6), не позволяет сообщать материалам высокого маслоотталкивающего эффекта. В случае С-5 это может объясняться, с одной стороны, экранированием перфторалкильных групп М-1 значительными по размерам бензольными кольцами стирола, а с другой стороны, низкими эластическими свойствами этого сополимера из-за повышения его температуры стеклования.

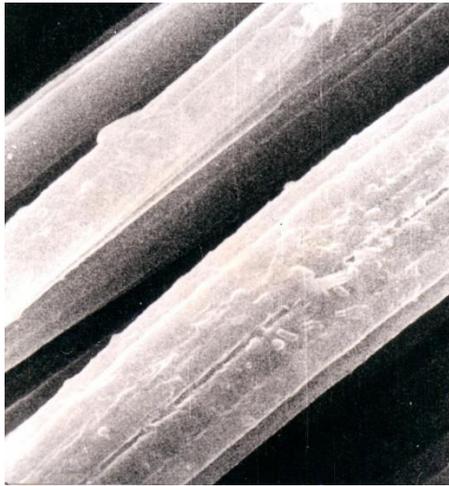
Высокая несмачиваемость, достигаемая при использовании сополимеров, содержащих акрилаты фторнонилового (М-11) и фторундецилового (М-12) спиртов, обусловлена большой длиной цепи фторалкильных радикалов и высоким содержанием фтора в этих продуктах [206 - 208].

Эффективность дифильных сополимеров С-1 и С-2 объясняется их способностью ориентированно сорбироваться на поверхности материала, вследствие дифильности макромолекул, и создавать поверхности с низким значением поверхностного натяжения. Очевидно, что при увеличении гидрофильности мономера эта способность увеличивается (рисунок 4.2). С экономической точки зрения наиболее предпочтительными являются сополимеры С-1 и С-2, т.к., хотя М-11 и М-12 и дешевле М-1, однако значительно дороже ТМА и ДМА.

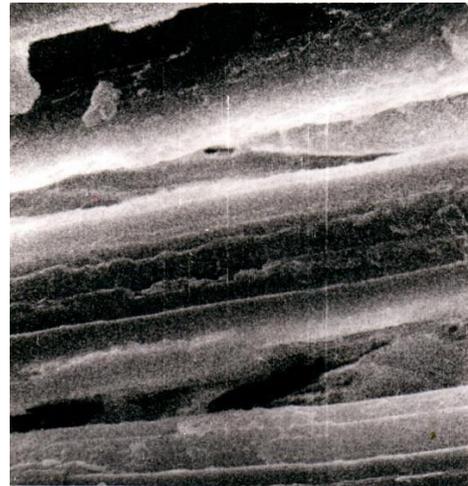
Изучение устойчивости маслоотталкивающих свойств материалов, модифицированных сополимерами С-1 и С-2 к мыльно-водным обработкам, показало, что олеофобность материала, модифицированного сополимером С-1, снижается незначительно, примерно в такой же степени, как и у тканей, обработанных промышленным образцом латекса ЛФ-М [209], а материал, модифицированный сополимером С-2, полностью утрачивает маслоотталкивающие свойства после 10 циклов стирок. Химический состав полученных производных целлюлозы при этом меняется незначительно. Более резкое снижение олеофобности материала, модифицированного сополимером С-2, объясняется нарушением целостности поверхностного слоя сополимера на волокне, что четко видно на фотографиях поверхности, снятых с помощью электронного микроскопа (см. фотографии на рисунках 4.4 и 4.5), по-видимому, вследствие более низкой эластичности этого сополимера.

Таким образом, из двух мономеров гидрофильного характера, обеспечивающих эффективную замену М-1 в сополимере, наиболее выгодным с точки зрения сохранения свойств, является ДМА.

Дальнейшая разработка метода получения материалов с маслоотталкивающими свойствами проводилась с использованием сополимера С-1.

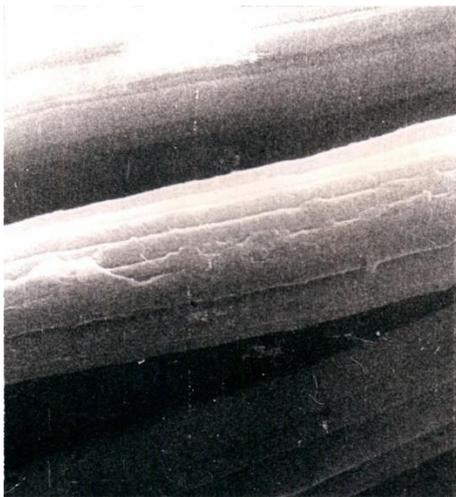


а



б

Рисунок 4.4 – Фотографии поверхности вискозных волокон, модифицированных сополимером С-1 до (а) и после (б) стирки. Увеличение 3000



а



б

Рисунок 4.5 – Фотографии поверхности вискозных волокон, модифицированных сополимером С-2 до (а) и после (б) стирки. Увеличение 3000

С целью определения оптимального состава были синтезированы сополимеры М-1, ДМА и МОЛ при различном соотношении компонентов.

В таблице 4.2 приведены данные о зависимости содержания ДМА и МОЛ, введенных в состав фторсодержащих сополимеров, на эффективность реакции с целлюлозой и маслоотгаливающие свойства модифицированных целлюлозных материалов.

Анализируя эти данные можно сделать вывод, что увеличение содержания в сополимере ДМА больше 35% приводит к снижению маслоотталкивающих свойств модифицированных материалов. Поэтому для получения целлюлозных материалов с высоким уровнем маслоотталкивающих свойств, взамен сополимера М-1 и МОЛ (латекс ЛФ-М), целесообразно использовать более дешевый сополимер следующего состава: М-1 – 68-70 масс.%, ДМА – 28-30 масс.%, МОЛ – 2-4 масс.% [210].

В литературе не приводятся сведения о кинетике сополимеризации этих мономеров, поэтому было проведено детальное исследование процесса сополимеризации эквимольных количеств М-1 и ДМА. Кинетические измерения проводили методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) по изменению содержания мономеров в системе [211].

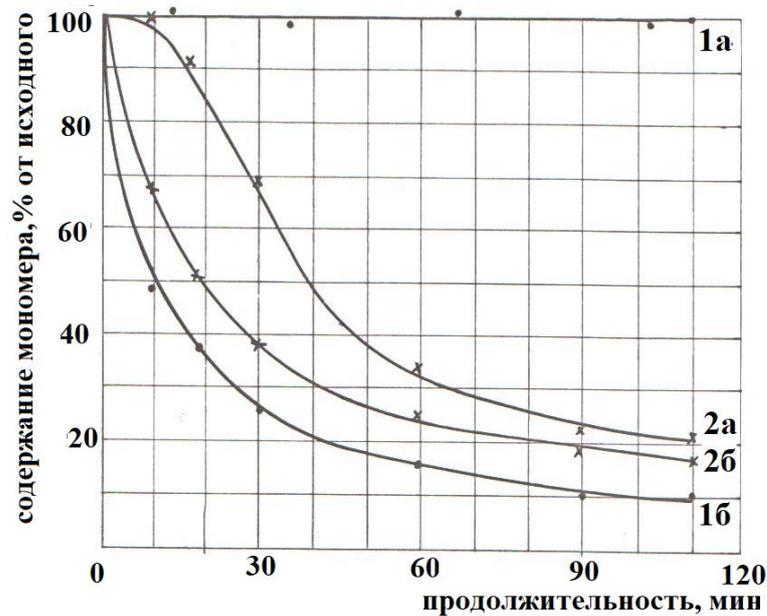


Рисунок 4.6 – Кинетические кривые расходования М-1 (а) и ДМА (б) при гомополимеризации: 1- 50°C, 2 – 60°C

Таблица 4.2 – Влияние состава сополимера С-1 на эффективность реакции с целлюлозой и
маслоотталкивающие свойства модифицированных материалов

Обозначение	Содержание в сополимере, масс. % <u>найденно</u> рассчитано					Состав сополимера в						Эффективность реакции,%	Му, усл. ед.
						масс %			мол.%				
	F	CH ₂ O	N	C	H	M-1	ДМА	МОЛ	M-1	ДМА	МОЛ		
C-1.1	50,9	0,24	<u>1,61</u> 1,50	<u>34,61</u> 34,82	<u>2,68</u> 2,57	83,5	15,6	0,9	65,8	31,7	2,5	62,6	130
C-1.2	47,3	0,30	<u>2,12</u> 2,03	<u>36,48</u> 36,64	<u>3,09</u> 3,06	77,6	21,3	1,1	56,8	40,2	3,0	65,2	130
C-1.3	45,0	0,24	<u>2,58</u> 2,36	<u>38,00</u> 37,85	<u>3,65</u> 3,68	73,8	25,3	0,9	52,0	45,7	2,3	62,8	130
C-1.4	41,0	0,38	<u>3,02</u> 2,96	<u>39,58</u> 39,87	<u>4,00</u> 3,93	67,2	31,4	1,4	44,0	52,8	3,2	67,3	120
C-1.5	37,0	0,28	<u>3,27</u> 3,53	<u>42,09</u> 41,94	<u>4,75</u> 4,48	60,7	38,2	1,1	37,3	60,3	2,4	64,3	110
C-1.6	41,1	0,54	<u>2,79</u> 2,97	<u>39,86</u> 39,75	<u>4,04</u> 3,90	67,4	30,5	2,1	44,0	51,2	4,8	73,2	120
C-1.7	42,8	1,08	<u>2,65</u> 2,73	<u>38,29</u> 38,68	<u>3,67</u> 3,63	70,2	25,7	4,1	46,5	43,9	9,6	81,1	120
C-1.8	38,3	1,78	<u>3,58</u> 3,46	<u>40,18</u> 40,52	<u>4,29</u> 4,13	63,6	29,6	6,8	38,9	46,5	14,6	88,6	110
C-1.9	37,0	2,05	<u>3,68</u> 3,75	<u>41,99</u> 41,35	<u>4,63</u> 4,36	60,7	31,5	7,8	35,9	47,9	16,2	92,3	110

Следует отметить, что в принятых условиях эмульсионной полимеризации в присутствии персульфата аммония (рисунок 4.6) гомополимеризация М-1 при 50 °С не наблюдается, а при 60 °С протекает с индукционным периодом. Гомополимеризация ДМА протекает без индукционного периода как при 50 °С, так и при 60 °С. Дополнительными опытами было установлено, что добавление ДМА в небольших количествах ускоряет полимеризацию М-1 и способствует протеканию реакции с высоким выходом при более низких температурах, чем в отсутствие ДМА. Таким образом, можно предположить, что ДМА в присутствии персульфата аммония выступает как компонент окислительно-восстановительной системы, инициирующей полимеризацию М-1 [212].

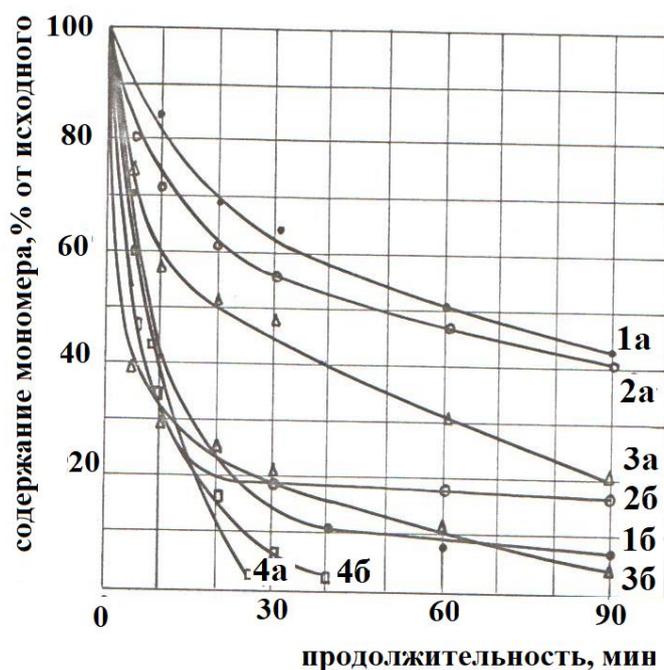


Рисунок 4.7 – Кинетические кривые расходования М-1 (а) и ДМА (б) при совместной полимеризации: 1- 40°C, 2 – 50°C, 3- 60°C, 4 – 70°C [ПАВ] – 5%, [Инициатор] – 1% от массы мономеров

При сравнении кривых расходования мономеров (рисунки 4.6 и 4.7) видно, что при сополимеризации М-1 и ДМА реакция протекает с большей скоростью, чем при гомополимеризации этих мономеров. Этот факт

свидетельствует о том, что влияние добавок ДМА при полимеризации М-1 не ограничивается активирующим влиянием амина на распад инициатора. М-1 и ДМА следует рассматривать как пару мономеров с заместителями, значительно различающимися по полярности, что, как указывалось выше, способствует образованию сополимера и повышению скорости реакции.

Проведенные исследования [202, 211] позволили установить зависимость скорости расходования М-1 (V_{M-1}) и ДМА (V_{DMA}) при их сополимеризации в эмульсии, которые выражаются следующими уравнениями:

$$V_{M-1} = K [И]^{0,79} [Э]^{0,27} [M-1]^{-0,91} [P]^{-0,68} \quad (4.1)$$

$$V_{DMA} = K [И]^{0,9} [DMA]^{0,56} [P]^{-0,64} \quad (4.2)$$

где K – эффективная константа скорости; $[И]$ – концентрация инициатора; $[Э]$ – концентрация эмульгатора; $[P]$ – концентрация этанола.

На кинетику совместной эмульсионной полимеризации М-1 и ДМА существенное влияние оказывает присутствие этанола в реакционной смеси. Небольшие добавки этанола (до 8,3 об.% от водной фазы) способствуют выравниванию скоростей расходования мономеров и, следовательно, благоприятствуют образованию сополимера. Однако дальнейшее повышение концентрации этанола приводит к замедлению эмульсионной полимеризации обоих мономеров. Согласно литературным данным [213], при относительно малых количествах спирта происходит коллоидизация системы за счет агрегации частиц в пределах коллоидной дисперсности, что приводит к повышению коллоидной растворимости мономера и ускорению полимеризации. При больших концентрациях спирта вследствие постепенного уменьшения размеров мицелл и их количества (фактор дезагрегации) происходит перераспределение компонентов в системе, что способствует образованию истинного раствора эмульгатора и подавляет процесс эмульсионной полимеризации.

Несколько неожиданные результаты получены при изучении влияния концентрации мономеров на их совместную эмульсионную полимеризацию. «частный» порядок реакции по М-1 равен $-0,91$, а по ДМА имеет положительное значение $+0,56$, причем одинаковая скорость эмульсионной полимеризации этих мономеров $4,62 \cdot 10^{-2}$ моль/л·мин (20%/мин) должна наблюдаться при концентрации каждого из мономеров $0,146 \cdot 10^{-2}$ моль/л при суммарном содержании мономеров 10,5% от реакционной массы. Следует отметить, что согласно классическим представлениям о закономерностях эмульсионной полимеризации [87], ее скорость не зависит от концентрации мономеров, так как полимеризация в мономерной фазе практически не имеет места. Наблюдаемое снижение скорости полимеризации в исследуемой системе с увеличением концентрации мономеров, вероятно, можно объяснить действием ДМА, аналогичным поведению этанола в процессе эмульсионной полимеризации. Из полученных данных следует, что латексы на основе М-1 и ДМА, можно получать с относительно высокой (20 - 40%) концентрацией полимера, поддерживая соотношение смеси мономеров и воды, около 1: 9-10. Практически единственный путь достижения этого – проведение эмульсионной полимеризации дозировкой смеси мономеров в водную фазу.

Была исследована возможность замены этанола в рецептуре эмульсионной сополимеризации на другой органический растворитель. Для этой цели были использованы ацетон, изопропанол, глицерин и этиленгликоль. Полученные данные приведены в таблице 4.3. На основании этих данных было установлено, что скорости расходования обоих мономеров в процессе эмульсионной полимеризации значительно выше, если в качестве органической добавки используется этиленгликоль. Однако в этом случае образуется нестабильный латекс. Хорошие результаты, наряду с этанолом, показал изопропанол: в его присутствии реакция протекает примерно с такой же скоростью, а получаемый латекс стабилен при хранении.

Таблица 4.3 - Влияние добавок органических растворителей (10 об.%) на начальную скорость реакции при сополимеризации ПФГА и ДМА (1:1 моль)

Органический растворитель	$V_0 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с	
	ПФГА	ДМА
Без растворителя	9,92	31,7
Этанол	6,97	13,2
Изопропанол	7,93	15,9
Этиленгликоль	13,2	39,7
Ацетон	2,64	27,7

На основании проведенных кинетических исследований разработаны оптимальные условия совместной эмульсионной полимеризации М-1 и ДМА и технологический режим получения этого латекса, включающий следующие основные стадии:

1. Загрузка в реактор, снабженный мешалкой и рубашкой, деионизированной воды и эмульгатора С-10 (10% от массы мономеров);
2. Нагревание реакционной массы до 50 °С в токе инертного газа;
3. Добавление инициатора – персульфата аммония (2% от массы мономеров);
4. Дробная дозировка смеси мономеров в органическом растворителе в течение 2-3 часов при перемешивании;
5. Перемешивание реакционной массы при 50 °С в течение 2-3 часов.

Завершение реакции определяют методом газо-жидкостной хроматографии. По этому технологическому режиму на опытной установке в Пермском филиале ГИПХ была выпущена опытная партия латекса. Характеристика и свойства полученного латекса приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Свойства латекса

Название	Внешний вид	Концентрация, %	Размер частиц, нм	Порог разбавления водой	Агрегативная устойчивость
ЛФ-МД	Опалесцирующая жидкость желтоватого цвета	30	162-175	1 : 650	устойчив

Представленные данные показывают, что этот латекс является высокодисперсной системой (размер частиц 162 – 175 нм). Высокий порог разбавления позволяет в значительных пределах разбавлять этот латекс при использовании его в технологическом процессе получения модифицированных материалов. Латекс ЛФ-МД, является агрегативно устойчивым, т.к. не изменяет своего первоначального состояния при 80 °С в течение 30 дней.

Для сополимера М-1-ДМА-МОЛ (68:30:2 масс.%) была исследована устойчивость к действию высоких температур методом дифференциального термогравиметрического анализа. Было установлено, что этот сополимер устойчив до температуры 245 °С. Молекулярная масса сополимера, определенная осмометрическим методом, составила 6000- 50000.

Полученный латекс ЛФ-МД был использован для разработки оптимального технологического режима получения целлюлозных материалов с масло-, водоталкивающими свойствами и выпуска опытно-промышленных партий этих материалов [214].

4.2. Получение латексов сополимеров ω -гидрофторалкилакрилатов для придания волокнистым материалам кислотоотталкивающих свойств

Целью данного раздела работы является получение сополимеров на основе более дешевых и доступных фторалкилакрилатов и исследование эффективности их использования для получения материалов с кислотоотталкивающими свойствами. При этом был использован тот же принцип, что и при получении материалов с маслотоотталкивающими свойствами, заключающийся в том, что в поверхностный слой волокна вводится небольшое количество полимера или сополимера, существенно снижающего поверхностную энергию модифицируемого материала и

образующего ковалентные химические связи с макромолекулой волокнообразующего полимера.

Для разработки метода придания целлюлозным материалам высокого уровня кислотоотталкивающих свойств был использован самый доступный и дешевый из фторалкилакрилатов - 1,1,5-тригидроперфтораамилакрилат (М-9). Однако стоимость этого мономера все же значительно выше, чем стоимость используемых в промышленности химических продуктов для кислотоотталкивающей отделки, поэтому была исследована возможность снижения расхода фторсодержащего мономера путем его сополимеризации с одним из дешевых продуктов – стиролом (СТ). Известно, что полистирольные волокна обладают наиболее высокой кислотостойкостью из всех карбоцепных волокон [215] и полистирол, введенный в состав поверхностного слоя волокна сообщает ему кислотоотталкивающие свойства [216]. Однако обязательной операцией при этом является обработка модифицированного материала органическим растворителем, вызывающим пластификацию полимера.

Соединение в одной полимерной цепи фрагментов гидрофобного, пластичного поли-М-9 с фрагментами полистирола может привести к получению сополимера, приемлемого для придания целлюлозным материалам кислотоотталкивающих свойств без каких-либо дополнительных обработок.

На основе 1,1,5- тригидроперфтораамилакрилата, стирола и МОЛ были синтезированы методом эмульсионной полимеризации были синтезированы сополимеры различного состава и исследована эффективность их использования для получения материалов с кислотоотталкивающими свойствами [202] .

Среднестатистический состав сополимеров, рассчитанный по содержанию фтора и формальдегида, представлен в таблице 4.5. Как видно из этой таблицы, в состав полученных сополимеров входит от 6,6 до 73,3 масс.% М-9 от 25,6 до 98,5 масс.% СТ, а содержание МОЛ приблизительно одинаково и составляет около 1 масс.%.

Таблица 4.5 – Характеристика сополимеров М-9 – СТ - МОЛ

Обозначение	Содержание в сополимере, масс %					Состав сополимера в						T _c , °C
	найденно рассчитано					масс. %			мол. %			
	F	CH ₂ O	C	H	N	М-9	СТ	МОЛ	М-9	СТ	МОЛ	
С-7	52,1	0,19	<u>33,43</u> 33,73	<u>2,28</u> 2,14	---- 0,08	99,3	0	0,7	98,3	0	1,9	-
С-7.1	39,0	0,28	<u>49,11</u> 48,83	<u>3,49</u> 3,60	<u>0,14</u> 0,13	73,3	25,6	1,1	50,0	48,1	1,9	-
С-7.2	29,2	0,23	<u>59,25</u> 59,71	<u>4,98</u> 4,63	---- 0,11	54,9	44,2	0,9	30,7	68,0	1,3	28
С-7.3	20,7	0,29	<u>69,38</u> 69,02	<u>5,94</u> 5,52	<u>0,15</u> 0,13	38,9	60,0	1,1	18,8	79,8	1,4	58
С-7.4	16,5	0,26	<u>74,20</u> 73,70	<u>6,06</u> 5,96	<u>0,14</u> 0,12	31,0	68,0	1,0	14,1	84,8	1,1	70
С-7.5	12,8	0,26	<u>78,35</u> 77,81	<u>6,83</u> 6,36	<u>0,13</u> 0,12	24,0	75,0	1,0	10,3	88,6	1,1	-
С-7.6	7,5	0,23	<u>84,12</u> 83,65	<u>7,28</u> 6,91	---- 0,11	14,1	85,0	0,9	5,6	93,5	0,9	84
С7.7	3,0	0,29	<u>88,56</u> 87,98	<u>7,47</u> 7,33	<u>0,14</u> 0,13	6,6	92,3	1,1	2,5	96,5	1,0	92
С-8	0	0,39	<u>92,16</u> 91,70	<u>7,81</u> 7,70	<u>0,19</u> 0,18	0	98,5	1,5	0	98,6	1,4	100

При изучении влияния состава сополимера М-9-СТ-МОЛ на смачиваемость и кислотоотталкивающие свойства хлопчатобумажных и вискозно-лавсановой (67:33) тканей, модифицированных этими продуктами, установлено, что эта зависимость носит экстремальный характер (таблица 4.6). Как видно из данных таблицы с увеличением содержания стирола в сополимере кислотоотталкивающие свойства модифицированным ими материалов увеличиваются, достигая максимума при содержании стирола 60-85%.

Увеличение кислотоотталкивающих свойств модифицированных материалов объясняется более высокой гидрофобностью тройных сополимеров по сравнению с двойным сополимером М-9-МОЛ.

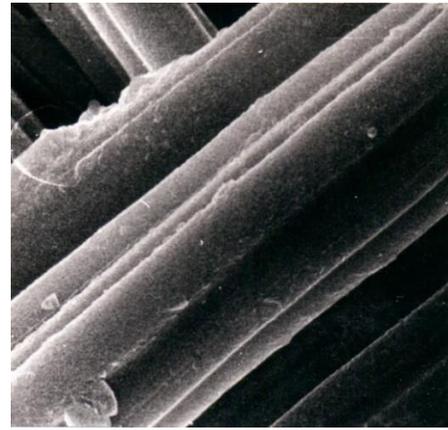
Таблица 4.6 – Влияние состава сополимера М-9, СТ и МОЛ на смачиваемость и кислотоотталкивающие свойства модифицированной хлопчатобумажной ткани (арт. 3162)

Условное обозначение сополимера	Содержание в сополимере звеньев стирола, %	Угол смачивания, Θ°		Время проникновения каплеи H_2SO_4 , ч					ϵ , %
		масло	18% H_2SO_4	18%	50%	80%	93%		
С-7	0	121	137	2,5	2,5	3	-	-	
С-7.1	25,6	-	-	1	0,5	3	4,5	95	
С-7.2	44,2	-	-	5,6	1,5	4	4	86	
С-7.3	60,0	110	130	>6	>6	6	6	93	
С-7.4	68,0	-	-	>6	>6	6	6	90	
С-7.5	75,0	111	129	>6	>6	6	6	-	
С-7.6	85,0	108	128	>6	>6	6	6	98	
С-7.7	92,3	100	127	4	2,5	3	3	94	
С-8	98,5	-	124	1	1,5	3	3	-	

Причиной снижения кислотоотталкивающих свойств при использовании сополимеров, обогащенных стиролом (90% и более), является тот факт, что эти сополимеры, вследствие их низкой эластичности, образуют на поверхности волокна полимерный слой с множеством трещин и других дефектов. Это подтверждается данными, полученными при исследовании поверхности волокон методом электронной микроскопии (рисунок 4.8). Видно, что поверхность волокна, обработанного полистиролом, неоднородна и имеет трещины, в то время как волокна, модифицированные тройным сополимером С-7.6, содержащим 85% стирола, имеют равномерную бездефектную поверхность.



а



б

Рисунок 4.8 – Фотографии поверхности вискозного волокна, модифицированного полистиролом (а) и сополимером С-7.6 (б). Увеличение 3000

Как уже указывалось, целлюлозные материалы, обработанные полистиролом [216] или сополимером, содержащим 98-99% стирола [217], проявляют кислотоотталкивающие свойства лишь после обработки их органическими растворителями, вызывающими набухание полимерной пленки и, следовательно, ее пластификацию; при этом происходит «залечивание» дефектов поверхностного слоя. После удаления растворителя эти дефекты вновь возникают, а свойства полностью исчезают.

Была определена температура стеклования (T_c) сополимеров различного состава. Полученные данные приведены в таблице 4.5. Как видно из этих данных, с увеличением содержания М-9 в составе сополимера T_c существенно снижается, что свидетельствует о пластифицирующем действии этого мономера и у сополимера оптимального состава T_c составляет 58-84 °С.

Изучение термомеханических свойств сополимера С-7.6 показало, что сополимер в отличие от полистирола, характеризуется наличием довольно большой области высокоэластической деформации, что объясняет его способность образовывать на поверхности волокна бездефектную эластичную пленку [202].

Несомненно, что сополимер С-7.2, имеющий более низкую T_c , будет образовывать на поверхности волокна еще более эластичный слой. Однако кислотоотталкивающие свойства, сообщаемые материалу этим сополимером, невысоки, что может объясняться несколько более низкой гидрофобностью сополимеров, обогащенных А-2 по сравнению с сополимерами стирола, подвергнутыми пластификации.

Таким образом, наиболее приемлемым соединением, которое может быть эффективно использовано для придания целлюлозным материалам высокого уровня кислотоотталкивающих свойств, является сополимер, содержащий 14-39 масс.% М-9, 60-85 масс.% СТ, 1-2% МОЛ. С экономической точки зрения наиболее выгодным является сополимер с максимальным содержанием стирола.

С целью изучения влияния молекулярной массы на кислотоотталкивающие свойства модифицированных материалов были синтезированы и исследованы сополимеры М-9, СТ и МОЛ оптимального состава с молекулярной массой 3000, 3250, 19090, 21000. Синтез и выделение сополимеров, а также обработку материала, проводили аналогично вышеописанному. Молекулярную массу регулировали количеством инициатора (0,25 – 1,0 % от массы мономеров), добавляемого в реакционную смесь при сополимеризации, и определяли осмометрически. Показано, что

для этих сополимеров молекулярная масса не оказывает влияния на сообщаемые кислотоотталкивающие свойства.

С целью установления оптимальных параметров технологического процесса получения сополимера указанного состава методом газожидкостной хроматографии была исследована кинетика совместной полимеризации основных мономеров – М-9 и СТ при различной температуре (50 – 70 °С).

В работе Сандберга и Бовнея [218] детально изучен процесс сополимеризации различных 1,1-дигидроперфторалкилакрилатов со стиролом. При этом показано, что эти мономеры, в частности 1,1-дигидроперфторбутилакрилат (близкий по строению к используемому нами 1,1,5-тригидроперфторамилакрилату - М-9) и стирол имеют близкие константы сополимеризации.

Кроме того, в литературе имеются данные, подробно описывающие процесс сополимеризации стирола с N-метилолметакриламидом [219] и ω -гидрофторалкилакрилатов с N-метилолметакриламидом [220].

Поэтому нами детально не изучался процесс сополимеризации М-9, СТ и МОЛ, а были исследованы лишь те параметры, которые оказывают наибольшее влияние на скорость реакции, конверсию мономера, и на другие технологически важные показатели.

В качестве эмульгатора использовали обычно применяемый при получении полифторалкилакрилатов, и для получения сополимеров стирола, эмульгатор С-10 (частично сульфированный ОП-10). Его количество, необходимое для получения стабильного латекса, определенное методом адсорбционного титрования, составило 8 масс.% от массы мономеров

Как видно из графиков, представленных на рисунке 4.9, скорости расходования обоих мономеров соизмеримы, особенно при 50°С. Наблюдается существенное увеличение скорости процесса с ростом температуры. Оптимальной следует считать температуру 70°С, т.к. дальнейшее увеличение ее может привести к образованию сшитого продукта при сополимеризации этих мономеров с МОЛ.

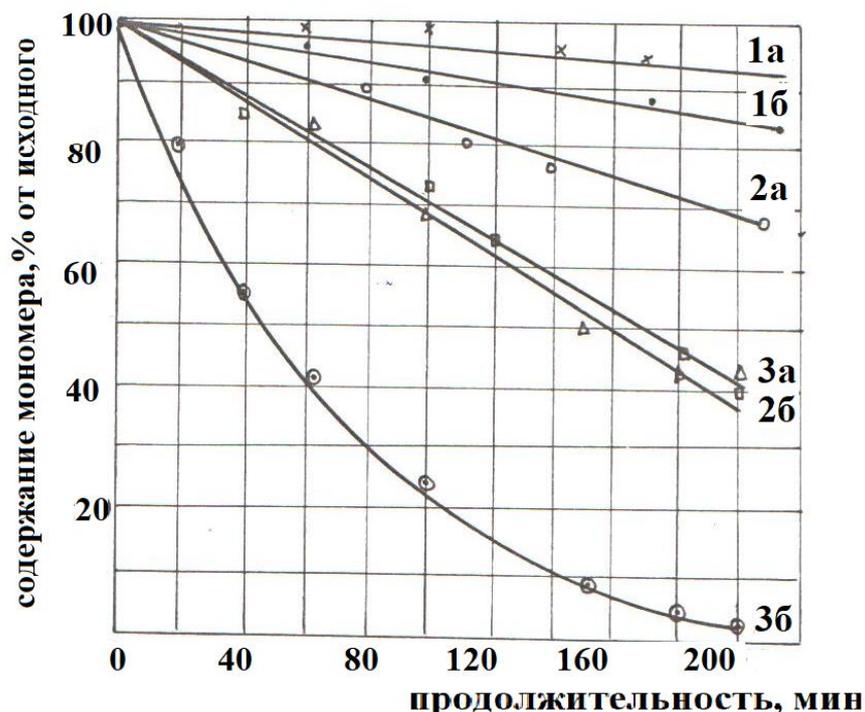


Рисунок 4.9 – Кинетические кривые расходования М-9 (а) и СТ (б) при совместной полимеризации: 1- 50°C, 2 – 60°C, 3- 70°C
[ПАВ] – 5%, [Инициатор] – 1% от массы мономеров

Важной эксплуатационной характеристикой латексов, используемых в промышленности, является устойчивость к низким температурам (морозостойкость). Для этого в состав реакционной среды при получении латекса были введены ацетон и этиленгликоль. Их количество, а также концентрация мономеров были определены при изучении устойчивости полученного латекса к низким температурам.

Как следует из данных, представленных на рисунке 4.10 для получения устойчивого латекса с повышенной морозостойкостью реакционная смесь должна содержать 10 масс.% этиленгликоля, 30 об.% ацетона от массы мономеров, а концентрация мономеров должна быть ~20 масс.%.

На основании проведенных исследований установлены оптимальные условия эмульсионной сополимеризации М-9, СТ и МОЛ и разработан технологический режим получения сополимера М-9, СТ и МОЛ (14:85:1 масс.%), который включает следующие основные стадии:

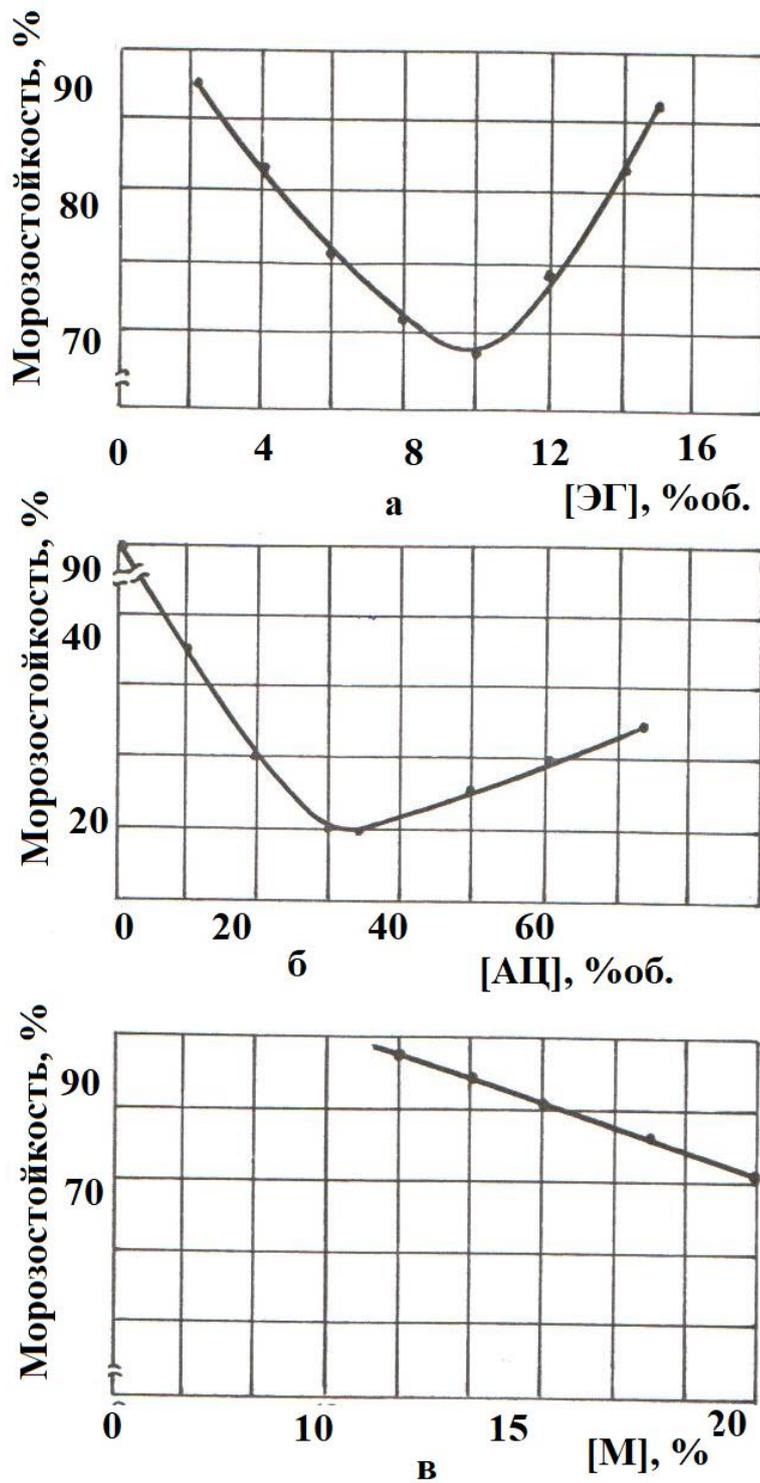


Рисунок 4.10 – Влияние содержания этиленгликоля (а), ацетона (б), и концентрации мономеров (в) на морозостойкость латекса сополимера М-9 – СТ-МОЛ (14,1:85,0:0,9 масс%)

1. Загрузка в реактор, снабженный мешалкой и рубашкой, деионизованной воды, эмульгатора и этиленгликоля;
2. Нагревание реакционной смеси до 70 °С в токе инертного газа;
3. Добавление раствора инициатора;
4. Дробная дозировка раствора мономеров в ацетоне в течение 2-3 часов;
5. Перемешивание реакционной смеси при 70 °С в течение 2-3 часов.

Конверсия мономеров при проведении анализа методом газожидкостной хроматографии составила 100%.

На основании проведенных исследований были разработаны технические условия на латекс сополимера оптимального состава ТУ 6-02-18-10-82 (приложение А), и на опытном заводе ПФГИПХ выпущена опытно-промышленная партия этого продукта.

Свойства полученного латекса приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Свойства латекса

Название латекса	Внешний вид	Размер частиц, нм	Порог разбавления	Агрегативная устойчивость
ЛФМ-2	Однородная жидкость молочного цвета	98 -101	1:500	Устойчив при 80°С в течение 30 дней

Как видно из этих данных, латекс, полученный в опытно-промышленных условиях, является агрегативно и кинетически устойчивой и высокодисперсной системой. Порог разбавления достаточно высок, что позволяет разбавлять латекс в значительных пределах при его использовании в технологическом процессе модификации текстильных материалов.

Для сополимера, выделенного из этого латекса, была изучена устойчивость к действию высоких температур методом дифференциально-термогравиметрического анализа. Установлено, что у этого сополимера существенная потеря массы начинается при 360-395 °С.

Латекс ЛФМ-2 использован для разработки технологического режима модификации волокнистых материалов [221-225] и проверки его в промышленных условиях.

4.3. Другие возможности использования сополимеров фторалкилакрилатов

В последнее время внимание исследователей сосредоточено на разработке и получении гидрофобных материалов нового поколения, свойства которых основаны на эффекте супер-, ультрагидрофобности, т.е. эффекте практически полной несмачиваемости поверхности твердого тела жидкостью, которая обусловлена как химической природой поверхности, так и особенностями рельефа поверхности на микро - и наноуровне, что приводит к снижению площади контакта жидкости с поверхностью данного тела [4]. Для решения этой проблемы успешно используются фторсодержащие полимеры.

Инновационным методом получения материалов с повышенной гидрофобностью является метод электроформования (ЭФВ), привлекающий в последние годы всё большее внимание благодаря простой технологической схеме и возможности эффективного применения получаемых материалов в разных отраслях техники и технологии [226]. Важным преимуществом таких материалов является резкое увеличение удельной поверхности и, благодаря этому, обеспечение более высокой концентрации на поверхности материала функционально активных групп полимера, поэтому метод ЭФВ особенно перспективен для получения материалов на основе таких дорогостоящих продуктов как фторполимеры. Анализ литературных источников показал, что наиболее часто в качестве фторполимеров используются фторированные полиолефины – поливинилиденфторид, фторопласт 42, СКФ-26 и др. В публикациях зарубежных авторов для получения супергидрофобных материалов методом ЭФВ активно используются сополимеры на основе фторалкилакрилатов [27, 228]. В России такие работы ранее не проводились.

Нами исследована возможность получения методом ЭФВ гидрофобных нановолокнистых материалов из сополимеров 1,1,5-тригидроперфторамилакрилата (М-9) и стирола (СТ) различного состава (таблица 4.8) [229-231]. Они были получены методом эмульсионной полимеризации с последующим осаждением. Образец №5, использованный в работе аналогичен по составу 4 образцу, но выделен из латекса ЛФМ-2, полученного в опытно-промышленных условиях.

Таблица 4.8 - Характеристика сополимеров М-9-2:СТ

№ образца	Содержание в сополимере, % (масс.)	Состав сополимера			
		% (масс.)		% (мол.)	
	F	М-9	СТ	М-9	СТ
1	47.8	90	10	77	23
2	39.8	75	25	52	48
3	16.9	32	68	15	85
4	10.6	20	80	8	92
5	10.6	20	80	8	92

Известно, что в процессе ЭФВ важную роль играет структура раствора, определяемая уровнем совместимости системы "полимер-растворитель". Оценка этой характеристики была осуществлена расчетными (по Аскадскому и Смоллу-Ван Кревелену) и экспериментальными методами. Априорная оценка выбора растворителя была осуществлена для систем сополиПФАА-ацетон, сополиПФАА- бензол и сополиПФАА-диметилформамид (ДМФА).

По методу Смолла-Ван Кревелена [232] были рассчитаны параметры растворимости $(\text{кал}/\text{см}^3)^{0.5}$ для сополимера δ_p и растворителей δ_s , соответственно по формулам (4.3) и (4.4):

$$\delta_p = \rho_p \frac{\sum \gamma_i}{M_0} \quad (4.3)$$

$$\delta_s = \left(\frac{\Delta H_v - RT}{V_m} \right)^{0,5} \quad (4.4)$$

где ρ_p – плотность полимера, г/см³; $\sum \gamma_i$ – сумма молярных констант взаимодействия атомных группировок, входящих в состав элементарного звена; M_0 – молярная масса элементарного звена полимерной цепи (г/моль); ΔH_v – скрытая теплота парообразования, кал×моль⁻¹; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; V_m – молярный объём, см³/моль;

и константы уравнения теплоты смешения сополимера и растворителя по формуле (4.5) (таблица 4.9)

$$k^0 = (\delta_s - \delta_p)^2, \text{ (кал/см}^3\text{)} \quad (4.5)$$

Таблица 4.9 – Результаты расчёта параметров растворимости и константы k^0

	Сополимер An-2:CT	ДМФА	Ацетон	Бензол
$\delta_s, \text{ (кал/см}^3\text{)}^{0,5}$	-	11,8	9,42	9,16
$\delta_p, \text{ (кал/см}^3\text{)}^{0,5}$	10,71	-	-	-
$k^0, \text{ кал/см}^3$	-	1,18	1,66	2,4

Поскольку условием растворимости полимера по методу Смолла-Ван Кревелена является неравенство $(\delta_s - \delta_p)^2 \leq 1,2 \text{ кал/см}^3$, а по методу А.Аскадского - неравенство: $\delta - \delta_p < 2 \text{ (кал/см}^3\text{)}^{0,5}$ [232], то растворимость сополимера в рассмотренных растворителях может быть реализована только в ДМФА.

Для систем «сополимеры с различным содержанием стирола-ДМФА» параметры растворимости $(\delta - \delta_p)$ были также рассчитаны по методу А.Аскадского [232] по формуле (4.6) (таблица 4.10):

$$\delta = \frac{\sum \Delta E^*}{(N_A \cdot \sum \Delta V \cdot 10^{-24})^{0,5}}, \text{ (кал/см}^3\text{)}^{0,5} \quad (4.6)$$

где δ - параметр растворимости, $(\text{кал/см}^3\text{)}^{0,5}$; $\sum \Delta E^*$ - энергия когезии жидкости, уменьшенная во столько раз, во сколько ван-дер-ваальсовый объём молекулы меньше молярного объёма; N_A - постоянная Авогадро; $\sum \Delta V$ - ван-дер-ваальсовы объёмы атомов.

Таблица 4.10 – Зависимость параметра растворимости сополимера от его состава

Содержание в сополимере, %		Параметр растворимости сополимера в ДМФА, $\delta - \delta_p, (\text{кал/см}^3)^{0,5}$
Ан-2	СТ	
0	100	0,95
20	80	0,44
32	68	1,09
40	60	1,51
80	20	3,26
100	0	4,1

Растворимость сополимера зависит от содержания стирола в сополимере и повышается с его увеличением. При экспериментальной оценке растворимости было показано, что образцы, содержащие 10 и 25 масс.% стирола, не растворились в ДМФА.

Известно [227], что на процесс электроформования существенно влияют концентрация формовочных растворов и зависящая от нее величина вязкости. Динамическую вязкость растворов сополимеров в ДМФА определяли на ротационном вискозиметре «Rheotest – 2.1» (фирма MLW, Германия). Измерения проводили в ячейке «конус – плоскость» при напряжениях сдвига $\sigma = 0,253 - 7,6$ кПа и скорости сдвига $\gamma = 5,56 - 313$ с⁻¹.

Согласно полученным данным [230], начальная вязкость образцов 3,4,5 составляет соответственно 0,17, 0,75 и 3,7 Па·с. В исследованном интервале скоростей сдвига ($\lg \gamma$ от 2,43-2,65 до 3,39) растворы образцов 3 и 4 проявляют свойства неньютоновских жидкостей, что выражается в снижении вязкости растворов с увеличением градиента скорости сдвига, в то время как промышленный образец, характеризующийся значительно более высокой вязкостью (примерно в 100 раз), при небольших градиентах скорости сдвига

($\lg \gamma < 1,95$) ведет себя как ньютоновская жидкость с постоянной вязкостью, не зависящей от скорости сдвига.

Выявленные различия в вязкости растворов исследованных образцов связаны, вероятно, с разной молекулярной массой. Установлено, что по величине характеристической вязкости $[\eta]$ исследованные полимеры могут быть расположены в ряд: образец 5(0,50) > образец 4 (0,21) > образец 3(0,18).

Важным фактором в процессе ЭФВ является поверхностное натяжение раствора, повышенная величина которого препятствует расщеплению струи и снижает ее устойчивость, а также увеличивает энергозатраты на осуществление процесса [226].

Таблица 4.11 – Поверхностное натяжение формовочных растворов

№№ образцов	Концентрация, %	Поверхностное натяжение, σ , мН/м
3	12	38,2
4	12	37,8
5	12	42,1

Как видно из данных таблицы 4.11 лабораторные образцы (3 и 4) имеют примерно одинаковое значение поверхностного натяжения, более высокое значение поверхностного натяжения промышленного аналога (образец 5) может объясняться использованием при его получении компонентов, повышающих стабильность системы при транспортировке.

Согласно данным исследований поверхностного натяжения и реологических свойств растворов различной концентрации показатели этих свойств 12%-ных растворов отвечают требованиям процесса ЭФВ [226], поэтому формовочные растворы именно этой концентрации были использованы при электроформовании.

Электроформование субмикроволокнистых материалов из растворов сополимеров An-2:СТ в ДМФА проводили на установке «Nanospider» NS LAB 200S*[233]. Условия электроформования: концентрация формовочных

растворов 12%, начальное напряжение 24 кВ, рабочее 35 кВ. Было установлено, что растворы образцов 3 и 4 обладают волокнообразующей способностью, и принятые условия обеспечивают формирование волокнистого материала.

Электроформование и электрораспыление 12%-ного раствора сополимера М-9 и СТ, полученного в промышленных условиях (образец 5), не происходит даже при увеличении рабочего напряжения до 40 кВ. Возможной причиной отсутствия струеобразования является его значительно более высокая вязкость.

С целью определения оптимальных значений этого параметра и оценки уровня концентраций, обеспечивающих возможность проведения процесса формования из раствора образца 5, была определена область концентрации кроссовера, в которой начинает формироваться непрерывная сетка зацеплений, необходимая для стабильного струеобразования при электроформовании волокон, составившая 7 - 8,5 % (рисунок 1).

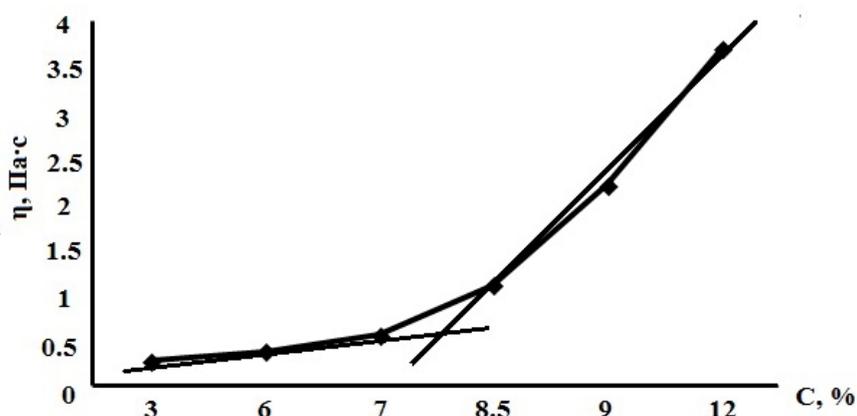


Рисунок 4.11- Зависимость начальной вязкости растворов образца 5 в ДМФА от концентрации

Для характеристики реологических свойств формовочных растворов образца 5 был выбран раствор с минимальной для области кроссовера концентрацией (7%). Измерение динамической вязкости проводили на ротационном вискозиметре "Полимер РПЭ-14" в ячейке "цилиндр-цилиндр" при скоростях сдвига $\dot{\gamma} = 1,384 - 703,3 \text{ с}^{-1}$ (рисунок 4.12).

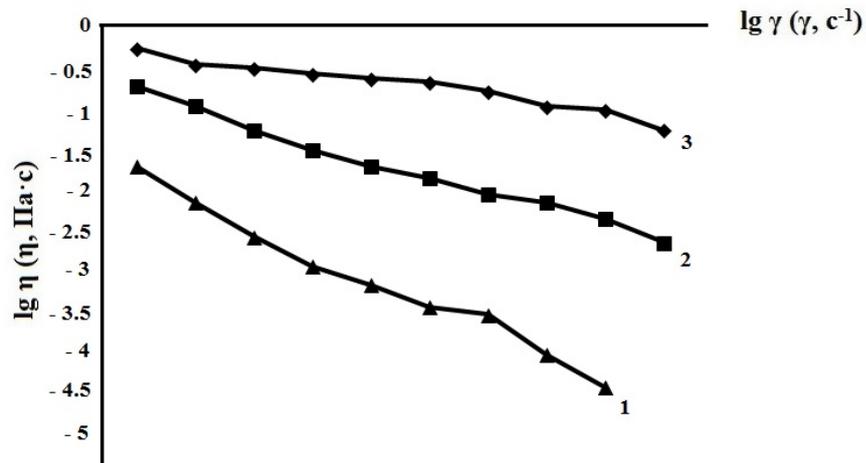


Рисунок 4.12 - Реологические кривые 7 %-ного формовочного раствора образца 5 при разных температурах 317 К (1), 311 К (2), 297 К (3)

Согласно полученным данным, вязкость этого раствора в рассмотренной области градиентов скорости сдвига составляет 0,56 Па·с, т.е. находится на уровне требований к растворам, перерабатываемым методом ЭФВ.

При изучении поверхностного натяжения растворов образца 5 (таблица 4.12) установлено снижение этого показателя при уменьшении концентрации формовочных растворов, и для растворов с концентрацией в области кроссовера поверхностное натяжение оказалось на уровне, аналогичном значению этой характеристики для 12%-ных растворов образцов 3 и 4.

Таблица 4.12 – Поверхностное натяжение растворов образца 5 в ДМФА

Концентрация, %	Поверхностное натяжение, σ , мН/м
12	42,1
9	40,2
8,5	39,8
7	39,2
6	39,0
3	38,1
0,7	36,9

Экспериментальным подтверждением правильности выбора параметров растворов на основании данных о реологических свойствах и величине

поверхностного натяжения являются результаты, полученные при электроформовании растворов образца 5 (таблица 4.13).

Таблица 4.13 – Условия и результаты электроформования растворов образца 5

Концентрация, %	Напряжение, кВ		Общая характеристика процесса электроформования
	начальное	рабочее	
0,7	21,0	28,7	Образование структурированных капель. Распыление тонких струй
3	20,0	24,0	
6	23,1	30,7	
7	22,8	26,9	Раствор обладает волокнообразующей способностью, наблюдается формирование волокнистого материала
8,5	20,3	24,7	
9	22,1	29,0	Распыление формовочного раствора. Формование нестабильно, волокна не образуются.
11	22,3	30,1	

Действительно, как видно из данных таблицы 4.13, стабильное электроформование наблюдается при концентрациях растворов 7 - 8,5 %. При более высоких концентрациях формовочных растворов (> 8,5%) ЭФВ не происходит, наблюдается беспорядочное разбрызгивание капель формовочного раствора. При более низких концентрациях (< 7%) происходит процесс электрораспыления жидкости (рисунок 4а и 4б).

Исследование структуры сформованных покрытий методом атомно-силовой микроскопии, проведенное с использованием атомно-силового микроскопа NTEGRA Prima^{***}) (полуконтактный режим, зондовый датчик CSG01), показало, что в принятых условиях происходит образование нановолокон диаметром от 200 до 500 нм (рисунок 4.13). При этом улучшение качества сформованного нановолокнистого материала достигается при использовании более высокомолекулярного полимера.

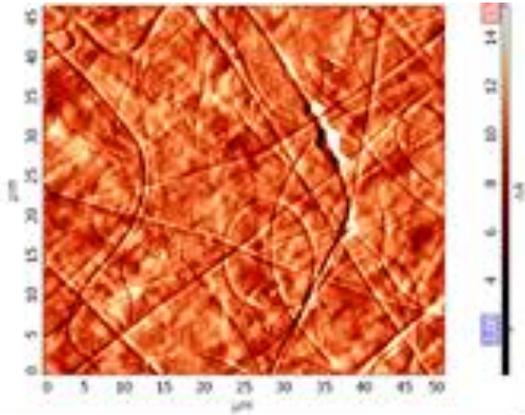


Рисунок 4.13 - Микрофотография (АСМ) сформованных методом электроформования покрытий из 7 % раствора образца 5



Рисунок 4.14 - Капли воды на поверхности нановолокнистого материала

Для полученных нановолокнистых материалов были изучены гидрофобные свойства. В качестве контрольных образцов были использованы пленки, полученные из растворов сополимеров на стеклянной подложке и волокнистом материале (лавсано-вискозной ткани 67:33) из водной дисперсии образца 5 (латекса ЛФМ–2).

Таблица 4.14 – Краевые углы смачивания материалов

Исследуемый материал		Краевой угол смачивания Θ , град.	
		до термофиксации	после термофиксации
Нановолокнистый материал	Образец 3	112±3	98±3
	Образец 4	107±3	95±3
	Образец 5	120±3	110±3
Пленка	Образец 3	73±2	80±4
	Образец 4	72±2	76±4
	Образец 5	75±3	80±3
Ткань, обработанная латексом ЛФМ-2		0	106±7

Как видно из данных таблицы 4.14 и рисунка 4.14, гидрофобность полученных нановолокнистых материалов в 1,5 раза выше гидрофобности

пленки из того же полимера, полученной на стеклянной подложке, что объясняется большей шероховатостью поверхности, состоящей из нановолокон. Достигнутый уровень гидрофобности соответствует характеристикам ультрагидрофобных материалов. Ткань, обработанная латексом, не подвергнутая термофиксации, хорошо смачивается и приобретает высокий уровень гидрофобности только после проведения этого процесса. Согласно современным представлениям в этих условиях происходит направленная ориентация фторалкильных радикалов нормально к поверхности волокна, что обеспечивает резкое снижение его поверхностной энергии.

Следует отметить, что термофиксация, обычно приводящая к повышению уровня гидрофобных свойств, не способствует повышению краевого угла смачивания для нановолокнистых материалов, наоборот, угол снижается на 10 – 15 градусов. Возможной причиной этого явления может быть установленное разрушение наноразмерных структур волокнистого материала при температуре 105–110°C. В отличие от нановолокон порошок сополимера 1,1,5-тригидроперфтораамилакрилата и стирола начинает размягчаться только при температуре 180 °C [230].

Полученные нановолокнистые материалы характеризуются также более высоким уровнем водоотталкивающих и кислотоотталкивающих свойств по сравнению с тканью, обработанной латексом, причем уровень этих свойств для нановолокнистых материалов достигается без дополнительной термофиксации.

Таким образом, электроформование нановолокнистых материалов из растворов фторсодержащих сополимеров [229-231], так и введение их в состав других формовочных растворов [234-235] может быть перспективным методом получения волокнистых материалов с ультрагидрофобными и кислотоотталкивающими свойствами.

ГЛАВА 5. ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЛАТЕКСОВ ПОЛИФТОРАЛКИЛАКРИЛАТОВ ПУТЕМ РЕГУЛИРОВАНИЯ ИХ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Одним из важнейших факторов, оказывающих большое влияние на снижение смачиваемости волокон при модифицировании их водными дисперсиями фторсодержащих полимеров, наряду с химическим строением полимера-модификатора, являются их коллоидно-химические свойства. Эти свойства непосредственно влияют на процесс пленкообразования при коагуляции латексов на твердой поверхности, в частности, на волокне. Особенно большую роль играют размер, заряд и насыщенность адсорбционных слоев частиц латекса, которые определяются количеством и природой стабилизатора дисперсии. Знак и величина заряда частиц латекса при его взаимодействии с заряженной, как правило – отрицательно, поверхностью волокна, в конечном счете, отражаются на уровне свойств модифицированных волокон. Насыщенность адсорбционного слоя влияет на агрегативную устойчивость латекса, и как следствие, на качество полимерного слоя, образующегося при коагуляции латекса на поверхности волокна [80-82] .

5.1. Регулирование величины и знака электрокинетического потенциала частиц латексов полифторалкилакрилатов

Для лучшего взаимодействия частиц латексов с поверхностью волокнистого материала необходимо, чтобы заряд латексных частиц был противоположным знаку заряда волокнистого материала. Поскольку большинство волокон имеют отрицательный заряд, то заряд частиц латекса должен быть положительным. Для этого были получены латексы на основе сополимер М-1 и МОЛ, стабилизированные различными типами ПАВ (6% от массы мономеров), в том числе катионоактивным. В качестве ПАВ были

использованы неионогенный препарат – неонол (НЛ), анионоактивный –С-10 и катионоактивный – катамин (КТ).

Таблица 5.1- Зависимость коллоидно-химических свойств латекса поли М-1 и свойств модифицированных вискозных материалов от природы эмульгатора

ПАВ*	Коллоидно-химические свойства				Му, усл.ед
	ζ -потенциал, мВ	радиус частиц, нм	ККМ, г/10мл латекса	ПБК, моль/л КСІ	
С-10	-28	85	0,18	-	100
НЛ	0	145	0,05	0,84	120
КТ	+48	81	0,12	0,07	130
НЛ+КТ*	+35	77	0,07	0,71	120
КТ+С-10*	+37	160	0,23	-	120
НЛ+С-10*	-8	113	0,12	0,57	110

*50:50

Согласно данным таблицы 5.1, изменяя природу ПАВ при прочих равных условиях, можно регулировать ζ -потенциал от -30 до +48 мВ. Радиус частиц при изменении типа ПАВ также меняется от 80 до 160 нм. Латексы, полученные при одинаковом соотношении мономера и ПАВ (9:1), существенно различаются по степени адсорбционной насыщенности. Наиболее адсорбционно насыщен образец, стабилизированный НЛ или его смесью с КТ. Частицы этих латексов менее склонны к агрегации, о чем говорят данные порога быстрой коагуляции (ПБК) [237].

Решающее влияние величины заряда частиц на смачиваемость волокнистых материалов особенно заметно при переходе к электроположительному заряду, обеспечивающему очевидно уменьшение барьера отталкивания между частицами латекса и волокном.

Однако применение катионоактивных ПАВ для получения латексов ПФАА, приводит к образованию нестабильных дисперсий, что нарушает

стабильность технологического процесса получения, транспортировки и использования латекса из-за образования коагулюма [237].

Для придания латексной частице положительного заряда возможен и другой путь - введение ПАВ в готовый латекс. На примере латекса поли-М-5 (ЛФМ-Н) разработана методика регулирования знака и величины заряда частиц путем введения в полимерную систему катионоактивных ПАВ: цетилтриметиламмонийбромида (ЦТАБ), цетилпиридинийхлорида (ЦПХ) и алкилдиметилбензиламмонийхлорида (катамин АБ) [32].

Определение электрокинетического потенциала (ЭКП) или ζ -потенциала частиц методом макроэлектрофореза (таблица 5.2) показало, что добавление катионоактивных ПАВ (10^{-3} ... 10^{-2} моль/л) позволяет регулировать электрокинетический потенциал (ЭКП) дисперсий в широких пределах, вплоть до перезарядки с электроотрицательного (-37 мВ) на электроположительные значения (+10...+28 мВ). Одновременно происходит насыщение адсорбционного слоя частиц ПАВ вплоть до точки критической концентрации мицеллообразования, о чем свидетельствует снижение поверхностного натяжения дисперсий [32, 236, 237].

Таблица 5.2 – Влияние ПАВ на коллоидно-химические свойства латекса поли-М-5 и маслоотталкивающие модифицированных материалов

Тип добавляемого ПАВ	Концентрация ПАВ в рабочей композиции, моль/л	ЭКП, мВ	σ , мН/м	Свойства модифицированных материалов	
				μ_y , усл.ед.	$\Theta_M, ^\circ$
Без добавки	-	-38	39	85	65
ЦТАБ	10^{-6}	-35	50	80	62
	10^{-5}	-30	47	80	64
	10^{-4}	-25	45	85	66
	10^{-3}	-20	39	95	75
	10^{-2}	+10	36	80	64
ЦПХ	10^{-6}	-23	50	90	70

	10^{-5}	-15	48	85	67
	10^{-4}	-5	47	80	62
	10^{-3}	+15	39	70	55
	10^{-2}	+23	38	60	48
Катамин АБ	10^{-6}	-30	52	95	74
	10^{-5}	-20	51	95	70
	10^{-4}	-15	49	90	65
	10^{-3}	+15	41	80	62
	10^{-2}	+28	37	70	52

Как видно из данных таблицы 5.2, маслоотталкивающие свойства модифицированных материалов в значительной мере зависят от величины ЭКП, меняющейся при добавлении ПАВ. При этом максимальные значения обоих показателей антиадгезионных свойств ($\mu_y = 90-95$ усл.ед, $\Theta_m = 70-75^\circ$) достигаются при заметно отличающихся для разных катионоактивных ПАВ концентрациях (от 10^{-3} для ЦТАБ до $10^{-5} \dots 10^{-6}$ моль/л для катамина АБ и ЦПХ), но примерно в одной области значений ЭКП ($-20 \dots -30$ мВ), независимо от типа ПАВ. По-видимому, при таком заряде частиц устанавливается равновесие между процессом взаимодействия частиц между собой и с волокном, что создает наиболее благоприятные условия для образования равномерной пленки и ориентации перфторалкильных радикалов на поверхности волокна.

Для регулирования величины электроотрицательного заряда частиц дисперсной фазы в состав модифицирующей композиции на основе латексов вводили электролиты – NH_4Cl , MgCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и др. Как видно из данных, представленных в таблице 5.3, при введении электролитов ζ -потенциал частиц латекса снижается примерно в 2 раза. Этот факт объясняется уменьшением эффективной степени ионизации ПАВ на поверхности частицы и возрастанием доли противоионов, связанных с поверхностью мицелл [237].

Уровень маслоотталкивающих свойств модифицированных волокнистых материалов в наибольшей степени повышается при введении сульфата алюминия, что несомненно связано с улучшением условий осаждения полимера на волокне.

Таблица 5.3 – Зависимость маслоотталкивающих свойств модифицированных материалов от заряда частиц латекса поли-М-1

Электролит	ζ-потенциал, мВ	Маслоотталкивающие свойства материалов, усл. ед.	
		вискозных	полиэфирных
-	-28	75/80	0/0
$(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_3$	-11	80/85	0/0
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	-13	85/95	0/3,0
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$	-12	85-90/95	3,0/3,5

Согласно данным таблица 5.4 эффективность фторсодержащего латекса на основе поли-М-5 для модифицирования вязкого материала также повышается при добавлении к нему $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Таблица 5.4 – Влияние электролита на свойства вязких материалов, модифицированных латексом поли-М-5

Содержание полимера на волокне, %	Антиадгезионные свойства без электролита / с электролитом	
	M_y , усл. ед.	B_o , баллы
0,25	75/80	0/0
0,50	80/85	0/0
1,00	85/95	0/3,0
1,50	85-90/95	3,0/3,5

Как и в предыдущем случае происходит снижение ЭКП латексных частиц при введении сульфата алюминия ~ в 2 раза с -38 мВ до -20 мВ, что способствует уменьшению или полному исчезновению защитного барьера,

который препятствует процессу гетерокоагуляции при контакте латексных частиц с поверхностью волокна (рисунок 5.1б). При этом между частицами латекса в присутствии электролита преобладает значительный барьер отталкивания ($V = 7,73$ кТ или $3,20 \cdot 10^{13}$, эрг), что свидетельствует об устойчивости данной системы (рисунок 5.1а).

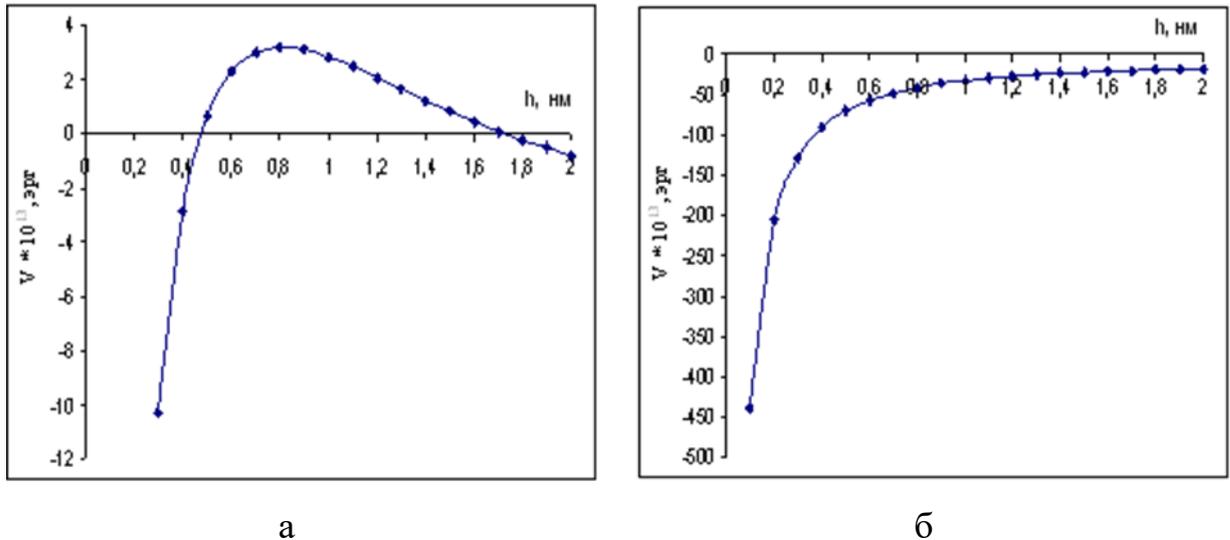


Рисунок 5.1 – Потенциальная энергия взаимодействия латексных частиц между собой (а) и с вязким волокном (б) в присутствии электролита

Таким образом, выявлена область заряженности дисперсных частиц латексов полифторалкилакрилатов, при которой создаются наиболее благоприятные условия для образования равномерного полимерного слоя на волокне и для ориентации перфторалкильных радикалов на поверхности субстрата и наблюдается наиболее высокая эффективность снижения смачиваемости волокнистого материала [237-240].

Если заряд частиц и их адсорбционную насыщенность можно изменять путем введения в готовые формы латексов соответствующей добавки, то регулирование размера частиц в широких пределах возможно лишь при получении латекса в процессе эмульсионной полимеризации фторалкилакрилата путем изменения количества ПАВ в системе.

5.2. Регулирование размеров частиц полимерных дисперсий полифторалкилакрилатов при эмульсионной полимеризации

Основным инструментом регулирования коллоидно-химических свойств дисперсий является изменение количества ПАВ в системе. От типа и количества присутствующего в них ПАВ зависит также и агрегативная устойчивость дисперсных систем. При увеличении содержания эмульгатора обычно сокращается время эмульсионной полимеризации и возрастает стабильность дисперсий и снижается их размер.

С целью оценки влияния ПАВ на свойства латексов полифторалкилакрилатов и эффективность их модифицирующего действия были изучены закономерности получения дисперсий с различным содержанием ПАВ в системе. В качестве исходных мономеров использовали (М-1) и (М-5).

Синтез дисперсий полифторалкилакрилатных полимеров осуществляли эмульсионной полимеризацией соответствующих мономеров в присутствии пероксодисульфата калия при температуре $78 \pm 2^\circ\text{C}$. Поскольку стабильные эмульсии образовывались лишь в присутствии ПАВ С-10, этот эмульгатор был использован при дальнейших исследованиях. Содержание С-10 в эмульсии изменяли в интервале от 2 до 20% от массы мономера.

Известно, что путем регулирования количества эмульгатора возможно изменение строения мицелл ПАВ [241].

Для установления формы мицелл С-10 в области концентраций, используемых при проведении эмульсионной полимеризации, была определена критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Известно, что растворы ПАВ имеют две ККМ: ККМ_1 и ККМ_2 , причем при переходе из ККМ_1 в ККМ_2 мицеллы ПАВ из сферической превращаются в цилиндрическую.

ККМ₁ эмульгатора С-10 определяли по зависимости поверхностного натяжения, а ККМ₂ – по зависимости вязкости от концентрации ПАВ в водном растворе.

Согласно полученным данным, для эмульгатора С-10 ККМ₁ лежит в области $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а ККМ₂ составляет $6 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Увеличение содержания С-10 в эмульсии мономера с 2 до 20% от массы мономера соответствует изменению мольной концентрации от $5,3 \cdot 10^{-3}$ до $5,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Таким образом, область эмульсионной полимеризации М-1 и М-2 лежит за пределами ККМ₁, приближаясь к ККМ₂ эмульгатора С-10. Реакция полимеризации, вероятно, протекала в мицеллах ПАВ, имеющих форму, близкую к цилиндрической [32].

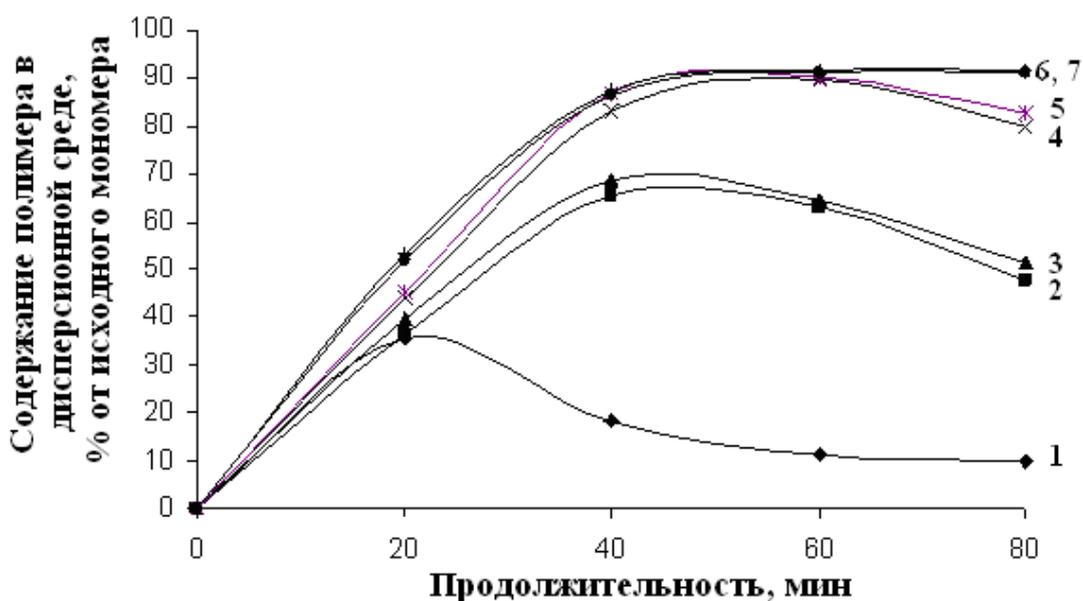
Таблица 5.5 – Влияние количества ПАВ С-10 в эмульсии на начальную скорость полимеризации и конверсию мономера

Мономер	Содержание С-10, % от массы мономера	Начальная $V_{\text{полим}} \cdot 10^4$, моль/(л·с)	Конверсия мономера, %
М-5	2	1,27	35,7
	6	1,28	36,0
	8	1,29	36,3
	10	1,40	39,6
	11	1,55	43,8
	12	1,55	43,8
	13	1,60	45,2
	14	1,70	47,8
	15	1,84	52,0
	16	1,85	52,1
	18	1,85	52,2
М-1	20	1,89	53,2
	2	1,19	28,8
	6	1,49	36,0
	8	1,52	36,8
	10	1,57	38,0
	12	1,61	39,0
	14	1,65	39,9
	16	1,73	41,9
	18	1,82	44,1
20	1,97	47,8	

Согласно данным таблицы 5.5, начальная стадия полимеризации как М-5, так М-1 протекает при достаточно высоких скоростях процесса. Видно, что изменение условий полимеризации, т.е. применение большого количества ПАВ в системе, приводит к повышению скорости процесса.

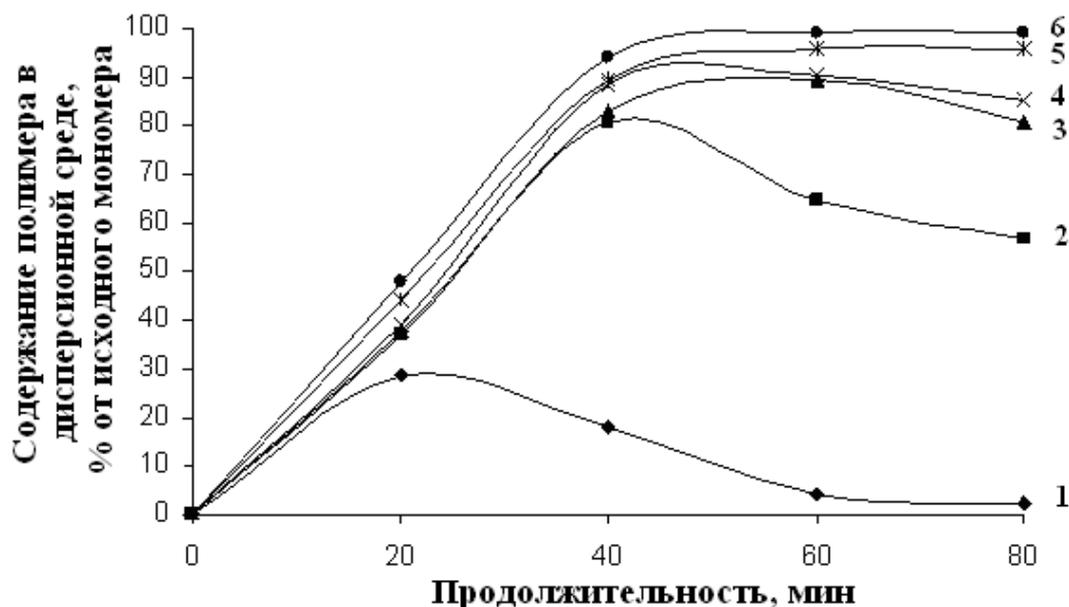
На основе полученных данных установлено, что скорость полимеризации и порядок реакции по эмульгатору для обеих полимерных систем примерно одинаковы: порядок по эмульгатору для поли-М-1 равен 0,2049, для поли-М-5 – 0,193.

При повышении содержания ПАВ до 14-16% и продолжительности полимеризации до 60 минут образуются агрегативно устойчивые дисперсии и при этом не наблюдается образование коагулюма. Явление полного отсутствия коагулюма при синтезе полимеров при 100%-ной конверсии мономеров наблюдается впервые. Дальнейшее увеличение продолжительности приводило к существенному уменьшению концентрации полимера, находившегося в виде дисперсной фазы (рисунки 5.2 и 5.3), очевидно вследствие флокуляции частиц при продолжительном механическом воздействии и последующей их коагуляции [242].



Концентрация С-10, % от массы мономера: 1 – 2; 2 – 8; 3 – 10; 4 – 11; 5 – 13; 6 – 15; 7 - 20

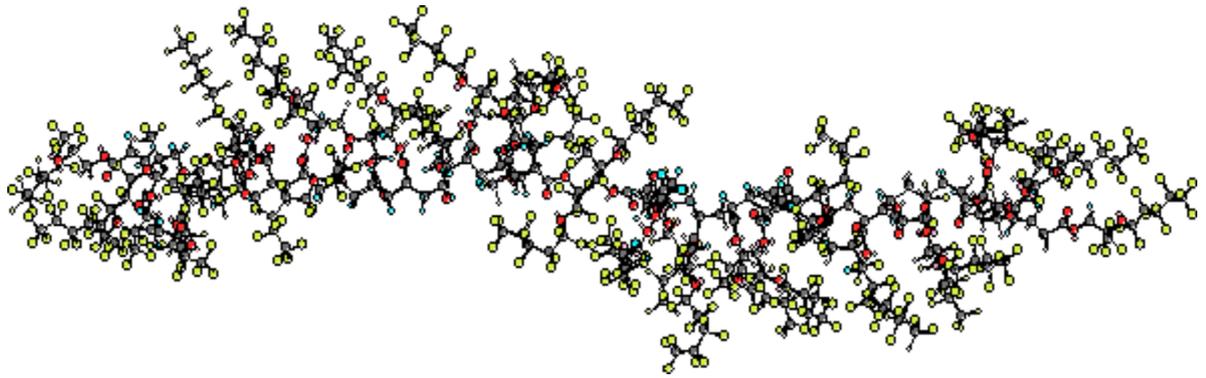
Рисунок 5.2 – Зависимость содержания полимера в дисперсионной среде от содержания эмульгатора при эмульсионной полимеризации М-5



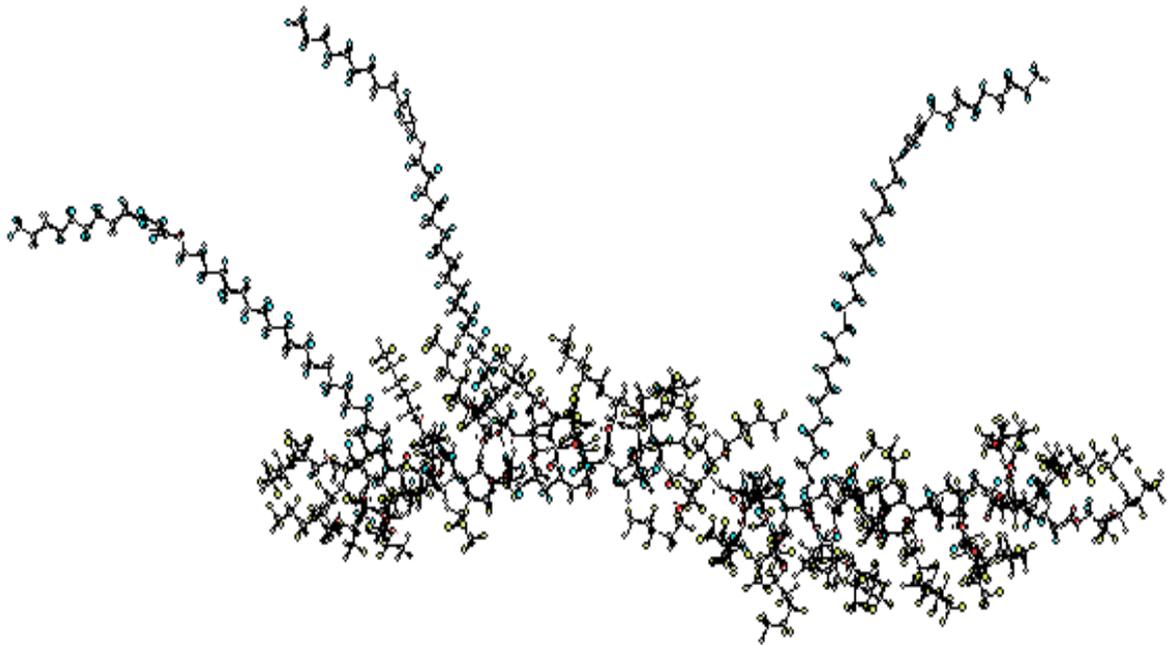
Концентрация С-10, % от массы мономера: 1 – 2; 2 – 8; 3 – 10; 4 – 12; 5 – 18; 6 – 20
 Рисунок 5.3 – Зависимость содержания полимера в дисперсионной среде от содержания эмульгатора при эмульсионной полимеризации М-1

С целью оценки изменений, происходящих в системе при введении ПАВ, с использованием программы CS Chem3D Pro были построены компьютерные модели фрагментов макромолекулы поли-М-5 в отсутствие и в присутствии эмульгатора С-10 с концентрацией $3,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л (рисунок 5.4). При введении такого количества ПАВ в процессе эмульсионной полимеризации на 30 элементарных звеньев полимера приходится 3 молекулы С-10 [32].

Компьютерное моделирование показало, что изолированная макромолекула, обладающая минимальной энергией, имеет конформацию, приближающуюся к неупорядоченной спирали (рисунок 5.5, а). В присутствии ПАВ при этом не происходит существенных конформационных изменений.



а



б

Рисунок 5.4 – Модели фрагментов макромолекулы поли-М-5 в отсутствие (а) и в присутствии эмульгатора С-10 (б)

Ориентация молекул ПАВ в системе «полимер-эмульгатор» относительно полимерной цепи (рисунок 5.5, б), очевидно, обеспечивает более выгодное расположение фторалкильных радикалов для реализации антиадгезионных свойств модифицированных волокнистых материалов.

Изменение концентрации ПАВ в дисперсной системе влияет на ее коллоидно-химические свойства (таблица 5.6).

Таблица 5.6 – Коллоидно-химические свойства латексов полифторалкилакрилатов с различной концентрацией ПАВ

Полимер	Конц. С-10 · 10 ² , моль/л	Сухой остаток, %	Коллоидно-химические свойства	
			r, нм	Коэф. проп. (при λ=590 нм), %
Поли-М-5	0,53	7,4	144	87
	1,6	13,5	115	90
	2,1	14,4	91	94
	2,7	15,4	81	94,5
	2,9	20,3	70	94,5
	3,2	20,5	66	94,5
	3,5	20,8	< 44	95
	3,7	21,0	< 44	96
	4,0	21,4	< 44	96,5
	4,3	21,6	< 44	97
	4,8	22,1	< 44	97
Поли-М-1	5,3	22,4	< 44	100
	0,53	6,0	> 176	-
	1,6	11,1	> 176	56,5
	2,1	17,7	> 176	60,5
	2,7	20,0	94	80
	3,2	20,6	< 44	94
	3,7	21,6	< 44	97,5
	4,3	22,3	< 44	98
	4,8	23,0	< 44	99
5,3	24,2	< 44	99	

Видно, что наибольшее влияние увеличение концентрации ПАВ оказывает на радиус частиц дисперсной фазы, который закономерно уменьшается, достигая уровня < 44 нм при концентрации С-10 ≥ (3,2 – 3,5)·10⁻² моль/л.

Использованная методика определения размера латексных частиц оптическим методом не позволяет определить их радиус при величине менее 44 нм. Однако при повышении концентрации ПАВ в системе от $3,2 \cdot 10^{-2}$ до $5,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л продолжает возрастать коэффициент пропускания света, что указывает на дальнейшее уменьшение размера частиц. Кроме того, расчет радиуса латексных частиц, проведенный по данным адсорбционного титрования и определения ККМ, показал (рисунок 5.5), что при увеличении концентрации ПАВ в системе происходит монотонное уменьшение размера частиц дисперсной фазы от 98 до 35 нм, в том числе и в области концентраций С-10, превышающих $3,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Таким образом, при получении латексов поли-М-5 и поли-М-1 условиях высокого содержания ПАВ происходит образование нанодисперсий [32].

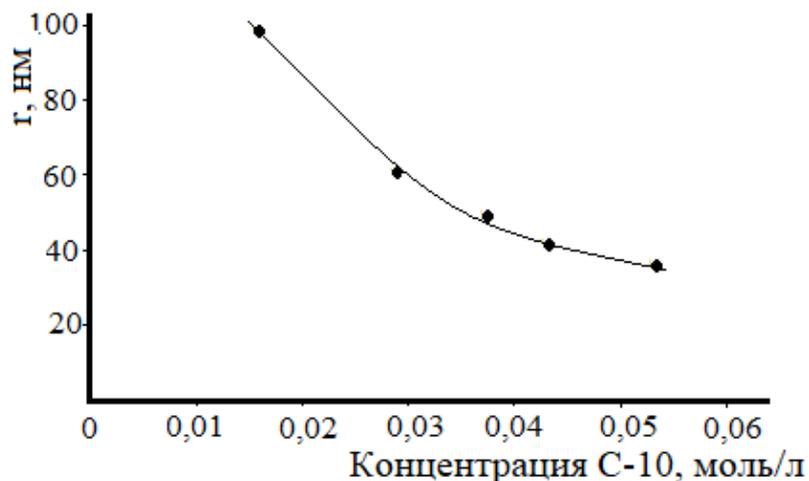


Рисунок 5.5 – Зависимость радиуса частиц латекса поли-М-5 от концентрации С-10

С целью определения эффективности использования полученных дисперсных систем для снижения смачиваемости волокнистых материалов проводили обработку вязкозных волокон указанными дисперсиями по стандартной схеме. Показано (таблица 5.7), что с увеличением концентрации С-10 до $3,2 \cdot 10^{-2}$ – $3,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л в латексах полифторалкилакрилатов мас-

лоотталкивающие свойства закономерно возрастают. Это может быть связано с образованием равномерного слоя на поверхности волокнистых материалов благодаря сохранению размеров наночастиц латексов в условиях обработки [32].

Таблица 5.7 – Масло-, водоотталкивающие свойства модифицированных вискозных волокон* (до / после промывки водой)

Концентрация С-10 в латексе · 10 ² , моль/л	Полимер			
	М-9		М-1	
	Му, усл.ед.	Во, баллы	Му, усл.ед.	Во, баллы
1,6	80/85	0/0	0/80	0/1,0
2,1	85/90	0/4,0-4,5	100/105	0/2,0
2,7	85/90	0/4,0-4,5	100/110	3,0/4,0
2,9	95/100	0/4,5	110/115	4,0/5,0
3,2	100/105	0/5,0	120/120-130	5,0/6,0
3,5	100-105/110	0/5,0	120/120-130	4,5/5,5
3,7	95/100	0/5,0	120/120-130	4,0/5,5
4,0	95/100	0/5,0	120/120-130	3,5/5,0
4,3	95/100	0/4,5	120/120-130	3,5/4,5
4,8	95/100	0/4,0	120/120-130	1,0/2,0
5,3	95/100	0/4,0	120/120-130	0/1,0

* содержание полимера на волокне – 1,0%

Исследование процесса пленкообразования на поверхности целлюлозных материалов проводили методом электронной микроскопии¹.

Как видно из представленных микрофотографий, наиболее гомогенная пленка, повторяющая рельеф поверхности вискозного волокна, образуется при модифицировании латексом поли-М-5, содержащим частицы нанометрового диапазона (рисунок 5.6 б). При использовании латекса с меньшей концентрацией ПАВ, и содержащего более крупные частицы, равномерность пленки существенно ниже (рисунок 5.6 а).

¹ Электронные микрофотографии были получены ст. науч. сотр. химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова к. х. н. Л. М. Ярошевой, которой автор выражает благодарность

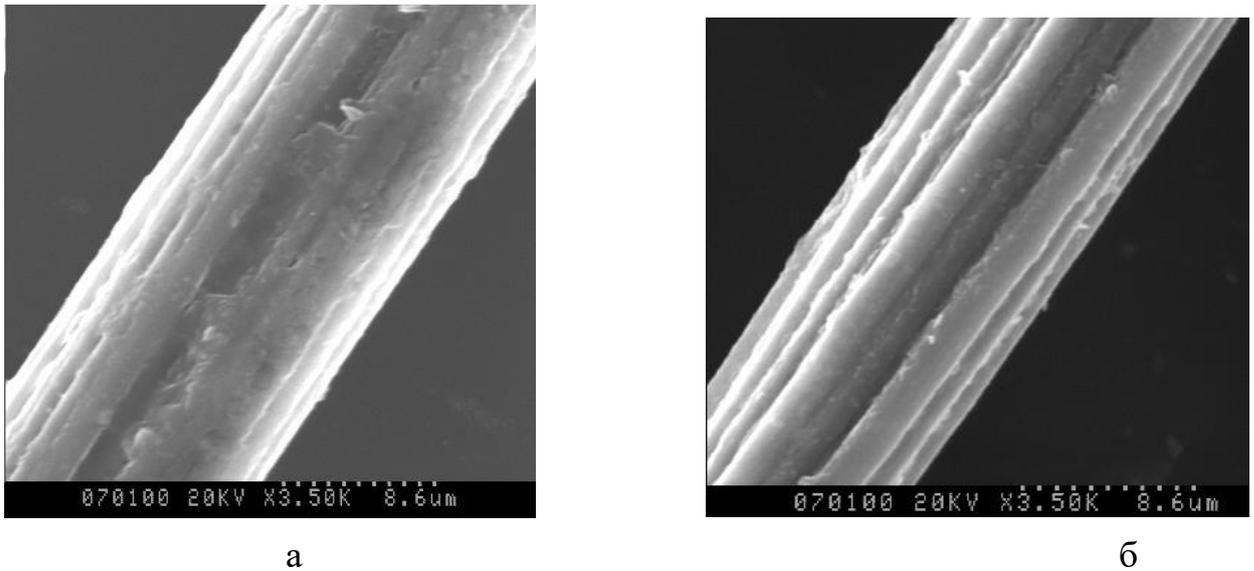


Рисунок 5.6 – Микрофотографии поверхности вискозного волокна, модифицированного латексами поли-М-5 с размером частиц 115 нм (а) и ~ 40 нм (б) моль/л

Некоторое снижение антиадгезионных свойств при дальнейшем повышении ПАВ в латексе поли-М-5 может объясняться неполным растворением С-10 в полимере и наличием его избытка на поверхности полимерной пленки. Материалы, обработанные латексом поли-М-1 с концентрацией С-10 в дисперсной системе $3,2 \cdot 10^{-2}$ – $3,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л, характеризуются сравнительно высоким уровнем водоотталкивающих свойств. В то же время эти свойства почти полностью отсутствуют у волокнистых материалов, модифицированных латексом поли-М-5, что связано, очевидно, с возможностью растворения избыточного количества ПАВ в воде, снижением ее поверхностного натяжения и увеличением смачивающих свойств. После промывки дистиллированной водой, т.е. после удаления избытка ПАВ, уровень антиадгезионных свойств модифицированных волокнистых материалов повышается.

Таким образом, при использовании латексов полифторалкилакрилатов, полученных при высоком содержании эмульгатора (14-20% от массы мономера) и содержащих частицы нанометрового диапазона [233-235], для модифицирования вискозных материалов, антиадгезионные свойства

материалов находятся на уровне, превосходящем эти показатели для материалов, модифицированных латексом с 8% ПАВ. Однако использование повышенных количеств ПАВ в составе модификатора повышает риск экологической опасности технологического процесса, из-за возможности попадания бионеразлагаемых ПАВ в сточные воды.

5.3. Получение нанодисперсных латексов полифторалкилакрилатов

Наличие наноразмерных частиц в составе дисперсий ПФАА резко повышает эффективность их использования для придания антиадгезионных свойств волокнистому материалу благодаря увеличению равномерности распределения модифицирующего слоя и доли модифицированной поверхности [80]. Кроме того, 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.

Уменьшение размеров частиц латексов можно достичь, используя физические и химические методы, в частности, различные приемы диспергирования готовых латексов или управляя этим процессом на стадии их получения.

5.3.1 Диспергирование готовых латексов полифторалкилакрилатов

Для получения нанодисперсных частиц использовали ряд методов диспергирования готовых латексов [185]:

- 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 [113].

При изучении влияния механического диспергирования на размер частиц готовых латексов в качестве объекта исследования были использованы более доступный и близкий по своей природе к латексу поли-М-5 и латекс поли-М-9.

Для получения на основе этого латекса дисперсии с наноразмерами частиц был использован гомогенизатор HOMOGENIZATOR MPW-324 с числом оборотов мешалки 7500 об/мин. Размер частиц латексов, полученных через 30 минут перемешивания, определенный оптическим методом [181], резко уменьшался (< 44 нм). Однако даже в присутствии дополнительного количества ПАВ при отстаивании наблюдалось расслаивание системы и образование значительного количества коагулюма. Таким образом, с технологической точки зрения использование этого способа снижения размера частиц латексов малоперспективно 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 [146].

Исследование влияния УЗ на размер частиц готовых латексов было проведено с использованием установки УЗУ-0,25 мощностью 0,27 кВт и рабочей частотой 18,5 кГц. УЗ обработке водных дисперсий ПФАА (латексов поли-М-9 и латекс поли-М-5) подвергали разбавленные 1%-ые латексы, поскольку такая концентрация является рабочей при модифицировании волокнистых материалов.

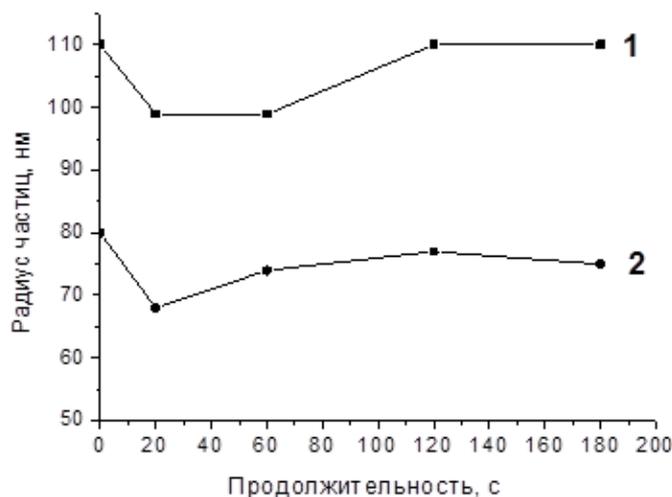


Рисунок 5.7 – Влияние продолжительности УЗ воздействия на размер частиц латексов поли-М-9 (1) и поли-М-5 (2)

Согласно данным, приведенным на рисунке 5.7, размер частиц исходных латексов уже после 20 секунд УЗ воздействия уменьшился на 10 и 15% соответственно, однако продолжение обработки способствует их росту. Следовательно, воздействие УЗ на фторполимерные латексы приводит как к дроблению частиц, так и к их агрегации.

Достигнутые минимальные значения размеров частиц латексов поли-М-9 и поли-М-5 (99 и 68 нм соответственно) остаются неизменными при хранении их в течение 120 часов.

При модифицировании вязкозных нитей латексами, подвергнутыми УЗ обработке, краевой угол смачивания водой и вазелиновым маслом повышается всего на 5-7° (таблица 5.8).

Таблица 5.8 – Антиадгезионные свойства вязкозных волокнистых материалов, модифицированных латексами ПФАА

Время УЗ обработки, с	Поли-М-9		Поли-М-5			
	На нити		На нити		На ткани	
	$\Theta_{В, \circ}$	$\Theta_{М, \circ}$	$\Theta_{В, \circ}$	$\Theta_{М, \circ}$	B_o	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	-	-

Более заметное увеличение гидрофобных свойств наблюдается при модифицировании озвученным латексом поли-М-5 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 всё же недостаточно, что, возможно, связано с незначительным (10-15%) снижением размеров частиц латексов.

5.3.2 Получение нанодисперсий полифторалкилакрилатов методом миниэмульсионной полимеризации

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 [137].

Для получения латексов поли-М-5 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[236-239].

В качестве стабилизатора эмульсии мономера и полимерной суспензии был использован анионноактивный ПАВ С-10 (8% от массы мономера). Для сравнения были исследованы процессы получения латексов поли-М-5 в присутствии 8 и 18% ПАВ по обычной технологии (без интенсивного эмульгирования мономера).

При воздействии УЗ на эмульсию мономера наблюдается переход системы с четкой границей раздела фаз мономер–водный раствор ПАВ в более однородную систему, что говорит о высоком эмульгирующем действии УЗ.

Для изучения кинетики образования полимерной дисперсной фазы использовали весовой метод, основанный на определении сухого остатка образующейся полимерной дисперсии [185].

Данные, представленные в таблице 5.9, показывают, что в отсутствие дополнительного диспергирования эмульсии мономера при уменьшении

Таблица 5.9 – Влияние условий получения латексов поли-М-5 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·с
	ПАВ, % от массы мономера	Диспергирование				
		Механическое перемешивание	УЗ**			
Л-1	18	-	-	22,9	1,2	1,30
Л-2	8	-	-	7,6	67,0	0,50
Л-3	8	+	-	9,4	14,0	0,90
Л-4	8	-	+	13	4,6	0,83

*продолжительность 3 часа, температура $75 \pm 2^\circ\text{C}$.

** - продолжительность УЗ эмульгирования 60 с.

содержания ПАВ С-10 в системе с 18 до 8% скорость полимеризации снижается приблизительно в 2,5 раза, при этом происходит образование значительного количества (67%) коагулюма. Факт дестабилизации системы при понижении количества ПАВ подтверждается данными об основных коллоидно-химических свойствах полученных латексов (таблица 5.10).

Достоверные результаты определения размеров частиц латексов были получены при использовании двух методов оптического и динамического светорассеяния (DLS) и приборов UNICO 1201 (UNITED PRODUCTS & INSTRUMENTS, США) и Zetasizer Nano (Malvern, Англия). Оба метода позволяют получить воспроизводимые и хорошо совпадающие результаты.

Уменьшение содержания С-10 с 18 до 8% от массы мономера приводит к заметному увеличению размера частиц латекса поли-М-5. Механическое диспергирование оказалось недостаточно эффективным способом предварительного эмульгирования коллоидных систем, результатом чего стало образование при эмульсионной полимеризации достаточно крупных по размеру частиц (Л-3). Использование УЗ на стадии эмульгирования мономера позволяет получить латекс (Л-4) с размером частиц нанометрового диапазона.

Таблица 5.10 – Коллоидно-химические свойства латексов поли-М-5, полученных в различных условиях

Условное обозначение	Концентрация ПАВ С-10		Радиус частиц, нм	ζ- потенциал, мВ	Поверхностное натяжение, мН/м	ПБК по ВаСl ₂ , моль/л
	% от массы мономера	·10 ² моль/л				
Л-1	18	4,8	<44	-38	26	0,80
Л-2	8	2,1	81	-55	39	0,20
Л-3*	8	2,1	137	-53	38	0,10
Л-4	8	2,1	49**	-21	32	0,10

* получен механическим диспергированием; **- данные DLS

При снижении размеров частиц латексов наблюдается уменьшение величины ζ- 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.

Результаты оценки эффективности использования латексов поли-М-5, полученных методами обычной эмульсионной и миниэмульсионной полимеризации, для придания антиадгезионных свойств вискозной ткани показали (таблица 5.11), что латекс, синтезированный при УЗ воздействии и характеризующийся малым размером частиц, является значительно более эффективным модификатором свойств поверхности вискозного волокнистого материала. Промывка модифицированных волокнистых материалов дистиллированной водой при 60°С в течение 20-30 мин во всех случаях приводит к повышению уровня антиадгезионных свойств, т. к. 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 [185].

Таблица 5.11 – Масло-, водоотталкивающие свойства вязкой ткани, модифицированной латексами, полученными в различных условиях

Условное обозначение	Условия проведения эмульсионной полимеризации			Масло-, водоотталкивающие свойства (до/после промывки водой)			
	ПАВ, % от массы мономера	Диспергирование		В _о , балл	М _у , у.е.	Θ _в , °	Θ _м , °
		Механическое перемешивание	УЗ*				
Л-1	18	-	-	0/4	95/100	80/125	85/115
Л-2	8	-	-	0/3	90/100	85/100	90/100
Л-3	8	+	-	0/3	90/90	80/97	89/95
Л-4	8	-	+	1/3	95/100	90/120	97/102

*- продолжительность УЗ эмульгирования 60 с

Таким образом, использование УЗ диспергирования эмульсии мономера в отличие от интенсивного механического перемешивания позволяет получить латекс с меньшим размером (радиусом) частиц (до 49 нм). Очевидно, воздействие УЗ на эмульсию мономера перед синтезом приводит к уменьшению размеров микрокапель, являющихся предшественниками ПМЧ, в которых далее протекает процесс полимеризации [236].

Известно, однако, что длительная УЗ обработка может приводить к агрегированию частиц и образованию грубодисперсных суспензий [146]. Поэтому важно изучение закономерностей получения латексов поли-М-5 при различной продолжительности УЗ воздействия.

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 поли-М-5.

Кинетику образования полимерной дисперсной фазы поли-М-5 оценивали весовым методом, а начальную скорость полимеризации рассчитывали по содержанию остаточного мономера, определяемому методом газо-жидкостной хроматографии. Из представленных на рисунках 5.8, 5.9

данных видно, что УЗ влияет как на достигаемый уровень конверсии мономера, так и на скорость реакции [185, 238].

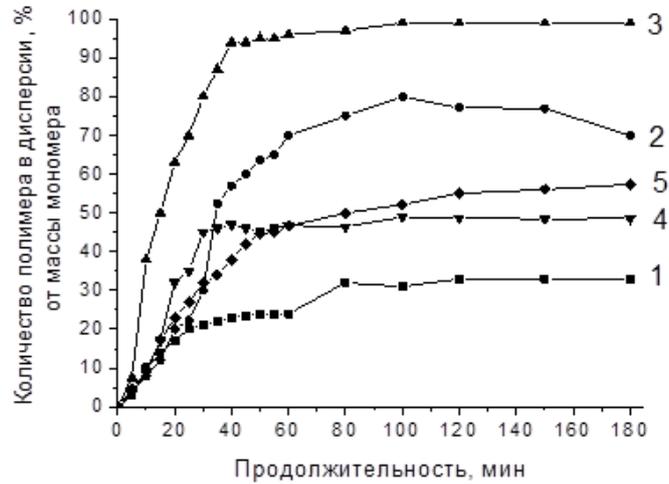


Рисунок 5.8 – Кинетика образования полимерной дисперсионной фазы латекса ЛФМ-Н при различной продолжительности УЗ воздействия на эмульсию мономера перед синтезом (1 – 0 с; 2 – 60 с; 3 – 120 с; 4 – 240 с; 5 – 480 с)

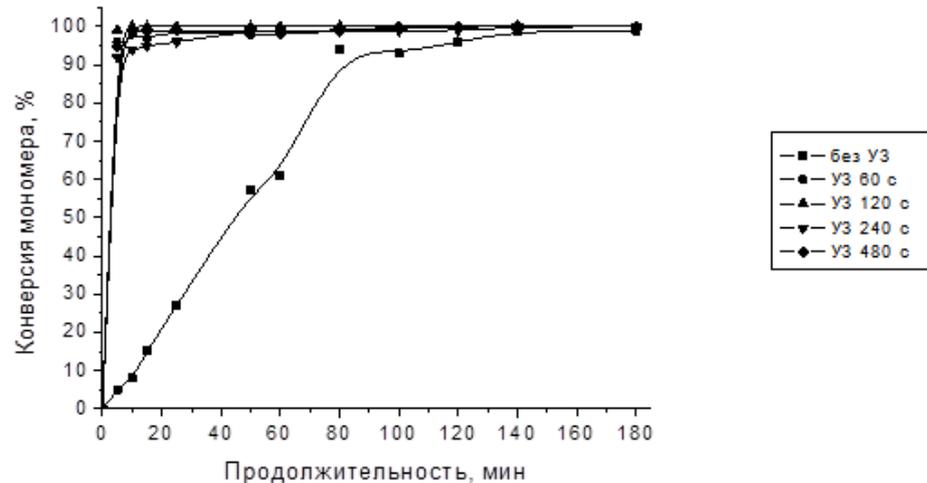


Рисунок 5.9 – Кинетика эмульсионной полимеризации М-5 при различной продолжительности УЗ воздействия на эмульсию мономера перед синтезом

Начальная скорость полимеризации фторсодержащего мономера при использовании УЗ в течение 120 с повышается в 7 раз (таблица 5.12). При этом дисперсия поли-М-5, полученная в обычных условиях без УЗ воздействия,

обладает низкой стабильностью, следствием чего является образование коагулюма в количестве ~ 70% от массы мономера.

Таблица 5.12 – Влияние продолжительности УЗ воздействия на кинетику эмульсионной полимеризации М-5

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

Было найдено, что порядок реакции полимеризации М-5 по эмульгатору С-10 равен 1,541, что также ~ в 7 раз выше порядка реакции для того же мономера без УЗ воздействия (0,2049). Установленное отличие связано с тем, что на стадии приготовления эмульсии мономера использовалось УЗ.

Основными факторами, определяющими скорость эмульсионной полимеризации и молекулярно-массовые характеристики образующегося полимера, является число ПМЧ и их распределение по размерам.

Размеры капель эмульсий мономера, определенные с помощью стереоскопического микроскопа МБС-10, приведены на рисунке 5.10, а изображения капель эмульсионной системы, полученные с помощью биологического цифрового микроскопа MOTIC серии DMBA 310 (MOTIC INCORPORATION LTD, США) – на рисунке 5.11.

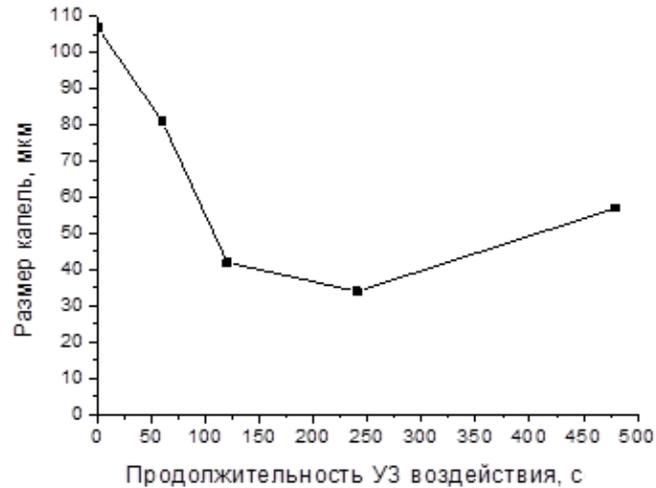


Рисунок 5.10 – Зависимость размеров капель эмульсии мономера от времени воздействия УЗ

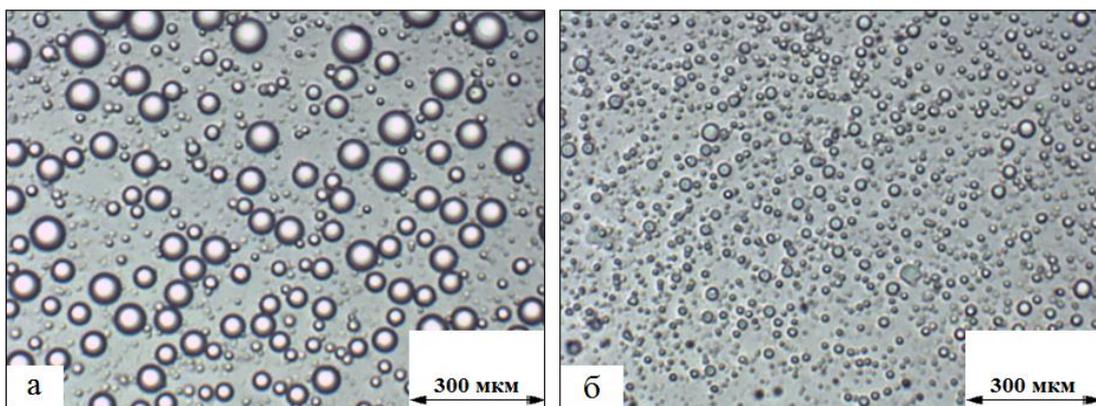


Рисунок 5.11 – Микрофотографии капель эмульсии мономера до (а) и после (б) УЗ воздействия

Представленные результаты указывают на протекание при УЗ воздействии диспергирования капель эмульсии мономера, особенно интенсивное при продолжительности 120 и 240 с. Очевидно, этим объясняется повышение скорости полимеризации и выхода полимера, наблюдаемое при миниэмульсионной полимеризации.

Наибольшая прозрачность латекса, полученного при УЗ обработке эмульсии мономера перед синтезом в течение 120 с (рисунок 5.13), также свидетельствует о минимальном размере его частиц [185].

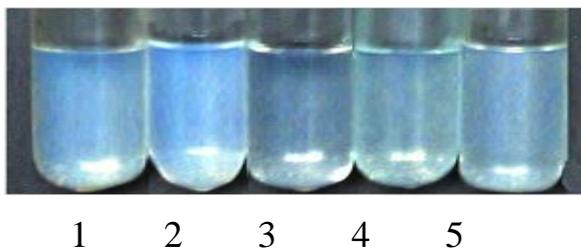


Рисунок 5.12 – Латексы, полученные при различном времени УЗ воздействия на эмульсию мономера (1 – 0 с; 2 – 60 с; 3 – 120 с; 4 – 240 с; 5 – 480 с)

Согласно данным, полученным методом динамического светорассеяния, действительно в этих условиях образуется водная дисперсия с минимальным размером частиц ($r = 44$ нм). Влияние продолжительности УЗ воздействия при эмульгировании мономера на коллоидно-химические свойства полученных латексов приведено в таблице 5.13.

Таблица 5.13 – Влияние продолжительности УЗ воздействия на коллоидно-химические свойства латексов поли-М-5

Продолжительность УЗ воздействия, с	Радиус частиц, нм	ζ - потенциал, мВ	Поверхностное натяжение, мН/м	ПБК по BaCl_2 , моль/л
-	80	-55	36	0,20
60	49	-21	36	0,10
120	44	-26	37	0,40
240	49	-26	40	0,10
480	48	-26	34	0,10

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 частицами латекса и заряженным отрицательно волокном. Полученный при оптимальном времени УЗ воздействия (120 с) латекс не содержит коагулюма и отличается высокой стабильностью, что подтверждается высоким значением ПБК.

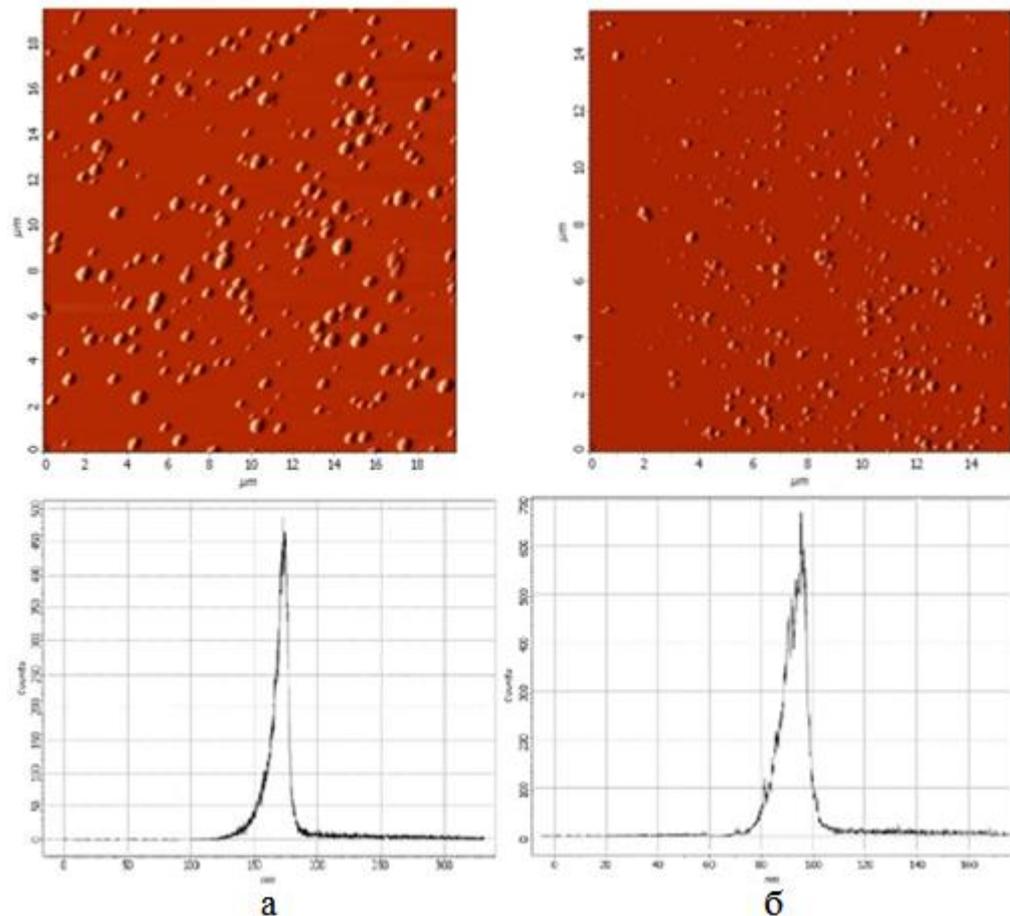


Рисунок 5.13 – Влияние условий полимеризации на размер частиц латекса поли-М-5, полученного с использованием 8% С-10 без УЗ (а) и с УЗ 120 с (б)

Факт уменьшения размера частиц латекса до нанометровых значений при использовании УЗ обработки подтвержден результатами атомно-силовой микроскопии (рисунок 5.13). Из представленных данных также видно, что для латекса, синтезированного методом миниэмульсионной полимеризации, характерно более узкое распределение частиц по размерам, чем для образца, полученного обычной эмульсионной полимеризацией [236].

Данные об эффективности применения нанодисперсных латексов при модифицировании волокнистых материалов (вискозной и полиэфирной

ткани), представленные в таблице 5.14, позволяют сделать вывод, что использование латекса поли-М-5 с наноразмерными частицами, полученного в условиях УЗ воздействия на эмульсию мономера в течение 120 с, обеспечивают придание как вязкозной, так и полиэфирной тканям более высокого уровня водо-, маслоотталкивающих свойств. Следует отметить, что уровень антиадгезионных свойств модифицированных вязкозных материалов выше, чем полиэфирных. Возможной причиной этой разницы является различная структура поверхности волокон тканей: шероховатая у вязкозных 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 ультрагидрофобности ($\Theta_{\text{в}}=130^\circ$), что объясняется удалением избытка ПАВ, входящего в состав модифицирующего слоя.

Таблица 5.14 – Масло-, водоотталкивающие свойства волокнистых материалов, модифицированных латексом поли-М-5*

Продолжительность УЗ воздействия, с	Радиус частиц, нм	Масло-, водоотталкивающие свойства (до/после промывки водой)			
		В_0 , балл	M_y , у.е.	$\Theta_{\text{в}},^\circ$	$\Theta_{\text{м}},^\circ$
Вязкозная ткань					
60	49	1/3	95/100	90/120	97/102
120	44	2/5	100/110	105/130	100/118
240	49	1/3	90/100	95/120	106/110
480	48	1/4	90/100	100/121	110/115
Полиэфирная ткань					
60	49	0/1	90/100	90/113	90/94
120	44	2/4	90/110	118/122	110/118
240	49	1/3	70/100	97/116	106/111
480	48	1/3	70/100	99/120	102/114

*- концентрация С-10 8% от массы мономера

Можно было предположить, что дальнейшее уменьшение количества ПАВ при получении латекса в условиях УЗ диспергирования эмульсии мономера позволит исключить операцию промывки после модификации.

Однако согласно результатам исследований процесса получения латекса, при уменьшении количества С-10 с 8 до 4% от массы мономера в системе наблюдалось образование значительного количества коагулюма, а при содержании С-10 2% образование латекса вообще не происходило.

Таблица 5.15 – Масло-, водоотталкивающие свойства волокнистых материалов, модифицированных латексами поли-М-5 с различным содержанием С-10

Концентрация ПАВ С-10		Масло-, водоотталкивающие свойства (до/после промывки водой)			
		В _о , балл	М _у , у.е.	Θ _в , °	Θ _м , °
% от массы мономера	·10 ² 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

Снижение количества ПАВ приводит к образованию грубодисперсных водных дисперсий с радиусом частиц более 176 нм. Согласно данным таблицы 5.15 уровень масло-, водоотталкивающих свойств вискозной и полиэфирной тканей, модифицированных такими латексами, снижается. Это может объясняться большими размерами частиц, величина которых осложняет формирование равномерного бездефектного слоя макромолекул модификатора на поверхности волокне.

Дополнительная промывка модифицированных образцов водой также позволяет повысить уровень масло-, водоотталкивающих свойств. При этом для волокнистых материалов, модифицированных латексами с невысоким содержанием ПАВ, повышение значений углов смачивания после промывки менее выражено (9-12%), чем для образцов, модифицированных латексом с более высоким содержанием ПАВ (20-50%).

Для определения максимального уровня гидро-, олеофобных свойств, которые может сообщать волокнистым материалам поли-М-5 была проведена обработка вискозной и полиэфирной тканей путем нанесения полимера в среде сверхкритического диоксида углерода (с.к.СО₂)². В качестве образца поли-М-5 был использован коагулюм латекса, являющийся отходом при синтезе этого полимера методом водно-эмульсионной полимеризации. Определение растворимости проводили на установке, разработанной в ФГБУН ИНЭОС РАН. 100%-ная растворимость поли-М-5 была установлена при давлении 35 МПа и температуре 85°С. В этих же условиях была проведена обработка волокнистых материалов[185].

Таблица 5.16 – Антиадгезионные свойства волокнистых материалов, модифицированных поли-М-5 в среде с.к.СО₂

До термообработки				После термообработки			
В _о , балл	М _у , у.е.	Θ _в , °	Θ _м , °	В _о , балл	М _у , 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

Данные таблицы 5.16 показывают, что поли-М-5 в среде с.к.СО₂ в отсутствие ПАВ придаёт вискозному 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_у = 110 у.е.

Высокая эффективность модифицирования поли-М-5 в среде с.к.СО₂ 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 [185].

Таким образом, процесс модифицирования волокнистых материалов в среде с.к.СО₂ 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. Однако поскольку, в настоящее время этот метод трудноосуществим в промышленных условиях, наиболее технологически приемлемым является метод поверхностного модифицирования с использованием нанодисперсных латексов ПФАА, эффективным методом получения которых является миниэмульсионная полимеризация. На основании данных кинетических исследований и результатов оценки коллоидно-химических свойств латексов поли-М-5 выбраны оптимальные условия этого процесса:

- продолжительность УЗ диспергирования эмульсии мономера – 120 с;
- количество эмульгатора С-10 – 8% от массы мономера;
- количество инициатора (K₂S₂O₈) – 2% от массы мономера;
- температура реакции – 75°С;
- продолжительность реакции – 3 ч.

Латекс поли-М-5, полученный по указанному режиму (ЛФМ-Н-У), является нанодисперсной (средний радиус частиц 44 нм), агрегативно и кинетически устойчивой системой. Термическая устойчивость полимера М-5 была изучена методом ТГА показала, что полимер устойчив до 350 °С.

ГЛАВА 6. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСИЙ И ПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

6.1 Исследование процесса получения и использования для модифицирования волокнистых материалов латексов полифторалкилакрилатов с композиционной структурой частиц

Одним из путей достижения поставленной в работе цели было изучение эффективности использования в качестве модификаторов волокнистых материалов латексов с заранее заданным расположением гидрофильных и гидрофобных фрагментов, то есть систем с композиционной структурой частиц. Такой структурой является структура типа «ядро - оболочка», в которой ядром является гидрофильный или менее гидрофобный фрагмент, обладающий большим сродством к волокну, а оболочкой – высоко гидро-, олеофобный фторсодержащий фрагмент, который придает поверхности волокнистого материала антиадгезионные свойства. В этом случае легче реализуется процесс закрепления частиц на волокне, а возникающий слой имеет большую плотность. Такие системы были получены нами [240-243] методом затравочной эмульсионной полимеризации в системах «мономер-мономер» или «мономер-полимер», а также смешением полимерных дисперсий.

Существенный интерес для получения латексов с композиционной структурой частиц представляет одностадийная затравочная полимеризация на частицах готовых латексов. В качестве исходных продуктов при получении таких латексов использовали мономер М-1 и готовые латексы: СКД-1, основой которого является сополимер бутадиена и метакриловой кислоты, и СКФ-32 на основе сополимера трифторхлорэтилена и винилиденфторида, которые являются промышленными продуктами.

Таблица 6.1 – Коллоидно-химические свойства дисперсных систем, полученных методом затравочной полимеризации

Латекс	Размер частиц, нм	Число частиц в 1 г, $\cdot 10^{-14}$	ζ -потенциал, мВ
СКФ-32	90	0,4	-36
СКД-1	95	4,5	-42
КМ-1 (поли-М-1 +СКФ-32)	99	0,5	-16
КМ-2 (поли-М-1 +СКД-1)	108	5,1	-23

Из данных, приведенных в таблице 6.1, видно, что в результате затравочной полимеризации М-1 происходит увеличение размера частиц латексов. Свидетельством образования композиционных структур является отсутствие значительных изменений числа частиц затравочных латексов при проведении этого процесса. При изучении химического состава образующегося при затравочной полимеризации продукта было проведено [27] фракционирование выделенных их латексов полимеров селективно действующими растворителями. Установлено, что для латекса КМ-2 имеет место прививочная полимеризация поли-М-1 на частицах латекса СКД-1, которая осуществляется, вероятно, по двойным связям бутадиеновых звеньев сополимера этого латекса.

При исследовании эффективности использования для снижения смачиваемости целлюлозных волокнистых материалов было показано (таблица 6.2), что латексные системы, полученные методом затравочной полимеризации на частицах промышленных латексов, особенно латекс КМ-1, позволяют придавать волокну высокую несмачиваемость, близкую к несмачиваемости волокон, модифицированных латексом ЛФМ-3. Возрастание краевого угла смачивания происходит для этих препаратов практически симбатно с увеличением содержания полимера-модификатора на волокне.

Максимальное значение этот показателя достигается при расходе полимеров 0,5-0,6%.

Таблица 6.2 - Смачиваемость вязкозных волокон, модифицированных латексами различного состава

Латекс	Содержание сополимера на волокне, %	Му, усл.ед.	Угол смачивания вазелиновым маслом, Θ_m°
ЛФМ-3	0,4	110	52,3
	0,6	120	56,5
	0,8	120	57,1
КМ-1 (поли-М-1 +СКФ-32)	0,4	100	51,7
	0,6	120	53,8
	0,8	120	55,2
КМ-2 (поли-М-1 +СКД-1)	0,4	80	42,3
	0,6	90	45,0
	0,8	100	46,1
СКД-1	0,8	0	37
СКФ-32	0,8	0	36

Однако, существенными недостатками затравочной полимеризации, как метода направленного изменения структуры латексных частиц, требующего использования мономеров, являются необходимость создания условий достижения высокой конверсии и трудности выделения и очистки получаемых продуктов, что усложняет технологию их получения и создаёт затруднения экологического характера, поэтому была исследована возможность получения полимерных дисперсий с композиционной структурой частиц методом смешения готовых латексных систем. Несомненно, этот способ является более простым и доступным, т.к. могут быть использованы готовые промышленные латексы и отпадает необходимость в специальной разработке технологии их получения.

Для получения латексов с предполагаемой композиционной структурой частиц методом смешения был использован в качестве фторсодержащего компонента – латекс ЛФМ-3 на основе поли-М-1, который характеризуется высокой гидро-, олеофобностью (угол смачивания пленки водой $\Theta=98^\circ$), а в качестве второго компонента - менее гидро-, олеофобные промышленные латексы СКФ-32, СКД-1, СВХ (сополимер винилхлорида и винилиденхлорида), БНК-40/4 (сополимер бутадиена, акрилонитрила и метакриловой кислоты). По степени гидрофобности их можно расположить в следующий ряд: СКФ-32 ($\Theta = 83^\circ$) > СКД-1 ($\Theta = 65^\circ$) > СВХ ($\Theta = 62^\circ$) > БНК-40/4 ($\Theta = 36^\circ$).

Одним из направлений структурообразования при смешении дисперсий является фиксация частиц на расстояниях, соответствующих вторичному минимуму на энергетических кривых $V=f(H)$, другим направлением является фиксация в ближнем первичном минимуме [244]. Взаимная фиксация дисперсных частиц на далеком и близком расстояниях определяется совокупностью геометрических и энергетических параметров, которые в свою очередь зависят от размеров частиц и их заряда, и от свойств дисперсии, в частности наличия в ней электролита.

Таблица 6.3 - Коллоидно-химические характеристики латексов

№	Латекс	Размер частиц, нм	ζ -потенциал, мВ	Электропроводность $\cdot 10^4$, $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	Порог быстрой коагуляции, моль/л, по		Поверхностное натяжение, мН/м
					NaCl	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10^3$	
1.	ЛФМ-3	83	-32	2,7	0,06	0,1	32
2.	СВХ	151	-42	4,2	1,4	1,1	30,6
3.	БНК- 40/4	88	-29	6,5	0,8	2,0	40
4.	СКФ-32	80	-36	4,3	1,2	3,0	51,3
5.	СКД-1	95	-42	2,6	1,0	0,6	40,6

На основании данных о коллоидно-химических свойствах (таблица 6.3) проведены расчёты потенциальной энергии взаимодействия латексных частиц $V(H)$ (как однородной, так и разнородной природы в смеси полимерных дисперсий). Расчёт выполнен по асимптотическим формулам теории ДЛФО для больших и малых расстояний [10,186,188]. Результаты расчёта $V(H)$ показали, что высота потенциального барьера отталкивания между частицами латекса ЛФМ-3, составляющая десятки единиц кТ, должна обеспечить его высокую агрегативную устойчивость, однако это противоречит экспериментальным данным по определению порога быстрой коагуляции по отношению к действию электролита. На основании проведённых расчётов уровень дестабилизирующих сил, который обусловлен силами молекулярного притяжения, значительно выше уровня сил притяжения, имеющих место между частицами латекса ЛФМ-3. Согласно современной теории устойчивости коллоидных систем рекомендуют в случае проявления сил притяжения между взаимодействующими частицами следует рассматривать возможность дестабилизации с помощью структурной составляющей энергии притяжения, которая обнаруживается при взаимодействии в воде гидрофобных поверхностей (угол смачивания составляет более 64°).

В таблице 6.4 приведены значения параметров зависимостей $V(H)$ величины потенциальных барьеров отталкивания и глубины второго потенциального минимума (потенциальных ям) без учета и с учетом структурной составляющей. Влияние структурной составляющей учитывали, по аналогии с другими исследователями, использованием больших значений констант Гамакера [188].

Полученные значения энергетических параметров на кривых $V(H)$ предполагают возможность фиксации взаимодействующих однородных частиц в обеих потенциальных ямах, при этом фиксация во второй яме является обратимой, а в первой – необратимой [27].

Таблица 6.4 - Величины потенциальных барьеров (V_{\max}) и глубины потенциальных ям (V_{\min}) без учета ($V_{\max2}$, $V_{\min2}$) и с учетом ($V_{\max3}$, $V_{\min3}$) структурной составляющей

Полимерная дисперсия	r, нм	$V_{\max2}$		$V_{\max3}$		$V_{\min2}$		$V_{\min3}$	
		кТ	$\cdot 10^{20}$ Дж	кТ	$\cdot 10^{20}$ Дж	кТ	$\cdot 10^{21}$ Дж	кТ	$\cdot 10^{21}$ Дж
при парном взаимодействии частиц в индивидуальных дисперсиях									
БНК-40/4	88,5	39,6	16,4	30	12,2	0,02	0,08	0,18	0,74
СВХ	170	162	67,1	103	42,8	0,21	0,84	3,17	13,1
СКД-1	92	88	36,5	54,8	22,7	0,04	0,15	0,32	1,32
СКФ-32	80,5	55,2	22,9	48,7	20,2	0,04	0,16	0,13	0,53
ЛФМ-3	83	43	17,8			0,24	0,97	2,5	10,1
при парном взаимодействии разнородных частиц в смеси дисперсий									
ЛФМ-3+БНК-40/4	95	21,3	8,8	10,6	4,38	0,01	0,03	0,09	0,36
ЛФМ-3+СВХ	170	40,5	16,8	14,3	5,93	0,05	0,19	0,7	2,8
ЛФМ-3+СКД-1	100	31,8	13,4	10,9	5,54	0,01	0,04	0,26	0,67
ЛФМ-3+СКФ-32	90	25,4	10,5	16,4	6,8	0,01	0,04	0,06	0,24

Результаты расчёта потенциальной энергии взаимодействия разнородных частиц отражают возможность формирования структур предпочтительно из неодинаковых частиц. Оценка времени создания прочных дуплетов из неодинаковых частиц в смесях 1%-ных дисперсий ЛФМ-3 +СКД-1 и ЛФМ-3 + БНК-40/4 при соотношении компонентов 50 : 50% масс. даёт значения (2÷3)минуты [27].

Так же, как и для индивидуальных дисперсий, определены коллоидно-химические характеристики (таблица 6.5) в смесях двух дисперсий, одним из компонентов в которых являлся фторполимерный латекс ЛФМ-3.

Таблица 6.5 - Коллоидно-химические характеристики латексных композиций

Состав композиции (50:50 %масс.)	Радиус частиц, нм	ζ -потенциал, мВ	Порог быстрой коагуляции по		Рассчитанные значения	
			NaCl, моль/л	Al ₂ (SO ₄) ₃ , ммоль/л	параметр Дебая	константа Гамакера, $\cdot 10^{20}$ Дж
БНК-40/4 : ЛФМ-3	91	-39	> 4,0	11,5	0,14	1,3
СВХ : ЛФМ-3	176	-32	> 4,0	25,0	0,26	0,94
СКД-1 : ЛФМ-3	101	-26	> 4,0	3,0	0,23	3,8
СКФ-32 : ЛФМ-3	90	-3,5	> 4,0	30,0	0,3	0,94

Увеличение значения размера частиц, величины порога быстрой коагуляции по отношению к электролитам и сравнительно небольшие значения константы Гамакера служат экспериментальным подтверждением наличия в смеси полимерных дисперсий частиц, отличных от механической смеси дисперсий [27].

Расчёт потенциальных кривых взаимодействия так называемых «композиционных» частиц, или агрегатов, состоящих из двух разнородных частиц, проведённый, как и в случае однородных дисперсий, обнаруживает наличие высокого потенциального барьера отталкивания и незначительной глубины второй потенциальной ямы. Это исключает возможность взаимодействия таких агрегатов между собой, облегчая условия использования подобных дисперсий.

Применение полимерных дисперсий для модифицирования волокнистых материалов основано на осаждении полимерных частиц на волокне, поэтому взаимодействие между волокном и частицей рассматривали с позиций теории гетерокоагуляции, как взаимодействие между плоскостью и сферой. В таких системах параметры поверхностных сил различны: частицы волокно отличаются по величине ζ -потенциала и значению константы

Гамакера. Для целлюлозного волокна были использованы следующие значения: $\zeta = -19\text{мВ}$, $A = 4,6 \cdot 10^{-20}\text{Дж}$ [81].

Как следует из расчётов, кривая суммарной энергии взаимодействия композиционных частиц и волокна имеет различную высоту потенциального барьера отталкивания и глубину вторичного потенциального минимума не только для различных композиций, но и для конкретной композиции зависит от соотношения в ней компонентов.

При смешивании латекса ЛФМ-3 и промышленных латексов образование структуры, приближающейся к структуре “ядро-оболочка”, реализуется при использовании дисперсий, у которых частицы существенно отличаются от частиц ЛФМ-3 по размерам и знаку заряда (или его величине), но мало отличаются по степени гидрофобности.

Для определения соотношения компонентов в смеси, при котором возможно образование частиц с композиционной структурой, были получены уравнения, выведенные в работе [27]:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \cdot \frac{r_1}{r_2}, \quad (6.1)$$

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

ρ_1 и ρ_2 – плотность частиц латексов (г/см^3);

r_1 и r_2 – радиус частиц латексов (нм).

При условии, что плотность фторсодержащих полимеров (ρ_2) равняется $\approx 1,6 \text{ г/см}^3$, а плотность полимеров, составляющих основу промышленных латексов (ρ_1) находится в пределах 1 г/см^3 , выражение (2.4) принимает вид:

$$\frac{m_1}{m_2} = \alpha \cdot \frac{r_1}{r_2}, \quad (6.2)$$

где $\alpha = 0,625$ (для смесей фторсодержащих латексов с нефторированными водными дисперсиям);

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

Для одноименно заряженных частиц потенциал частицы, создающей внешнюю оболочку, должен быть больше (по абсолютной величине) потенциала частицы, служащей ядром. В этом случае лучше обеспечивается стабилизация вновь образуемых агрегатов, что видно при сравнении данных таблиц 6.4 и 6.5.

Значения углов смачивания вазелиновым маслом плёнок, сформованных из полимерных дисперсий с «композиционной» структурой частиц, приведённые в таблице 6.6 показывают, что по сравнению с индивидуальными дисперсиями показатели для композиций выше. Обращает на себя внимание также зависимость угла смачивания от соотношения компонентов в композиции, и достижения максимального значения при соотношениях, рекомендуемых на основе проведённых расчётов.

Таблица 6.6 - Углы смачивания плёнок, полученных из латексных композиций, на стеклянной подложке

Состав композиции	Соотношение компонентов % масс.	Угол смачивания Θ_m , °
ЛФМ-3 + БНК-40/4	50 : 50	104
ЛФМ-3 + СВХ	20 : 80	86
	40 : 60	96
	50 : 50	100
	60 : 40	96
	80 : 20	97
ЛФМ-3 + СКД-1	30 : 70	96
	50 : 50	110
	70 : 30	108
ЛФМ-3 + СКФ-32	50 : 50	108

Полученные данные показывают, что использование для модификации композиций, полученных методом смешения латексов, позволяет сообщить

волокну высокий уровень несмачиваемости, особенно при использовании композиций ЛФМ-3 + СКД-1, ЛФМ-3 + СКФ-32. Композиция ЛФМ-3 + СКД-1, как более экономически выгодная, может быть рекомендована для практического применения при модифицировании волокнистых материалов.

Таким образом, принятая выше точка зрения относительно взаимодействия двух коллоидных систем при формировании «композиционных» частиц в смеси дисперсий, а также в процессе их осаждения на волокне позволила выявить взаимосвязь между характеристиками частиц, волокон и параметрами поверхностных сил, действующих между ними; выработать критерии выбора дисперсий для смешивания и рекомендации для их использования с целью снижения смачиваемости волокнистых материалов.

Следуя разработанным критериям и с целью дальнейшего повышения эффективности фторсодержащих препаратов были изучены системы, полученные путем сочетания крупнодисперсных латексов с тонкодисперсными, содержащими наноразмерные частицы. Для этого были получены композиции на основе нанодисперсного латекса ЛФМ-Н-У с более дешевыми и доступными препаратами, которые выпускаются в промышленном масштабе: водные дисперсии 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 (таблица 6.7) 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 1,65-2,62 выше, что принципиально создает условия для формирования композиционной структуры частиц при их смешении.

Таблица 6.7 – Коллоидно-химические свойства латексов

Латекс	Радиус частиц, нм	Поверхностное натяжение, мН/м	ζ - потенциал, мВ
СКД-1С	88	54	-43
СКН	111	36	-30
С-А	120	60	-
СВХ	>176	34	-68
СКФ-32	78	58	-51
ЛФ-2	111	34	-64
ЛФМ-Н-У	44	37	-26

При определении необходимого соотношения компонентов в смеси для образования частиц с композиционной структурой по формулам 6.1 и 6.2, были проведены расчеты для нанодисперсного ЛФМ-Н-У, по сравнению с крупнодисперсным ЛФМ-Н.

Таблица 6.8 – 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			
СВХ	ЛФМ-Н $r=80$ нм)	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		1,39	66:34
Композиции на основе фторполимерного латекса с наночастицами			
СВХ	ЛФМ-Н-У $r=44$ нм)	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 (таблица 6.8) 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.

При изучении влияния состава композиции на уровень антиадгезионных свойств модифицированных волокнистых материалов (таблица 6.9) установлено, что наиболее эффективными 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.

Таблица 6.9 – Антиадгезионные свойства полиэфирной ткани, модифицированной композициями на основе латекса ЛФМ-Н-У

Угол смачивания, °	Добавляемый латекс						
	-	СВХ	СКД-1С	СКН	С-А	СКФ-32	ЛФ-2
маслом	110	97	102	93	95	103	96
водой	118	108	113	103	107	112	112

С целью доказательства образования композиционной структуры частиц, а также нахождения оптимального состава были получены композиции на основе нанодисперсного ЛФМ-Н-У и синтетического латекса СКД-1С при различном соотношении компонентов и изучены [185, 245] их коллоидно-химические свойства (таблица 6.10).

Таблица 6.10 – Коллоидно-химические свойства композиций на основе латекса ЛФМ-Н-У

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

Согласно полученным данным, коллоидно-химические характеристики смесей полимерных дисперсий отличаются от аналогичных характеристик индивидуальных латексов. При смешивании латексов происходит заметное и наиболее выраженное при соотношении 50:50 увеличение, размеров частиц дисперсной фазы, что свидетельствует о протекании процесса флокуляции.

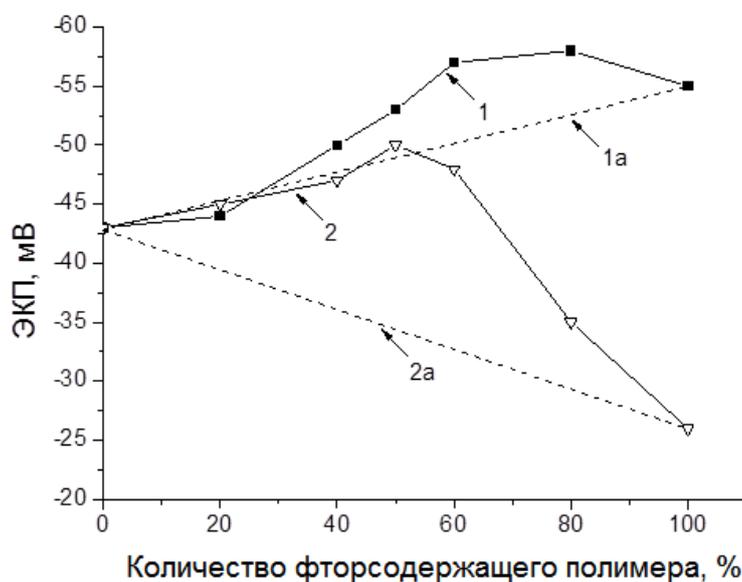


Рисунок 6.1 – Зависимость электрокинетического потенциала композиций от содержания ЛФМ-Н (1) и ЛФМ-Н-У (2) (1,2 - экспериментальные данные; 1a,2a-теоретически рассчитанные)

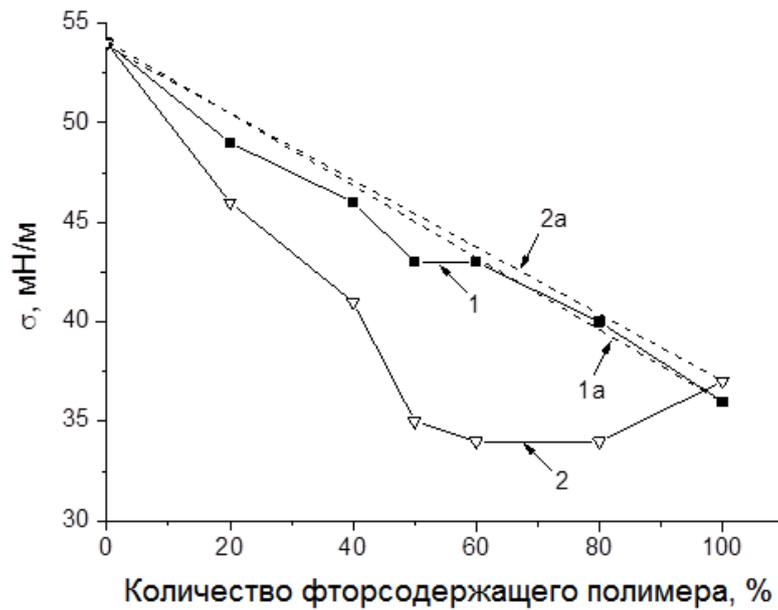


Рисунок 6.2 – Зависимость поверхностного натяжения композиций от содержания ЛФМ-Н (1) и ЛФМ-Н-У (2) (1,2- экспериментальные данные; 1a,2a-теоретически рассчитанные)

Для визуализации частиц композиционной структуры, образующихся в процессе смешения латексов разной природы, использовали метод АСМ. Для сравнения были подготовлены образцы композиций СКД-1С с крупнодисперсным латексом ЛФМ-Н и нанодисперсным ЛФМ-Н-У (рисунок 6.3).

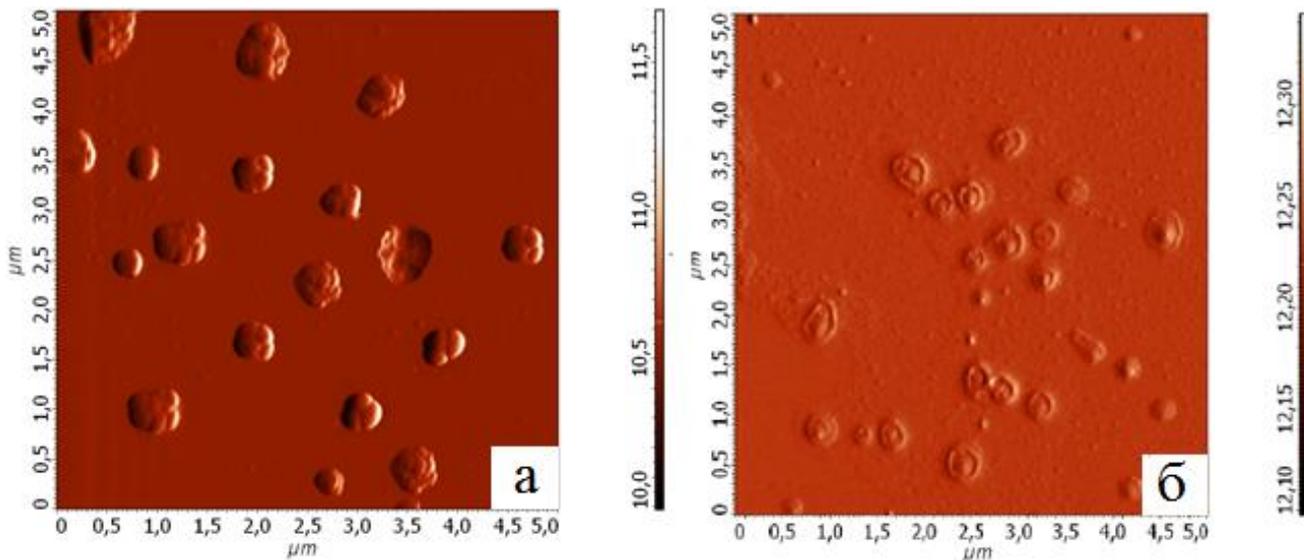


Рисунок 6.3 - АСМ-изображение частиц композиций латексов ЛФМ-Н:СКД-1С (а) и ЛФМ-Н-У:СКД-1С (б) при соотношении 50:50% масс.

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 латексом СКД-1С, наблюдается образование структур, характерных в процессах агрегирования. В случае смешения нанодисперсного латекса ЛФМ-Н-У с СКД-1С происходит образование частиц композиционной структуры типа «ядро-оболочка» [245].

Исследована зависимость эффективности использования композиций на основе латекса ЛФМ-Н-У от их состава. Согласно данным таблицы 6.11, углы смачивания как вазелиновым маслом, так и водой монотонно возрастают с увеличением содержания ЛФМ-Н-У в модифицирующих композициях во всем интервале соотношений компонентов. Высокие гидро-, олеофобные свойства волокнистого материала начинают проявляться уже при использовании смеси ЛФМ-Н-У:СКД-1С в соотношении 20:80.

Таблица 6.11 – Масло-, водоотталкивающие свойства вязкой ткани, модифицированной композициями на основе латекс ЛФМ-Н-У

Состав композиции, %		Масло-, водоотталкивающие свойства			
		В _о , балл	М _у , у.е.	Θ _в , °	Θ _м , °
ЛФМ-Н-У	СКД-1С				
20	80	4	95	125	110
40	60	4	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

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 20-50%. Использование для модифицирования вискозной ткани композиций, содержащих 50-80% ЛФМ-Н-У, позволяет сообщить ей эффект ультраретрофобности, при которой угол смачивания превышает 130°.

Таким образом, осаждение частиц композиционной структуры на волокне приводит к образованию модифицирующего слоя с низкой поверхностной энергией за счет расположения наноразмерных частиц ЛФМ-Н-У на поверхности частиц СКД-1С.

6.2 Композиции на основе латекса полифторалкилакрилата для придания волокнистым материалам комплекса антиадгезионных и антимикробных свойств

Одной из основных тенденций технического прогресса в химической технологии является придание волокнистым материалам комплекса свойств, обеспечивающих появление на рынке новых волокон и материалов и расширение областей их применения. К числу таких материалов относятся антимикробные материалы, активно применяемые в современной медицинской практике. Следует подчеркнуть, что при получении антимикробных волокнистых материалов важной задачей является придание им антиадгезионных свойств. Материалы с таким комплексом свойств могут быть использованы в медицине не только в качестве перевязочных средств, но и для изготовления защитной одежды для хирургов, больничных покрывал, матрасов.

В работах [246-248] указывается, что для сообщения волокнистым материалам комплекса масло-, водоотталкивающих и антимикробных свойств, их обрабатывают композициями, содержащими олео-, гидрофобизатор и антимикробный препарат. Однако эти публикации, в основном, имеют патентный характер и не содержат данных о совместимости этих компонентов и др. закономерностях.

Для получения материалов с указанным комплексом свойств гидро-, олеофобизатором служил латекс на основе полиперфторгептилакрилата (поли-М-1). В качестве антимикробного компонента (АМВ) такой композиции использовали полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ) - эффективный антисептик пролонгированного действия. Фиксацию ПГМГ обычно проводят глутаровым альдегидом (ГА), который обеспечивает сшивку с функциональными группами волокнистой матрицы и аминогруппами ПГМГ, образуя таким образом на волокне полимер сетчатой структуры [26].

С целью установления уровня свойств, которые сообщают волокнистому материалу оба препарата, при совместном присутствии на субстрате, была осуществлена последовательная обработка материала сначала АМВ, затем фторсодержащим латексом различной концентрации [249].

Полученные материалы, содержащие АМВ, характеризуются более высоким уровнем гидро-, олеофобных свойств (таблица 6.12). Возможной причиной этого является изменение свойств поверхности, в частности ζ -потенциала волокнистого материала. Известно, что вискозная и полиэфирная ткани имеют отрицательный ζ -потенциал [10]. Нанесение на их поверхность поликатионного ПГМГ приводит к нейтрализации, а возможно, и перезарядке поверхностного слоя, что создает условия формирования при осаждении отрицательно заряженных частиц латекса более равномерного полимерного слоя.

Изучение кинетики десорбции антимикробного препарата ПГМГ показало, что высвобождение АМВ из волокнистых материалов, обработанных фторполимером, происходит с заметно меньшей скоростью (рисунки 6.4, 6.5).

Таблица 6.12 – Масло-, водоотталкивающие свойства волокнистых материалов, модифицированных латексом поли-М-1 и ПГМГ при последовательной обработке

Наименование свойств	Количество фторполимера, %	Вискозный материал		Полиэфирный материал	
		Содержание на ткани ПГМГ, %			
		5	2,5	5	2,5
Му, усл.ед.	0,6	130	130	105	100
Во, баллы		7,0	7,0	6,5	7,0
Му, усл.ед.	1,2	130	130	105	100
Во, баллы		7,0	7,0	6,5	7,0
Му, усл.ед.	2,0	130	130	110	100
Во, баллы		7,0	7,0	6,5	7,0

При этом увеличение количества нанесенного фторполимера приводит к повышению интенсивности десорбции АМВ. Очевидно, что при повышении концентрации полимера в дисперсии образуются крупные агрегаты частиц, создающие более дефектный поверхностный слой.

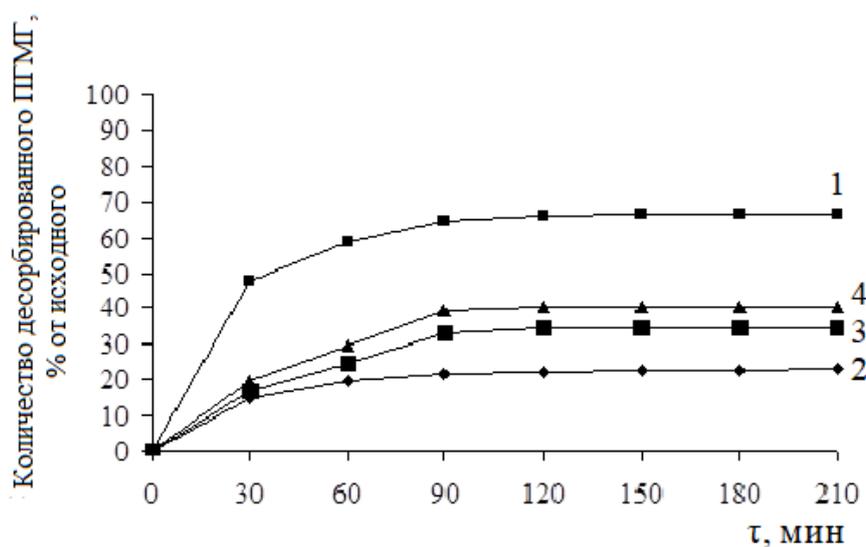


Рисунок 6.4 – Кинетика десорбции ПГМГ из полиэфирной ткани при последовательной обработке

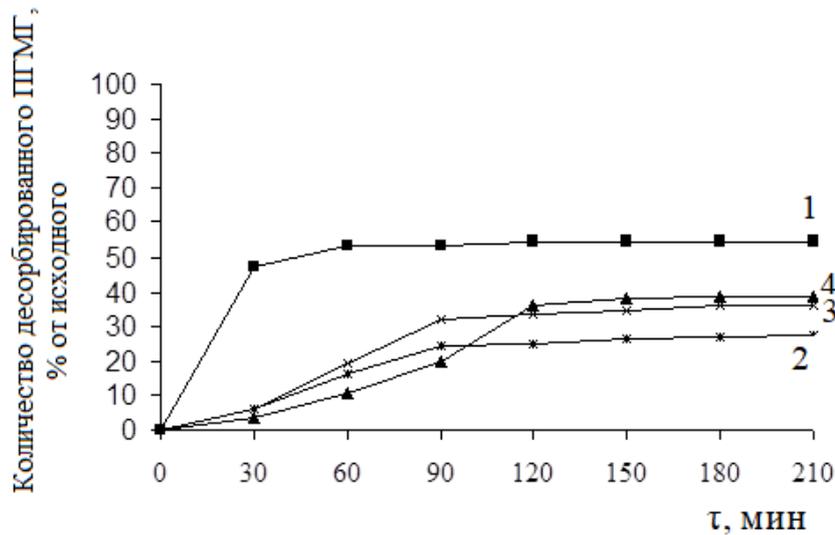


Рисунок 6.5 – Кинетика десорбции ПГМГ из вискозной ткани при последовательной обработке

Значительный интерес представляло придание волокнистым материалам комплекса свойств путем обработки композицией, содержащей одновременно как антимикробный агент, так и фторполимер. Предварительно было установлено, что все компоненты хорошо совмещаются, и полученные композиции являются стабильными во времени системами.

Для модифицирования волокнистых материалов использовали композиции с постоянным содержанием ПГМГ, который обеспечивает необходимый уровень антимикробных свойств, и изменяющимся количеством фторполимера (таблица 6.13).

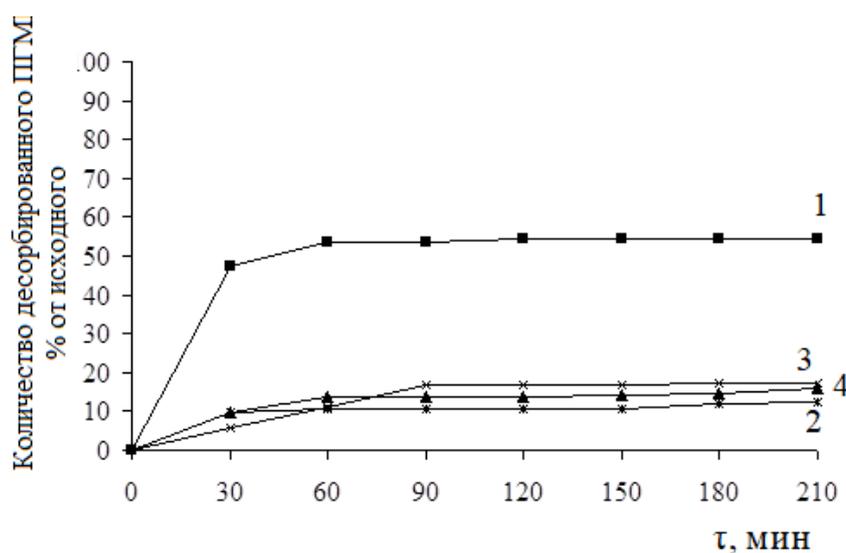
Как и следовало ожидать, при увеличении количества латекса, обладающего значительным отрицательным ζ -потенциалом, происходит увеличение электроотрицательности латексных частиц. Наблюдаемое при этом уменьшение размера частиц обусловлено, очевидно участием ПГМГ, обладающим поверхностно-активными свойствами, в формировании дисперсной системы [26, 250].

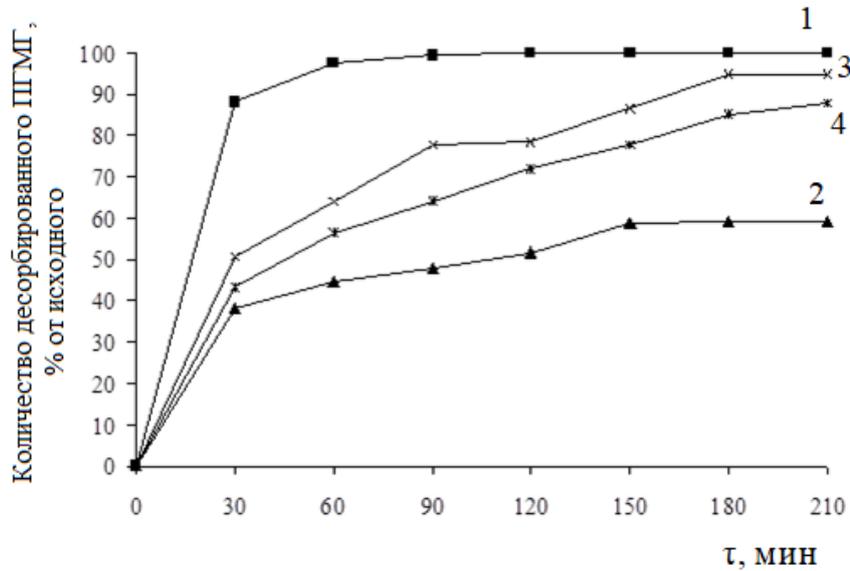
Таблица 6.13 – Состав, коллоидно-химические свойства композиций и антиадгезионные свойства модифицированного вязкого материала

Состав композиции, %		Размер частиц, г, нм	ζ – потенциал мВ	Поверхностное натяжение, σ , мН/м	Му, усл.ед	Ву, баллы
ПГМГ	Фтор-полимер					
2,5	0,6	174	-10	35,1	130	7
2,5	1,2	165	-10	34,0	130	7
2,5	2,0	137	-24	32,8	130	7

Антиадгезионные свойства вязкой ткани, обработанной композицией латекса с АМВ, остаются в основном такими же высокими, как и при последовательной обработке и лишь немного снижаются у полиэфирного материала [249].

Сравнительный анализ фармакокинетических свойств материалов, полученных разными способами (рисунок 6.6), показывает, что количество ПГМГ, десорбированного из тканей, модифицированных композицией, примерно на 10-30% меньше, чем при использовании последовательной обработки. Это свидетельствует о разной структуре образуемых адгезионных слоев.





б

Ткань: а – вискозная; б – полиэфирная

Количество нанесенного фторполимера: 1 – 0; 2 – 0,6%; 3 – 1,2%; 4 – 2,0%

Рисунок 6.6 – Кинетика десорбции ПГМГ из тканей при модифицировании композициями

Таблица 6.14 – Масло-, водоотталкивающие свойства волокнистых материалов, модифицированных композициями, содержащими латекс поли-М-1 и ПГМГ

Наименование свойств	Количество фторполимера, %	Вискозный материал		Полиэфирный материал		
		без термофиксации	с термофиксацией	без термофиксации	с термофиксацией	
Му, усл.ед.	0,6	130	130	0	0	
Во, баллы		0	7,0	3,0	3,0	
Θ, °		масло	57,5	58,7	0	0
		вода	63,1	74,0	39,5	39,3
Му, усл.ед.	1,2	130	130	90	90	
Во, баллы		0	7,0	6,0	6,0	
Θ, °		масло	48,5	53,8	27,4	32,9
		вода	62,4	70,4	36,9	34,1
Му, усл.ед.	2,0	130	130	95	110	
Во, баллы		3,0	7,0	6,5	6,5	
Θ, °		масло	22,6	51,4	34,6	26,9
		вода	52,4	59,2	35,1	45,4

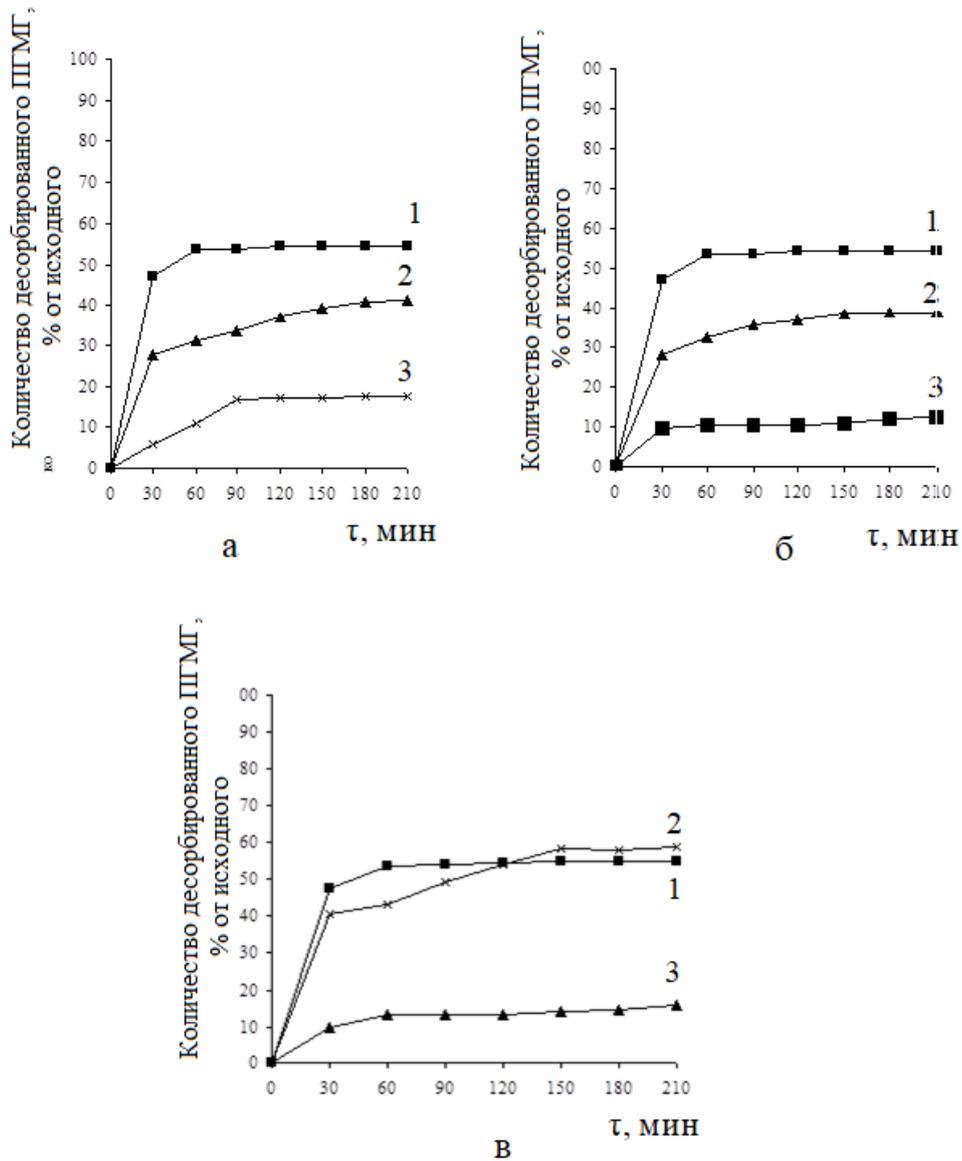
Поскольку при антиадгезионной обработке необходима дополнительная высокотемпературная термообработка (150°C), было исследовано ее влияние на уровень достигаемых антиадгезионных свойств и кинетику десорбции.

Исключение из процесса модификации стадии дополнительной термообработки (таблица 6.14) вязкого материала приводило к полной утрате водоотталкивающих свойств и не повлияло на его олеофобные свойства. В случае полиэфирного материала проведение термофиксации не позволяло повысить антиадгезионные свойства, достигнутые без нее.

Исследование влияния термофиксации на свойства полученных модифицированных материалов показало, что в случае вязкой ткани, модифицированной полимерной композицией, термообработка обеспечивает более прочную фиксацию ПГМГ, при этом снижение количества десорбированного антимикробного вещества (рисунок 6.7) зависит от содержания фторполимера.

На кинетику десорбции ПГМГ из модифицированного композицией полиэфирного материала термофиксация практически не оказывает влияния (рисунок 6.8). В то же время при содержании на материале 2% фторполимера при пониженной скорости десорбции АМВ обеспечивается, тем не менее, количество десорбированного АМВ, близкое к этой характеристике ткани, не содержащей фторполимера.

Антимикробную активность материалов оценивали методом инфицированного агара в отношении *Staphylococcus aureus* при микробной нагрузке 10^4 КОЕ/мл (приложение Б). Установлено, что зона задержки роста микроорганизмов вязкой тканью, обработанной только раствором 2,5% ПГМГ, составляет 22 мм, а после обработки ПГМГ и фторполимером (2%) – 15 мм.

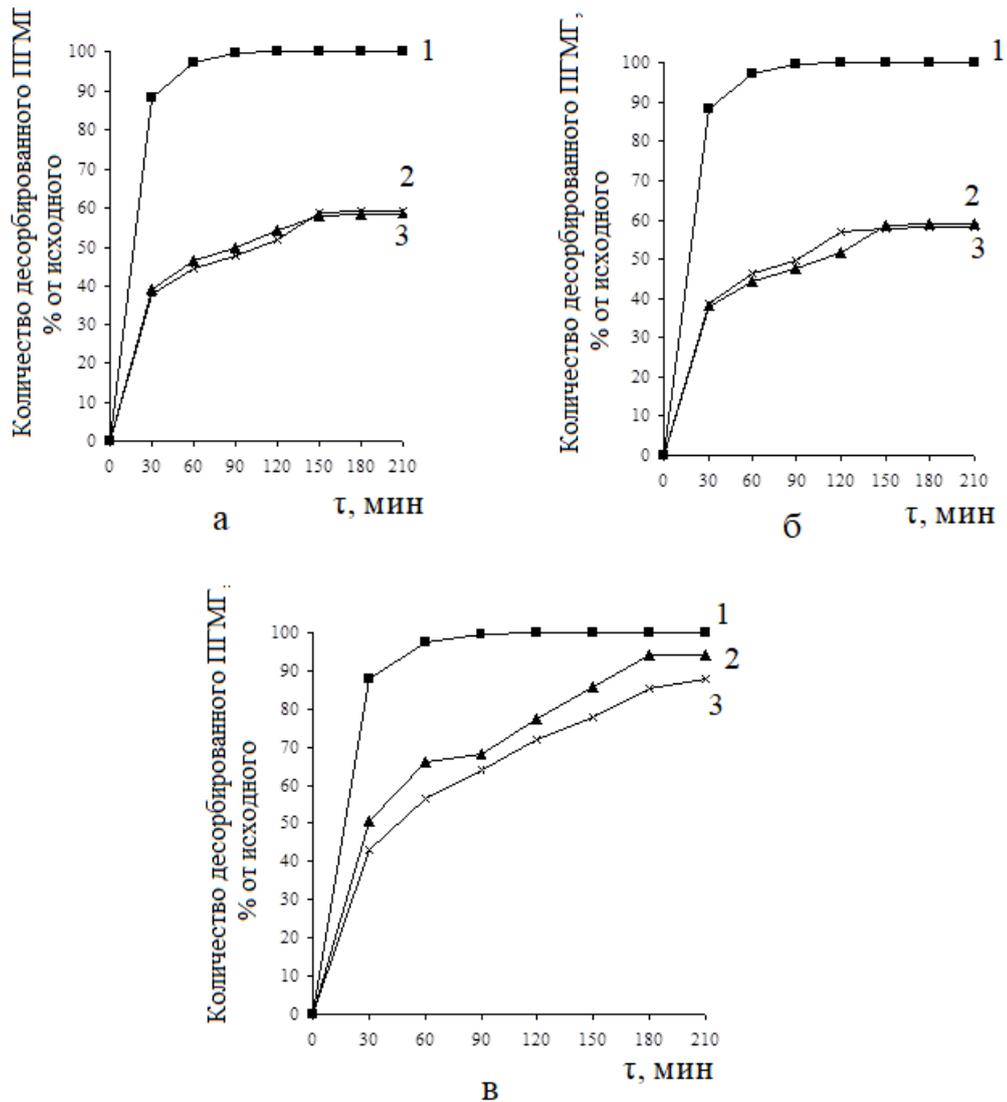


Содержание фторполимера: а – 0,6%; б – 1,2%; в – 2,0%.

1 – без фторполимерного покрытия; 2,3 – с фторполимерным покрытием.

2 – без термофиксации; 3 – с термофиксацией.

Рисунок 6.7 – Влияние условий термофиксации на кинетику десорбции ПГМГ из вязкой ткани, модифицированной композициями



Содержание фторполимера: а – 0,6%; б – 1,2%; в – 2,0%.

1 – без фторполимерного покрытия; 2,3 – с фторполимерным покрытием.

2 – без термофиксации; 3 – с термофиксацией.

Рисунок 6.8 – Влияние условий термофиксации на кинетику десорбции ПГМГ из вязкой ткани, модифицированной композициями

Сравнение двух методов получения модифицированного волокнистого материала, обладающего комплексом антимикробных и масло-водоотталкивающих свойств, позволяет сделать вывод, что при обработке материала композицией, содержащей ПГМГ и латекс поли-М-1, антиадгезионные свойства остаются практически на таком же уровне, что и при последовательной обработке. При этом количество десорбированного из модифицированной ткани АМВ увеличивается при обработке латексом, содержащим ПГМГ.

Таким образом, фторполимерное покрытие может обеспечить материалам с антиадгезионными свойствами пролонгированный и регулируемый антимикробный эффект за счет образования защитного слоя пористой структуры, который не препятствует высвобождению молекул антимикробного вещества.

ГЛАВА 7. РАЗРАБОТКА ПАРАМЕТРОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ПРОВЕРКА НАУЧНО-ОБОСНОВАННЫХ ПРИНЦИПОВ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЦЕЛЬЮ ПРИДАНИЯ ИМ АНТИАДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ

С целью нахождения оптимальных условий получения модифицированных целлюлозных материалов методом математического планирования эксперимента была изучена зависимость между показателями гидро-, олеофобных свойств, эффективностью реакции взаимодействия фторсополимера с целлюлозой и параметрами технологического процесса обработки ткани разработанными выше латексами ЛФ-МД, ЛФМ-2 и ЛФМ-Н-У.

Математический метод планирования эксперимента при исследовании и оптимизации сложных многофакторных систем позволяет получить математическую модель процесса, включающую все существующие параметры, а также решать задачи при минимальном числе опытов и с достаточно статистической надежностью оценивать полученные. Метод математического планирования предусматривает одновременное совместное изменение параметров в эксперименте, что дает возможность получить взаимодействие их в системе и с достаточной надежностью оценить полученные результаты. Математическая модель выражает функциональную связь между показателями свойств полученных материалов и параметрами технологического процесса их получения [189, 196].

Как показали многочисленные исследования, для математического описания технологического процесса могут быть использованы полиномы второго порядка вида [196]:

$$\hat{Y} = B_0 + \sum_{i=1}^n B_i X_i + \sum_{i < j}^n B_{ij} X_{ij} + \sum_{i=1}^n B_{ii} X_i^2 \quad (7.1)$$

где Y – показатель свойств полученных материалов;

X – значение параметров технологического процесса;

B – коэффициенты уравнения регрессии.

7.1. Разработка оптимального технологического режима получения модифицированных материалов с использованием латекса ЛФМ-Д. Исследование свойств модифицированных материалов

На основании анализа априорной информации в качестве критериев оптимизации были выбраны:

Y_1 - эффективность ($\epsilon, \%$) реакции взаимодействия целлюлозы с фторсодержащим сополимером;

Y_2 - маслоотталкивающие свойства образцов модифицированного материала (M_u , усл.ед).

Перед построением и проведением плана эксперимента определяли дисперсии воспроизводимости результатов измерений по методике [196] с использованием критерия Кохрена (методическая часть, раздел 2.6).

Решение поставленной задачи оптимизации было связано с нахождением уравнений, описывающих каждый критерий оптимизации. Был выбран ротатабельный план второго порядка для исследования трех факторов.

Факторы и интервалы их варьирования выбирали на основании литературных данных и предварительных исследований. На скорость взаимодействия N -метилольных соединений с гидроксилсодержащими соединениями, в частности, с целлюлозой, существенное влияние оказывают условия реакции. Во избежание гидролитического отщепления активных N -метилольных группировок, процесс взаимодействия сополимеров с целлюлозой должен проводиться после удаления воды. Поэтому одним из важнейших условий эффективного протекания реакции является правильный выбор температуры, времени сушки и продолжительности термообработки.

Основными факторами, определяющими эффективность взаимодействия фторсополимера с целлюлозой, является время сушки (X_1), температура сушки (X_2) и продолжительность термообработки (X_3). Были выбраны следующие области применения параметров:

X_1 – время сушки, с - от 60 до 180. Выбор обусловлен минимально и максимально возможным временем пребывания ткани в сушильной камере на существующем технологическом оборудовании;

X_2 – температура сушки, °С - от 70 до 120. Выбор обусловлен тем, что при температуре 70 °С увеличивается время, необходимое для полной сушки материала и, следовательно, увеличивается продолжительность всего процесса обработки, а при температуре 125 °С в присутствии воды происходит процесс гидролитического расщепления N-метилольных группировок;

X_3 – время термообработки, с - от 180 до 540. Выбор обусловлен минимально и максимально возможным временем пребывания ткани в термофиксационной камере на существующем технологическом оборудовании.

Диапазоны варьирования этих параметров в натуральном и кодовом масштабе приведены в табл. 7.1.

Таблица 7.1 – Диапазоны варьирования выбранных параметров

Уровни плана	Код	Параметры технологического процесса		
		Время сушки, с (X_1)	Температура сушки, °С (X_2)	Время термообработки, с (X_3)
Верхний уровень	+	156	110	480
Основной уровень	0	120	90	360
Нижний уровень	-	84	70	240
Шаг варьирования	Ш	36	20	120
Звездные точки	+1,68	180	124	540
	-1,68	60	56	180

Реализация выбранного плана осуществлялась на лабораторном плюсовочно-сушильно-термофиксационном агрегате фирмы «Бенц» по схеме: пропитка – отжим – сушка - термообработка. В качестве исходного материала была использована вискозно-лавсановая ткань (67:33).

При проведении эксперимента такие параметры как концентрация электролита - хлористого аммония (1%), степень отжима (100%), концентрация сополимера (1,3 %), температура термообработки (150 °С) поддерживали на постоянном уровне.

План проведения и результаты эксперимента приведены в табл. 7.2. Результаты эксперимента обрабатывались по алгоритму, описанному в [189], с использованием специальной программы на ЭВМ.

Таблица 7.2 – План и результаты проведения эксперимента в натуральном и кодовом масштабе

№ опыта	X ₁		X ₂		X ₃		Y ₁	Y ₂
	код	натур.	код	натур.	код	натур.		
1	+	156	+	110	+	480	83,9	110
2	+	156	+	110	-	240	86,7	110
3	+	156	-	70	+	480	82,0	80
4	+	156	-	70	-	240	82,1	70
5	-	84	+	110	+	480	83,0	90
6	-	84	+	110	-	240	78,6	70
7	-	84	-	70	+	480	85,7	60
8	-	84	-	70	-	240	72,4	60
9	-1,68	60	О	90	О	360	80,0	80
10	+1,68	180	О	90	О	360	84,1	110
11	О	120	-1,68	56	О	360	87,5	80
12	О	120	+1,68	124	О	360	82,9	100
13	О	120	О	90	-1,68	180	88,9	90
14	О	120	О	90	+1,68	540	89,3	110
15	О	120	О	90	О	360	86,4	100
16	О	120	О	90	О	360	87,5	90
17	О	120	О	90	О	360	85,1	90
18	О	120	О	90	О	360	85,0	100
19	О	120	О	90	О	360	85,0	100
20	О	120	О	90	О	360	87,5	90

Обработка результатов эксперимента предусматривает расчет коэффициентов уравнения регрессии и проведение статистического анализа,

который решает вопросы значимости рассчитанных коэффициентов и адекватности полученных уравнений [189].

В результате проведенных расчетов и анализа коэффициентов получены следующие уравнения регрессии:

$$Y_1 = 86,32 + 1,60 X_1 + 1,75X_3 - 2,57X_1X_3 - 1,45 X_2X_3 - 2,1X_1^2 \quad (7.2)$$

$$Y_2 = 95,61 + 10,28 X_1 + 10,51X_2 + 4,66 X_3 + 3,75X_1X_2 \quad (7.3)$$

Анализ уравнений позволяет сделать вывод о том, что на эффективность взаимодействия целлюлозы с фторсодержащим сополимером (7.2) существенное влияние оказывают X_1 (время сушки) и X_3 (продолжительность термообработки), а на маслоотталкивающие свойства (7.3) модифицированных материалов - X_1 (время сушки) и X_2 (температура сушки).

Проверка адекватности уравнений проводилась по критерию Фишера F , путем сравнения его расчетного значения, которое дает ЭВМ, с табличным на 5% уровне значимости (5,05) [196]. Для уравнения (7.2) $F_{\text{расч.}}=4,58$, а для уравнения (7.3) – 6,18.

Так как уравнение 7.3 не является адекватным ($F_{\text{расч.}} > F_{\text{табл.}}$), оптимизацию проводили только по уравнению 3.2. Из этого уравнения видно, что для достижения максимальной эффективности присоединения сополимера к целлюлозе необходимо увеличивать X_1 (время сушки), X_2 (температура сушки) и X_3 (продолжительность термообработки).

Продифференцировав уравнение 7.2 по X_1 , получили

$$\frac{dy}{dx} = 1,60 - 2,57 X_3 - 2 \cdot 2,1 X_1$$

Поскольку X_3 должно принимать наименьшее значение, то в полученное уравнение следует подставить «-1,68»

$$X_1 = \frac{1,6 - 2,57 (-1,68)}{4,2} = +1,42$$

Подставляя в уравнение (7.2) полученные значения X_1 и X_3 , находим X_2 , равное +1. Таким образом, для получения наибольшей эффективности взаимодействия целлюлозы с фторсодержащим сополимером необходимы следующие параметры технологического процесса:

температура сушки – 110 °С,

время сушки – 171 с,

продолжительность термообработки – 180 с.

Полученные оптимальные параметры технологического процесса были проверены в лабораторных условиях. В таблице 3.9 приведены экспериментальные и расчетные значения эффективности реакции и маслоотталкивающих свойств модифицированного материала.

Таблица 7.3 – Воспроизводимость результатов оптимизации процесса модификации целлюлозы с использованием латекса ЛФ-МД

Параметры оптимизации	Расчетные значения	Экспериментальные значения
Эффективность реакции, % - Y_1	90,1	89,7
Маслоотталкивающие свойства, усл. ед. – Y_2	115	110

Из приведенных данных видно, что найденные параметры технологического процесса позволяют получать модифицированные целлюлозные материалы с высоким уровнем маслоотталкивающих свойств в технологически приемлемых условиях по непрерывной схеме. Однако, обладая высокими маслоотталкивающими свойствами, эти материалы характеризуются лишь умеренными водоотталкивающими свойствами ($B_y = 1650-1750 \text{ Н/м}^2$), значения которых более низкие, чем требуется для тканей, предназначенных для изготовления спецодежды. Поэтому для увеличения этого показателя в состав для обработки был включен промышленный

водоотталкивающий препарат – фоботекс ФТЦ (продукт конденсации метилолмеламин с N-оксиметилстеариламидом).

Дисперсия фоботекса хорошо совмещается с латексом ЛФМ-Д, что позволяет проводить обработку тканей по описанному выше однованному способу. Катализатором реакции служил в этом случае сульфат алюминия, применяющийся при получении тканей с водоотталкивающими свойствами с использованием фоботекса [251].

Для определения оптимального содержания фоботекса в смеси была проведена модификация волокнистого материала композициями различного состава. Как видно из данных, приведенных в таблице 7.4, наиболее высокие водоотталкивающие свойства, при полном сохранении маслотталкивающих свойств, сообщаются композицией, содержащей 2-3% фоботекса. При этом устойчивость достигаемых свойств к многократным мыльно-водным обработкам не изменяется.

Таблица 7.4 – Влияние добавок фоботекса ФТЦ на масло-, водоотталкивающие свойства вискозно-лавсановой ткани, модифицированной латексом ЛФМ-Д

Концентрация в дисперсии, %		Маслоотталкивающие свойства, усл.ед.	Водоотталкивающие свойства, Н/м ²
фоботекса	сополимера		
2,0	0	0	3000
1,0	1,3	110-120	2000
1,5	1,3	110	2600
2,0	1,3	110	2800
3,0	1,3	110	2850
4,0	1,3	110	2950
0	1,3	110-120	1650

Таким образом, технологический процесс получения х материалов с высокими и устойчивыми масло-, водоотталкивающими свойствами может

быть осуществлен по непрерывной технологической схеме на оборудовании, применяемом для малосминаемой отделки текстильных материалов. Процесс состоит из следующих технологических стадий:

1. Обработка ткани композицией, содержащей 1,7-1,8% (по сополимеру) латекса ЛФМ-Д и 2,6-2,8% фоботекса ФТЦ на плюсовке, с последующим отжимом;
2. Сушка при температуре 105-110°C в сушильной камере с принудительной циркуляцией воздуха в течение 170-175 с.;
3. Термообработка ткани при 150-155 °С в течение 180 с.

Этот технологический режим опробован в производственных условиях в отделочных цехах ряда текстильных предприятий и выпущены опытные партии модифицированных тканей различного ассортимента (приложение В).

Таблица 7.5 – Физико-механические, гигиенические и масло-, водоотталкивающие свойства модифицированных материалов

№ п/п	Наименование показателей	Вискозно-лавсановая ткань обр. 335		Хлопчатобумажная ткань (арт 3165)	
		исходная	модифицированная	исходная	модифицированная
1.	Масса 1м ² , г	256,6	258,7	215,8	228,2
2.	Разрывная нагрузка, Н <u>основа</u> уток	1200	1160	428	430
		800	746	595	537
3.	Раздирающая нагрузка, Н <u>основа</u> уток	<u>70</u>	<u>68</u>	<u>25</u>	<u>25</u>
		69	69	38	34
4.	Удлинение, % <u>основа</u> уток	<u>22</u>	<u>20</u>	<u>4,6</u>	<u>4,5</u>
		21	21	28	27
5.	Гигроскопичность, %	10,3	10,0	-	-
6.	Воздухопроницаемость, дм ³ /м ² ·с	67,5	68,0	100	89,6
7.	Маслоотталкивающие свойства, усл.ед.	0	110-120	0	120
8.	Водоотталкивающие свойства, Н/м ²	0	2800	0	2300

В таблице 7.5 приведены некоторые физико-механические и гигиенические свойства модифицированных в опытно-промышленных условиях волокнистых материалов. Как видно из этих данных модификация тканей фторсодержащим сополимером не приводит к снижению указанных свойств. Сохранение физико-механических показателей объясняется тем, что сополимер-модификатор располагается только в поверхностном слое волокна, образуя тонкую равномерную пленку, что четко видно при изучении методом электронной сканирующей микроскопии срезов вискозных волокон после удаления целлюлозы (рисунок 7.1), и, вероятно, не разрушает структуры волокна.

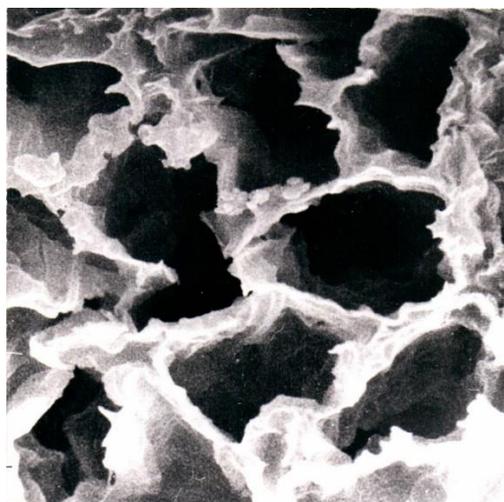


Рисунок 7.1 - Фотография поперечных срезов вискозных волокон, модифицированных латексом ЛФМ-Д. Увеличение 3000

Следует отметить, что снижение смачиваемости модифицированных тканей водой и маслами не приводит к уменьшению показателей гигиенических свойств, таких как – гигроскопичность, влагоотдача, воздухопроницаемость [252]. По-видимому, образующаяся на поверхности волокна полимерная пленка обладает высокой пористостью, т.к. после модификации общий объем пор ткани, как показано методом контактной порометрии, не изменяется (рисунок 7.2).

Как указывалось, ранее, существенным преимуществом модифицированных целлюлозных материалов, полученных с применением сополимеров, содержащих реакционноспособные группы, является высокая устойчивость достигаемых свойств к водно-щелочным обработкам (стиркам), действию органических растворителей, применяемых в химчистке, и другим обработкам.

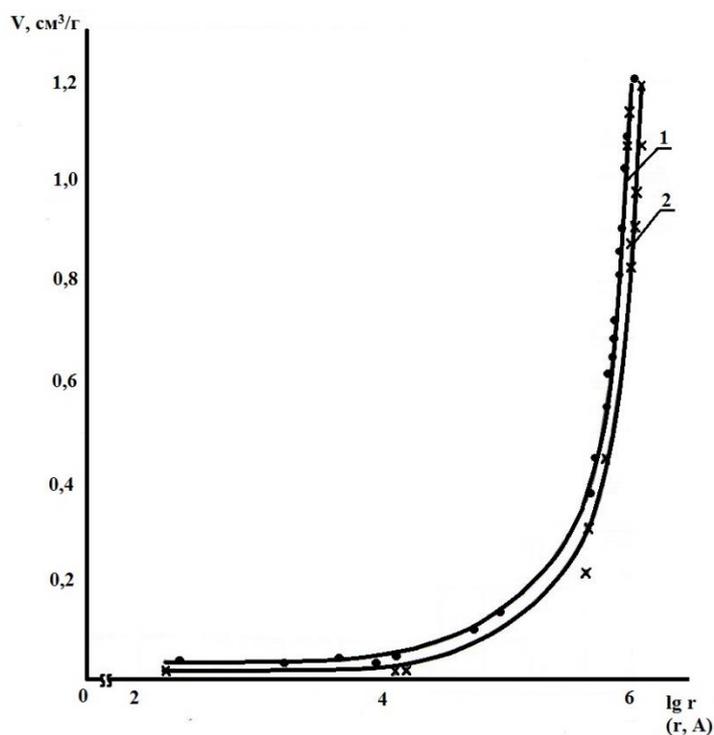


Рисунок 7.2 - Кривые распределения пор по радиусам для исходной (1) и модифицированной латексом ЛФМ-Д (2) вискозно-лавсановой ткани (обр. 335)

При изучении устойчивости маслоотталкивающих свойств вискозно-лавсановой ткани, модифицированной латексом ЛФМ-Д, установлено, что в процессе многократных циклов стирок химический состав и свойства модифицированных материалов изменяются так же, как и свойства промышленного образца вискозно-лавсановой ткани, полученного с применением латекса ЛФМ-3 (таблица 7.6).

Известно, что волокнистые материалы, модифицированные фторорганическими соединениями, вследствие малого набухания в водных средах с большим трудом очищаются от загрязнений, что снижает эффективность их использования для спецодежды.

Таблица 7.6 – Влияние различных обработок на состав и свойства модифицированных целлюлозных материалов

Свойства	Латекс, использованный для модификации	
	ЛФМ-Д	ЛФМ-3
Содержание сополимера, %	1,48	1,52
Маслоотталкивающие свойства, усл.ед.		
- первоначальные	120	120
- после 2/4/10 циклов мыльно-содовых стирок	100/90/70	100/90/70
- после 2/4/10 циклов нейтральных стирок	100/100/90	100/90/90
после 5/10 циклов химчисток	110/110	120/110
Содержание сополимера после 10 циклов:		
-мыльно-содовых стирок	1,08	1,19
- нейтральных стирок	1,21	1,24
- химчисток	1,38	1,47

В таблице 7.7 приведены данные по отстирываемости хлопчатобумажных тканей, модифицированных латексами ЛФМ-Д и ЛФМ-3 на основе олеофобно-гидрофильного и олеофобного сополимеров соответственно, по сравнению с исходным материалом [204].

Таблица 7.7 - Грязеудаляющие свойства модифицированных хлопчатобумажных тканей

Сополимер	Содержание ДМАЭМА, %	Количество сополимера, % от массы ткани	Отстирываемость после циклов стирки		
			1	5	10
ЛФМ-Д	30	0,72	76,0	73,0	63,0
		1,25	84,0	82,0	72,0
		1,93	86,0	82,0	73,0
ЛФМ-3	-	1,02	63,0	61,0	52,0
-*	-	-	91,0	85,0	80,0

* исходная хлопчатобумажная ткань

Представленные данные показывают, что материалы, модифицированные латексом ЛФМ-Д, наряду с высокими масло-, водоотталкивающими свойствами, обладают и грязеудаляющими свойствами, т.е. способностью легко отстирываться. Это связано, вероятно с эффектом «flip-flop», т.е. способностью олеофобно-гидрофильного сополимера, в отличие от олеофобного, по-разному ориентироваться в воздушной и водной. На воздухе фторалкильные радикалы сополимера ориентируются перпендикулярно к модифицированной поверхности, образуя новую поверхность с минимальной поверхностной энергией. При переносе обработанной ткани в водную среду происходит переориентация звеньев макромолекул сополимера на поверхности материала гидрофильными звеньями наружу, способствуя увеличению поверхностной энергии ткани. Переориентация звеньев сополимера в воде, делая поверхность полимерной пленки гидрофильной, улучшает смачиваемость ткани и тем самым облегчает удаление загрязнений. Во время сушки происходит обратная переориентация сегментов [3].

Высокие масло-, водоотталкивающие свойства, а также физико-механические и гигиенические свойства целлюлозных материалов, обработанных латексом ЛФМ-Д, обуславливают перспективность использования этого продукта, взамен латекса ЛФМ-3 на основе полимера М-1. Разработанная технология позволит снизить стоимость модифицированных материалов, за счет уменьшения себестоимости латекса ЛФМ-Д по сравнению с латексом ЛФ-М на 28,8% [202].

7.2. Разработка оптимального технологического режима модификации целлюлозных материалов с использованием латекса ЛФМ-2. Исследование свойств модифицированных материалов

Для установления оптимальных условий технологического процесса получения модифицированных целлюлозных материалов, обладающих с

высокими и устойчивыми кислотоотталкивающими свойствами с использованием латекса ЛФМ-2 как и предыдущем случае методом был выбран план второго порядка для исследования трех факторов.

В качестве критериев оптимизации были выбраны:

Y_1 - эффективность ($\varepsilon, \%$) реакции взаимодействия целлюлозы с фторсодержащим сополимером;

Y_2 - кислотоотталкивающие свойства образцов модифицированных материалов (по отношению к 93% серной кислоте, мин).

Предварительными исследованиями было показано, что эффективность реакции сополимера латекса ЛФМ-2 с целлюлозой и кислотоотталкивающие свойства модифицированных материалов зависят от таких условий обработки, как: температура сушки (t_c), температура и продолжительность термообработки (t_T , τ_T). Эти параметры и были выбраны в качестве управляемых факторов: $X_1 = t_c$ ($^{\circ}\text{C}$); $X_2 = t_T$ ($^{\circ}\text{C}$); $X_3 = \tau_T$ (с).

Основной уровень параметров процесса (X_1 , X_2 , X_3) и интервал их варьирования, выбранный на основании результатов предварительных исследований и литературных данных, в натуральном и кодовом масштабах представлен в таблице 7.8.

Таблица 7.8 – Диапазон варьирования выбранных параметров

Уровни плана	Код	Параметры технологического процесса		
		Температура сушки, $^{\circ}\text{C}$ (X_1)	Температура термообработки, $^{\circ}\text{C}$ (X_2)	Продолжительность термообработки, с (X_3)
Верхний уровень	+	112	152	252
Основной уровень	0	100	140	180
Нижний уровень	-	88	128	108
Шаг варьирования	Ш	12	12	72
Звездные точки	+1,68	120	160	350
	-1,68	80	120	60

Реализацию плана эксперимента проводили по описанной выше схеме на модельной лабораторной плюсовочной-сушильно-термофиксационной установке фирмы «Бенц». В качестве исходного материала использовалась хлопчатобумажная ткань (арт. 3162). План эксперимента и результаты исследований приведены в таблице 7.9.

При проведении эксперимента на постоянном уровне поддерживали следующие параметры технологического процесса:

1. Концентрация латекса ЛФМ-2 -2%
2. Концентрация хлористого аммония - 1%
3. Степень отжима - 100%
4. Продолжительность сушки 180 с.

Таблица 7.9 – План и результаты проведения эксперимента в натуральном и кодовом масштабе

№ опыта	X ₁		X ₂		X ₃		Y ₁	Y ₂
	код	натур.	код	натур.	код	натур.		
1	+	112	+	152	+	252	100	270
2	+	112	+	152	-	108	100	270
3	+	112	-	128	+	252	96	100
4	+	112	-	128	-	108	95	160
5	-	88	+	152	+	252	100	300
6	-	88	+	152	-	108	100	180
7	-	88	-	128	+	252	83	120
8	-	88	-	128	-	108	87	90
9	-1,68	80	0	140	0	180	85	160
10	+1,68	100	0	140	0	180	100	200
11	0	100	-1,68	120	0	180	68	100
12	0	100	+1,68	160	0	180	100	300
13	0	100	0	140	-1,68	60	84	150
14	0	100	0	140	+1,68	350	100	240
15	0	100	0	140	0	180	92	240
16	0	100	0	140	0	180	95	240
17	0	100	0	140	0	180	100	240
18	0	100	0	140	0	180	96	240
19	0	100	0	140	0	180	88	260
20	0	100	0	140	0	180	100	220

При расчете на ЭВМ и последующем анализе коэффициентов получены следующие уравнения регрессии:

$$Y_1 = 95,16 + 4,04 X_1 + 7,45X_2 - 3,75X_1X_2 \quad (7.4)$$

$$Y_2 = 240,40 + 12,97 X_1 + 64,85X_2 + 17,66 X_3 - 26,25X_1X_2 + 18,75X_2X_3 - 21,95 X_1^2 - 14,89 X_2^2 - 16,66 X_3^2 \quad (7.5)$$

Анализ уравнений позволяет сделать вывод о том, что на эффективность реакции присоединения (7.4) существенное влияние оказывают X_1 (температура сушки) и X_2 (температура термообработки), с их увеличением эффективность присоединения возрастает. На кислотоотталкивающие свойства (7.5) оказывают влияние все три фактора технологического процесса, с их увеличением кислотоотталкивающие свойства модифицированной хлопчатобумажной ткани возрастают.

Поскольку полученные расчетные значения критерия Фишера ($F_1 = 4,39189$ и $F_2 = 1,5447$), меньше его табличного значения для трехфакторного эксперимента (5,05), то оба уравнения являются адекватными.

Поиск оптимальных значений входных параметров изучаемого процесса осуществлялся по математической модели (упрощенному уравнению регрессии) путем анализа на ЭВМ [189]. Математическая задача оптимизации процесса формулировалась следующим образом: рассчитать оптимальный режим (X_1, X_2, X_3) для получения параметров оптимизации $Y_1=100$ и $Y_2=6$ ч=360мин.

Получены следующие оптимальные значения управляемых факторов: $t_c = 112^\circ\text{C}$; $t_T = 152^\circ\text{C}$; $\tau_T = 252$ с. При этих условиях эффективность присоединения будет равна 100%, а кислотоотталкивающие свойства по отношению к 93% серной кислоте будут сохраняться в течение ~ 6 часов. Воспроизводимость этих расчетных значений управляемых факторов была полностью подтверждена экспериментальными данными, полученными в лабораторных условиях.

Таким образом, найденный оптимальный режим позволяет по непрерывной технологической схеме получать модифицированные материалы, обладающими высокими и устойчивыми кислото-отталкивающими свойствами.

Таблица 7.10 - Физико-механические, гигиенические и кислото-, водоотталкивающие свойства тканей, модифицированных латексом ЛФМ-2

Наименование показателей	Вискозно-лавсановая ткань обр. 335		Хлопчатобумажная ткань (арт 3053) (арт 3165)			
	исходная	модифицированная	исходная	модифицированная	исходная	модифицированная
Масса 1м ² , г	256,6	260,0	212,7	216,7	215,7	217,8
Разрывная нагрузка, Н						
<u>основа</u>	<u>1200</u>	<u>1100</u>	<u>590</u>	<u>600</u>	<u>428</u>	<u>435</u>
<u>уток</u>	<u>800</u>	<u>750</u>	<u>1120</u>	<u>1020</u>	<u>595</u>	<u>560</u>
Раздирающая нагрузка, Н						
<u>основа</u>	<u>70</u>	<u>58</u>	<u>44</u>	<u>37</u>	<u>25</u>	<u>20</u>
<u>уток</u>	<u>69</u>	<u>52</u>	<u>52</u>	<u>48</u>	<u>38</u>	<u>-</u>
Удлинение, %						
<u>основа</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>5,7</u>	<u>5,5</u>	<u>4,6</u>	<u>4,5</u>
<u>уток</u>	<u>21</u>	<u>21</u>	<u>20</u>	<u>20</u>	<u>28</u>	<u>27</u>
Гигроскопичность, %	10,3	9,5	-	-	-	-
Устойчивость к истиранию, циклы	9504	8850	1453	1444	-	-
Воздухопроницаемость, дм ³ /м ² ·с	67,5	65,0	197	198	100	89,5
Время проникновения капель Н ₂ SO ₄ , ч						
до/после						
10 циклов МСС						
18%	0	6/6	0	6/6	0	6/6
50%	0	6/6	0	6/6	0	6/6
80%	0	5	0	6	0	6
93%	0	3	0	6	0	3
Водоупорность, Н/м ² , до/после 10 циклов МСС	0	<u>1960</u> <u>2080</u>	0	<u>1720</u> <u>2260</u>	0	<u>1670</u> <u>2260</u>

Этот процесс включает следующие технологические стадии:

1. Пропитка ткани 1,8-2,0% латексом ЛФМ-2 с последующим отжимом 80-85%;

2. Сушка при температуре 110-115 °С в сушильной камере с принудительной циркуляцией воздуха в течение 180 с.;
3. Термообработка ткани при 150-155 °С в течение 260 с.

Разработанный технологический режим модификации был проверен в производственных условиях отделочных цехов ряда текстильных предприятий. Выпущены опытные партии волокнистых материалов различного ассортимента (приложения Г-Е). В таблице 7.10 приведены результаты испытаний физико-механических, гигиенических и кислото-, водоотталкивающих свойств тканей, модифицированных в производственных условиях.

Как видно из этих данных, физико-механические свойства модифицированных тканей существенно не отличаются от этих же показателей для исходных материалов. Это объясняется тем, что, как и при использовании латекса ЛФ-МД (см. раздел 7.1), сополимер-модификатор, образуя тонкую пленку на поверхности волокна, не нарушает его структуры (рисунок 7.3).

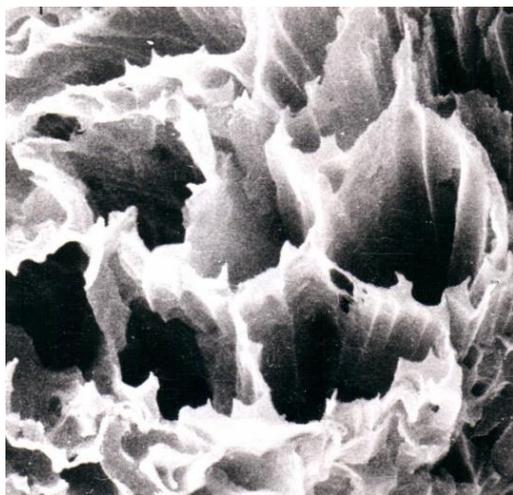


Рисунок 7.3 - Фотография поперечных срезов вискозных волокон, модифицированных латексом ЛФМ-2

Интересным является тот факт, что, несмотря на достаточно высокую гидрофобность сополимера М-9-СТ-МОЛ, гигиенические свойства модифицированных им материалов не ухудшаются. Методом контактной,

эталонной порометрии установлено, что общий объем пор хлопчатобумажной ткани после модификации изменяется незначительно с $0,1566 \text{ см}^3$ до $0,1439 \text{ см}^3$ (рисунок 7.4), вероятно из-за образования на волокне пористой пленки [202].

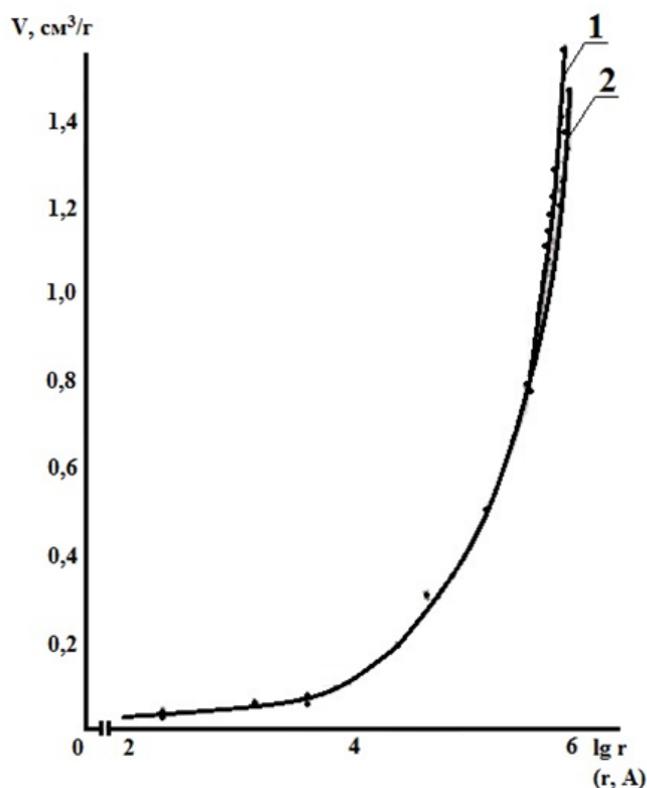


Рисунок 7.4 - Кривые распределения пор по радиусам для исходной (1) и модифицированная латексом ЛФМ-2 (2) хлопчатобумажной ткани (арт 3162)

Кислото-, водоотталкивающие свойства материалов, модифицированных в производственных условиях, не отличаются от этих же показателей для тканей, полученных в лабораторных условиях.

Важным требованием, предъявляемым к модифицированным материалам, является, как уже указывалось, их способность сохранять сообщаемые им свойства в процессе эксплуатации. В связи с этим была изучена устойчивость кислото-, водоотталкивающих свойств тканей, обработанных латексом ЛФМ-2, в процессе различных обработок по сравнению с промышленными образцами хлопчатобумажной ткани (арт. 3053) с кислотоотталкивающей пропиткой (латекс СВХ и парафиностеариновая эмульсия) и вискозно-лавсановой ткани, модифицированной смесью латекса ЛФМ-3 и фоботекса ФТЦ.

Данные о кислото-, водоотталкивающих свойствах материалов после мыльно-содовых стирок (МСС) по ГОСТ 124049 и химических чисток (ХЧ) по ГОСТ 21050-75 приведены в таблице 7.11.

Таблица 7.11 – Устойчивость свойств модифицированных материалов к различным обработкам

Латекс, используемый для модификации	Тип ткани	Содержание сополимера, % от массы ткани	Время проникновения капель H ₂ SO ₄ , ч				Водоупорность, Н/м ² до/после 10 циклов: МСС/ ХЧ	% потери прочности (по основе) после обработки H ₂ SO ₄	
			до/после 10 циклов: МСС/ ХЧ	18%	50%	80%		93%	50% 1 ч
ЛФМ-2	Хлопчатобумажная (арт. 3053)	1,68	6/6/6	6/-/6	6/-/-	6/-/6	1720/2260/2300	33	35
СВХ		-	6/1/6	6/0/6	1/0/0	0/0/0	1300/1600/1700	35	46
-		0	0	0	0	0	0	37	100
ЛФМ-2	Вискозно-лавсановая (обр.335)	1,52	6/6/6	6/6/6	5/-/6	3/-/6	1960/2080/2600	14	-
ЛФМ-3		1,50	6/6/6	5/6/6	4/3/6	3/1/6	2000/1500/2700	-	-
-		0	0	0	0	0	0	55	-

Как видно из данных этой таблицы, хлопчатобумажная ткань, обработанная латексом ЛФМ-2, обладает более высокими и значительно более устойчивыми кислото-, водоотталкивающими свойствами по сравнению с промышленным образцом. Кроме того, модифицированные материалы обладают и более высокой кислотостойкостью. Так, после выдерживания в 80% растворе серной кислоты в течение 0,5 часа разрывная прочность его снижается на 35%, в то время как промышленный образец, обработанный латексом СВХ, теряет 46% прочности, а исходная хлопчатобумажная ткань полностью разрушается.

Вискозно-лавсановая ткань, модифицированная с использованием латекса ЛФМ-2, обладает примерно такими же кислото-, водоотталкивающими свойствами как и промышленный образец вискозно-лавсановой ткани, обработанной латексом ЛФМ-3.

Полученные данные, а также положительные испытания в опытной носке (приложения Ж и З), свидетельствуют о перспективности и целесообразности практического использования для получения текстильных материалов с высокими и устойчивыми кислото-, водоотталкивающими свойствами латекса ЛФМ-2.

В [202] показано, что при использовании разработанного способа возможен экономический эффект за счет уменьшения расхода пара и электроэнергии, увеличения прибыли при получении высококачественной продукции и за счет увеличения срока службы спецодежды в 2 раза.

7.3. Разработка параметров процесса модифицирования волокнистых материалов композициями на основе нанодисперсного латекса

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 и использована нелинейная двухфакторная модель [189].

Поскольку эффективность модифицирования волокнистых материалов фторполимерами определяется снижением расхода модификатора и энергозатрат на сушку и термообработку. Основными управляющими 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 модифицированного материала (Y_1), угол смачивания вазелиновым маслом (Y_2) и угол смачивания водой (Y_3) [185].

Основной уровень параметров процесса выбирался на основании экспериментальных и литературных данных. Плановая и рабочая матрица эксперимента, в которой указаны конкретные условия проведения каждого опыта, представлены в таблице 7.12.

Таблица 7.12 – Плановая и рабочая матрица модели второго порядка для двухфакторного эксперимента

Входные параметры		Кодовое обозначение	Расход полимера, % (X_1)	Температура, °C (X_2)	
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_1		X_2	
		Код.	Натур.	Код.	Натур.
«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

Таблица 7.13 – Свойства вязкозных материалов, модифицированных латексом ЛФМ-Н-У

Опыт №	Y_1 (M_y , у.е.)	Y_2 (Θ_M , °)	Y_3 (Θ_B , °)
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

Модифицирование вязкого материала (ткань и нить) проводили по схеме, описанной ранее: пропитка, отжим, сушка и термообработка. Антиадгезионные свойства модифицированного материала приведены в таблице 7.13.

Расчет и анализ коэффициентов регрессии проводился на ЭВМ по специальной программе [189].

В результате проведенных расчетов были получены следующие адекватные уравнения регрессии с учетом значимости коэффициентов для всех выходных параметров вязких материалов, модифицированных латексом ЛФМ-Н-У:

$$Y_1 = 92,00 + 14,46 X_1 - 9,19 X_2^2 - 5,44 X_2^2 \quad (7.6)$$

$$Y_2 = 83,20 - 5,22 X_2^2 - 3,22 X_2^2 \quad (7.7)$$

$$Y_3 = 83,80 - 2,00 X_1 X_2 - 3,84 X_1^2 - 2,84 X_2^2 \quad (7.8)$$

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 7.5-7.7.

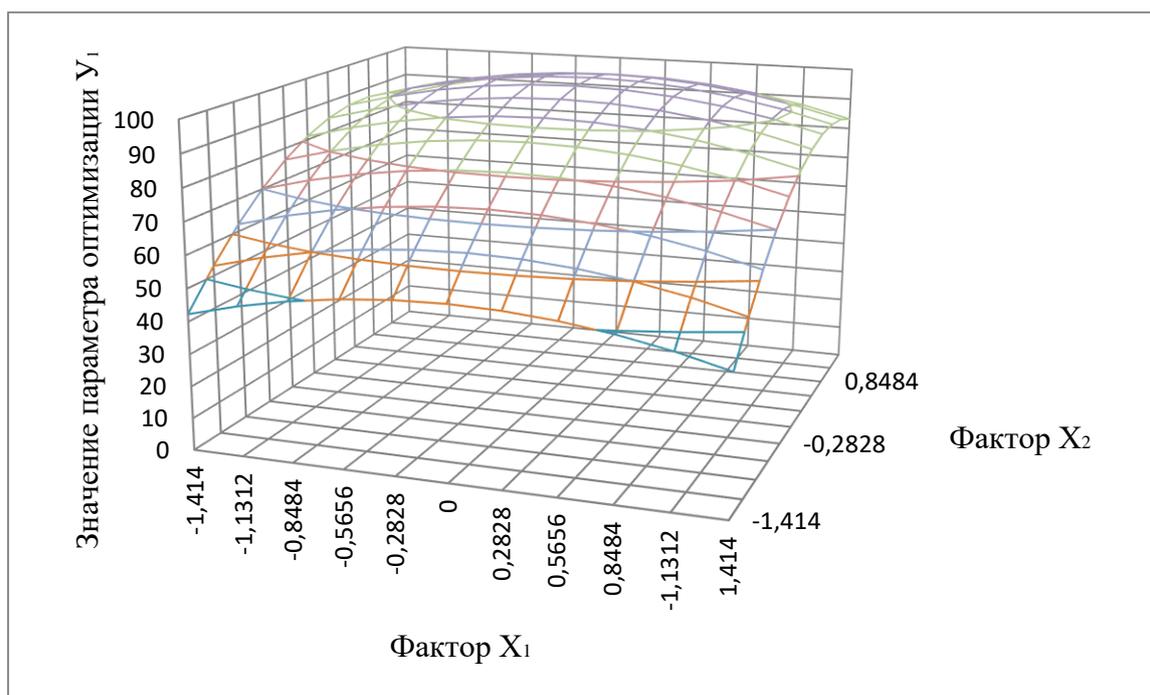


Рисунок 7.5 – Поверхность отклика в трехмерном пространстве для Y_1

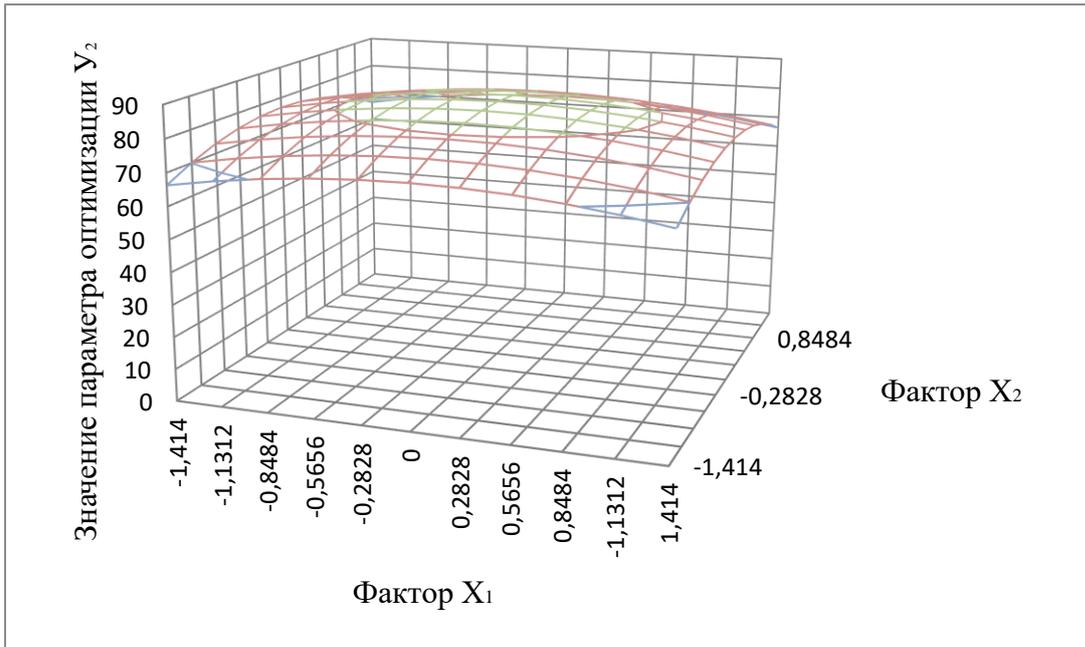


Рисунок 7.6 – Поверхность отклика в трехмерном пространстве для Y_2

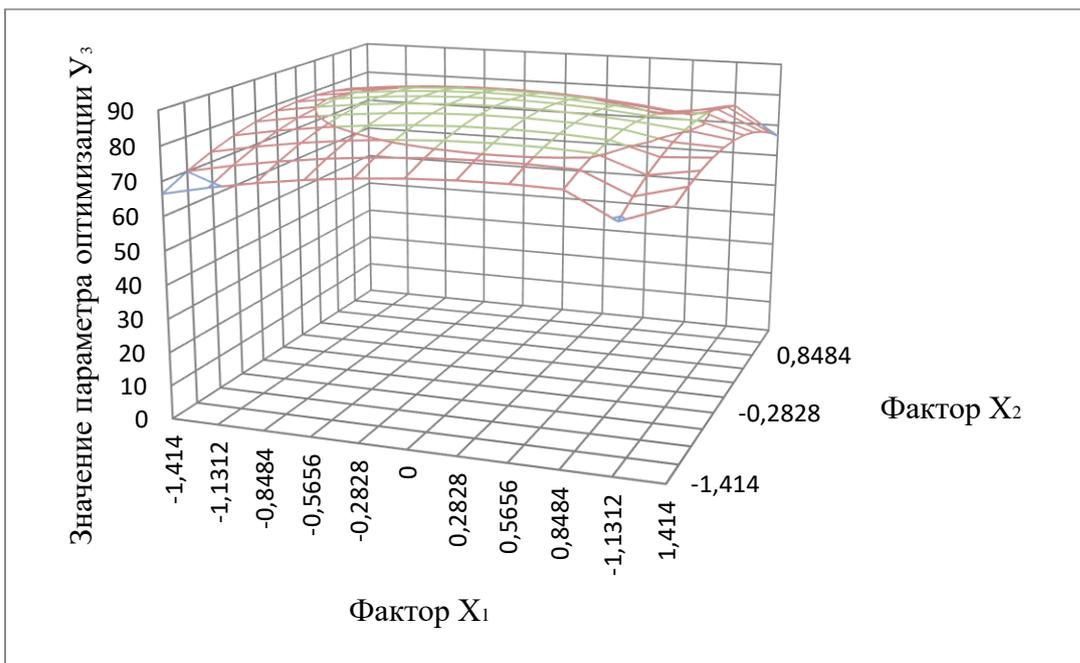


Рисунок 7.7 – Поверхность отклика в трехмерном пространстве для Y_3

Анализ данных этих рисунков, позволил установить оптимальные значения основных параметров процесса:

- расход полимера – 0,6%;
- 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 [40].

Таким образом, использование латекса ЛФМ-Н-У 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.

Методом сорбции паров воды при различных парциальных давлениях определена величина свободной удельной поверхности $S_{уд}$ вязкозных волокон, модифицированных латексом ЛФМ-Н-У. Согласно полученным данным [32], $S_{уд}$ исходного волокна составляет 177 м²/г, а при модифицировании волокон латексом 169 м²/г, т.е. практически не изменяется. Следовательно латекс образует на поверхности волокна пористую пленку, которая не препятствует сорбции паров влаги, что позволяет сохранить гигиенические свойства волокнистого материала.

Были проведены токсикологические исследования модифицированных материалов³. Оценка результатов испытания осуществлялась путем сравнения полученных значений индексов токсичности для исследованных образцов и допустимого интервала индекса токсичности. Материал считается нетоксичными, если его индекс токсичности составляет 70-120%.

³ Исследования проведены в научно-испытательном центре «Шелк» Учреждения Центр «СКС», под руководством Севостьяновой Ю.Я., которой автор выражает благодарность

Установлено, что волокнистые материалы, модифицированные латексом ЛФМ-Н-У, имеют индекс токсичности 87-89 %, т.е. являются нетоксичными [252].

Как показано ранее (глава 6.1), осаждение латексных частиц композиционной структуры на волокнистом материале приводит к образованию модифицирующего слоя с низкой поверхностной энергией за счет расположения наноразмерных частиц ЛФМ-Н-У на поверхности крупных частиц СКД-1С.

Для поиска оптимального состава для модифицирования волокнистых материалов указанными композициями на основе нанодисперсного латекса ЛФМ-Н-У и латекса СКД-1С также, как и в предыдущих случаях, использовали прием математического планирования эксперимента, в частности, нелинейную модель второго порядка для трехфакторного эксперимента [189]. Входными параметрами являлись содержание в композиции фторсодержащего полимера латекса ЛФМ-Н-У (X_1 , %), концентрация электролита $BaCl_2$ (X_2 , г/л) и суммарный расход полимеров-модификатора (X_3 , %).

Включение в состав модифицирующей композиции электролита, как показано в главе 5.1, способствует повышению уровня водо-, маслоотталкивающих свойств модифицированных материалов [239]. В качестве выходных параметров для оценки гидро-, олеофобных свойств материалов были выбраны: угол смачивания водой $\Theta_{в,^\circ}$ (Y_1) и угол смачивания вазелиновым маслом $\Theta_{м,^\circ}$ (Y_2).

Модифицирование вязкозной ткани проводили по вышеприведенной схеме. Значения входных параметров для нелинейной модели второго порядка для трехфакторного эксперимента представлены в таблице 7.14.

Таблица 7.14 – 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, ВаCl ₂ , г/л		Суммарный расход полимеров, %	
		Код.	Натур.	Код.	Натур.	Код.	Натур.
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	+1,68 -1,68	80 20		1,4 0,2		1,84 0,16	
Опыт №		X ₁		X ₂		X ₃	
		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 7.15.

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

$$Y_1 = 129,88 + 2,47X_1 + 2,14X_3 + 1,94 X_1 X_2 + 0,86 X_1 X_3 \quad (7.9)$$

$$Y_2 = 115,92 + 2,26 X_1 + 2,25X_3 + 1,87 X_1 X_2 \quad (7.10)$$

Таблица 7.15 – Свойства вязкой ткани, модифицированной композицией на основе латекса ЛФМ-Н-У

Опыт №	Y_1 ($\Theta_v, ^\circ$)	Y_2 ($\Theta_m, ^\circ$)
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

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

Анализируя полученные уравнения, можно сделать вывод о том, что значения критериев оптимизации (угол смачивания водой, Y_1 и 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. Учитывая значимость коэффициента для эффекта парного взаимодействия (X_1X_2), повышение уровня масло-, водоотталкивающих свойств в меньшей степени

зависит от одновременного увеличения содержания латекса ЛФМ-Н-У в композиции и концентрации электролита BaCl_2 .

Графические изображения поверхностей отклика для Y_1 и Y_2 в трехмерном пространстве при условии, что $X_2 = \text{const}$, представлены соответственно на рисунках 7.8 и 7.9.

Анализируя полученные графические данные, на основе уравнений, описывающих взаимосвязь краевых углов смачивания с составом модифицирующей композиции и ее расходом, были определены 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.

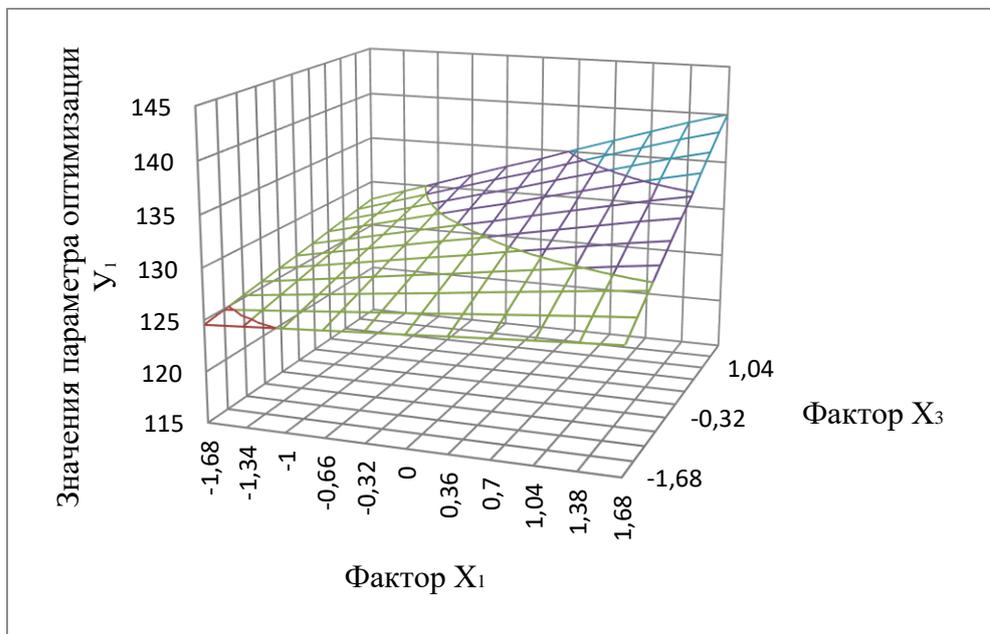


Рисунок 7.8 – Поверхность отклика в трехмерном пространстве для Y_1

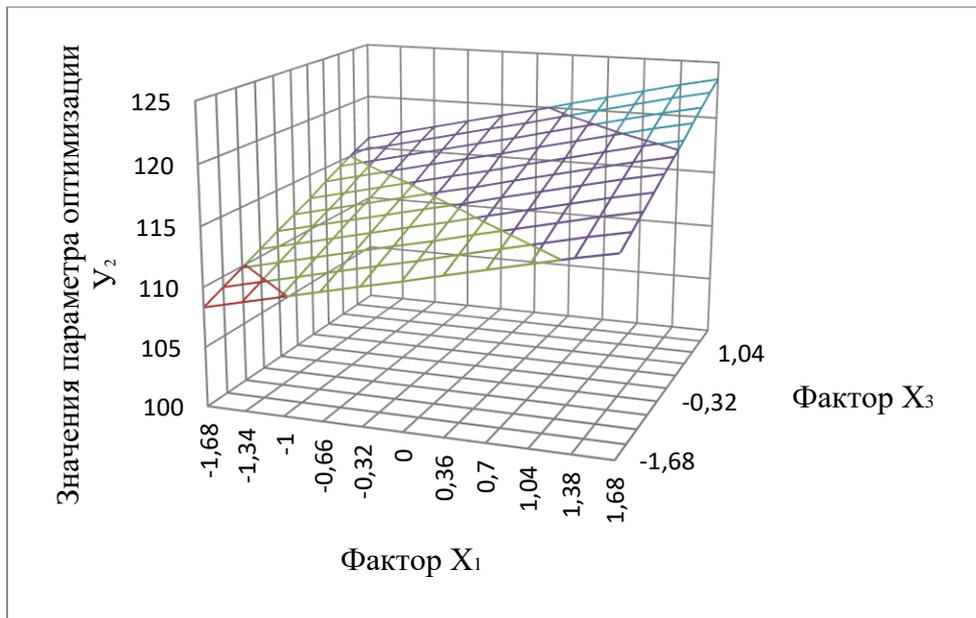


Рисунок 7.9 – Поверхность отклика в трехмерном пространстве для Y_2

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 угла смачивания вазелиновым маслом ($\approx 116^\circ$) и водой ($\approx 130^\circ$), отвечающему ультрагидрофобным поверхностям. На основании полученных результатов были установлены следующие оптимальные параметры 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 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[®]», которая в своем составе содержит огнезащитное вискозное волокно (приложение И).

Таблица 7.16 – 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	Oleophobol CP-C
Поверхностная плотность, г/м ²	219	220	220
Разрывная 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
Маслоотталкивание, 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

Для оценки эффективности и конкурентоспособности композиции на основе нанодисперсного латекса ЛФМ-Н-У была проведена обработка того же материала препаратом импортного производства Oleophobol CP-C («Huntsman

Textile Effects Germany GmbH») и исследованы физико-механические и масло-, водоотталкивающие свойства модифицированной ткани (таблица 7.16). Акт о наработке и исследовании свойств опытно-экспериментальных образцов ткани «Термол[®]», модифицированной фторсодержащим препаратом на основе ЛФМ-Н-У, представлен в приложении К.

Как видно из данных таблицы 7.16, ткань, обработанная композицией на основе латекса ЛФМ-Н-У, обладает такими же высокими и устойчивыми в процессе стирок масло-, водоотталкивающими свойствами, как и при использовании импортного препарата Oleophobic CP-C. Следует отметить, что модифицирование ткани «Термол[®]» фторсодержащими продуктами в обоих случаях приводит к увеличению показателей прочностных свойств, таких как разрывная, раздирающая нагрузка и устойчивость к истиранию.

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.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны научные и технологические принципы получения водных дисперсий полифторалкилакрилатов для поверхностного модифицирования волокнистых материалов с целью придания антиадгезионных свойств. Определена методология направленного воздействия на уровень функциональных свойств за счет изменения строения и состава фторсодержащих сополимеров, состава композиций на их основе, регулирования коллоидно-химических свойств латексов и условий формирования антиадгезионных покрытий.

2. На основании анализа зависимости между химическим строением алкильного радикала большой группы полифторалкилакрилатов (ПФАА) и уровнем антиадгезионных свойств, сообщаемых волокнистым материалам, установлено, что максимально высокий гидро-, олеофобный эффект достигается при использовании полимеров с перфторалкильным радикалом линейного строения, а при переходе к полимерам с разветвленным перфторалкильным радикалом, содержащим атомы кислорода, уровень свойств снижается. Обоснован выбор мономеров для получения полимерных дисперсных систем на их основе: 1,1-дигидроперфторгептилакрилат (М-1), 2-перфторпентокситетрафторпропилакрилат (М-5) и 1,1,5-тригидроперфторамилакрилат (М-9).

3. Синтезированы сополимеры М-1 с мономерами, различающимися степенью гидрофобности (бутилакрилатом, стиролом, N,N-диметиламиноэтилметакрилатом или его четвертичной солью, 1,1,9-тригидроперфторнонилдакрилатом, 1,1,11-тригидроперфторундецилакрилатом). При изучении зависимости маслоотталкивающих свойств от характера нефторированного компонента в составе сополимера установлено, что наиболее эффективными являются сополимеры, имеющие дифильную природу, а также сополимеры, содержащие, наряду с М-1, более дешевые ω -гидрофторалкилакрилаты.

4. Детально изучены закономерности эмульсионной сополимеризации М-1 с N,N-диметиламиноэтилметакрилатом и разработан технологический режим получения латекса этого сополимера (латекс ЛФМ-Д).

5. Обоснована целесообразность использования сополимера М-9 со стиролом для придания высоких кислотоотталкивающих свойств волокнистым материалам. Установлены кинетические параметры процесса эмульсионной сополимеризации М-9 и стирола, разработаны технические условия и технологический режим получения латекса на основе сополимера оптимального состава (ЛФМ-2).

6. Показана возможность увеличения эффективности гидро-, олеофобного действия ПФАА путем регулирования коллоидно-химических свойств латексов на их основе, в частности заряда частиц, который определяется количеством и природой ПАВ и добавлением в дисперсную систему электролита. Экспериментально установлено оптимальное значение электрокинетического потенциала латексных частиц, который обеспечивает высокий уровень антиадгезионных свойств.

7. Установлено, что существенно уменьшить размер латексных частиц полифторалкилакрилатов и повысить эффективность их действия можно введением в дисперсные системы избыточного количества ПАВ или путем ультразвукового воздействия. Показано, что в этих условиях повышается скорость эмульсионной полимеризации М-1 и М-5, достигается 100% конверсия мономера, происходит образование устойчивой дисперсной системы и существенно снижается радиус частиц латексов, достигая наноразмеров. Разработаны оптимальные параметры процесса получения нанодисперсной системы на основе поли М-5 (латекс ЛФМ-Н-У).

8. На основании расчётов потенциальной энергии взаимодействия частиц полимерных дисперсий, показана возможность образования кинетически устойчивых агрегатов из неоднородных частиц на основе композиций фторполимерных латексов с промышленными латексами сополимеров, обладающих умеренной гидро-, олеофобностью. Основными

критериями при выборе и формировании полимерных дисперсий с композиционной структурой частиц являются размер частиц, значение ζ -потенциала и степень гидрофобности полимерной фазы. Использование полимерных дисперсий со структурой частиц типа «ядро-оболочка» одновременно с приданием материалам высокого уровня гидро-, олеофобности обеспечивает экономию фторполимера на 40-50%.

9. Разработанные латексы ЛФМ-Д, ЛФМ-2 и ЛФМ-Н-У и оптимальные параметры модифицирования ими волокнистых материалов положены в основу технологических процессов, осуществляемых по непрерывной схеме на действующем оборудовании. Выпущены опытно-промышленные партии тканей различного ассортимента с масло-, водо-, и кислотоотталкивающими свойствами. Испытания модифицированных материалов в условиях опытной носки показали эффективность их использования в качестве защитной спецодежды.

10. Установлены новые направления переработки полифторалкилакрилатов, которые открывают возможные пути дальнейшего развития исследований по их применению. Показана возможность использования нового экологически чистого способа придания волокнистым материалам антиадгезионных свойств путём нанесения ПФАА на волокнистый материал в среде сверхкритического диоксида углерода. Установлено, что фторполимерное покрытие обеспечивает материалам с антиадгезионными свойствами пролонгированный и регулируемый антимикробный эффект. С использованием метода электроформования показана возможность получения нановолокнистых нетканых материалов с ультрагидрофобными свойствами на основе сополимера латекса ЛФМ-2.

Список сокращений

АМВ – антимикробное вещество

ККМ – критическая концентрация мицеллообразования

М-1 – 1,1-дигидроперфторгептилкрилат

М-5 – 2- перфтопентокситетрафторпропилакрилат

М-9 – 1,1,5 - тригидроперфторамилакрилат

ЛФМ-Д - латекс на основе сополимера 1,1-дигидроперфторгептилкрилата и
N,N-диметиламиноэтилметакрилата

ЛФМ-Н – латекс на основе поли-2- перфтопентокситетрафторпропилакрилата

ЛФМ-2 – латекс на основе сополимера 1,1,5 – тригидроперфторгептилакрилата
и стирола

ЛФМ-3 – латекс на основе поли-1,1-дигидроперфторамилакрилата

ПБК – порог быстрой коагуляции

ПМЧ – полимерно-мономерная частица

ПФАА – полифторалкилакрилат

с.к.СО₂ – сверхкритический диоксид углерода

СТ – стирол

УЗ – ультразвук

ЭКП – электрокинетический потенциал

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание / А.Д. Зимон. – М.: Химия, 1974. – 416 с.
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. Поверхностные свойства фторполимеров / А. Питтман // В кн. Фторполимеры / под ред. И.Л. Кнунянца, В.А. Пономаренко.- М.: Мир, 1975. - С. 340-364.
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. Hollies, N.R., Kaessinger M.M., Bogaty H.W. Water transport mechanisms in textile material / N.R. Hollies //Text. Res. J. – 1956. – V. 26. – P.829-835.
8. Quere, D. Wetting and roughness / D. Quere // Annu. Rev. Mater. Res.- 2008.- № 38.- P. 71-99.
9. Создание покрытий для придания супергидрофобных свойств поверхности силиконовых резин / А.С. Мышковский, А.С. Пашинин, А.Ю. Цивадзе, Д.И. Ярова // Российские нанотехнологии.- 2008.- т. 3.- № 9-10. - 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 / Л.С. Слеткина, С.Е. Козлова, Ю.Я. Севостьянова // ЖВХО им. Д.И. Менделеева.- 1981.- Т. 26, №4.- С. 55-59.

14. Chemical and water protective surface on cotton fabric by pad-knife-pad coating of WPU-PDMS-TMS / Moiz Arsheen, Vijayan Arun, Padhye Rajiv, Wang Xin // Cellulose. – 2016. – 23, №5, С. 3377–3388.
15. Мельников, Б.Н. Современные способы заключительной отделки тканей из целлюлозных волокон / Б.Н. Мельников, 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. Оpubл. 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 // Рос. хим. журн.- 2008.- Т. LII, №3.- С. 66-72.
20. Кричевский, Г.Е. Нано-, био-, химические технологии в производстве нового поколения волокон, текстиля и одежды. / Г.Е. Кричевский.- М., 2011.- 528 с.
21. 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. Yorigimichi, K. Shuji, K. Yoshihiro, I. Motohiro.- №06000939.6; Заявл. 17.01.2006; Оpubл. 26.07.2006.
23. 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.- №5.- С.21-26.
24. Экспериментальные исследования абсорбции воды и реологических свойств смесей политетрафторэтилен/полиамид 6 и политетрафторэтилен

- /полиамид / Н. Xiao, W. Luo, G. Wu, R. Zhao // Polym. Mater. Set. Technol. Eng.- 2007.- №2.- С. 179-182, 186.
25. Исикава, Н. Соединения фтора. Синтез и применение / Н. Исикава. – М. Мир, 1990. – 407 с.
 26. Чапурина, М.А. Синтез и использование для модифицирования химических волокон новых фторсодержащих полимеров: дис....канд. хим. наук: 02.00.06/ Чапурина Маргарита Александровна.- М., 2007.- 144 с.
 27. Плотникова, Е.В. Исследование процесса модифицирования волокнистых материалов латексами фторсодержащих сополимеров с композиционной структурой частиц: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.15 / Плотникова Елена Валерьевна.- М., 2000.- 132 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. Fabrication of the hierarchically roughened bumpy-surface topography for the long-lasting highly oleophobic «lotus effect» on cotton fibers / Vasiljevic J., Zorko M., Tomsic B., Jerman I. et.al. // Cellulose. – 2016. – 23, №5, С.3301–3318.
 30. Fabrication of superhydrophobic fabric coating using microphase-separated dodecafluoroheptyl-containing polyacrylate and nanosilica / An Q., Xu W., Hao L., Fu Y., Huang L. // Appl. Polym. Sci. – 2013. – 128, №5, С.3050-3056.
 31. Synthesis of cationic core-shell fluorine-containing polyacrylate soap-free latex and its application on cotton substrate / Xu W., An Q., Hao L., Sun Z., Zhao W. // Fiber. & Polym. – 2013. – 14, №6. – С. 895-903.
 32. Веденеева, И.В. Новые дисперсии на основе фторсодержащих полимеров для поверхностного модифицирования целлюлозных волокон: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Веденеева Ирина Владимировна.- М., 2007.- 159 с.
 33. Логинов, Б.А. Российские фторполимеры: история, технологии, перспективы / Б.А. Логинов, А.Л. Виллемсон, В.М. Бузник.- М., 2013.- 320 с.
 34. 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.
 35. 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.

36. Исикава, Н. Новое в технологии соединений фтора / Н. Исикава. – М. : Мир, 1984. – 197 с.
37. Жданова Ю. П. Разработка новых методов получения целлюлозных материалов с масло-, водоотталкивающими свойствами: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.15 / Жданова Юлия Петровна. – М., 1981. – 162 с.
38. Синтез привитых сополимеров целлюлозы и 1,1-дигидроперфторгептилакрилата в обратимых окислительно-восстановительных системах / Ю.П. Жданова, М.С.Топельсон, Л.С. Слеткина, И.Ю. Царевская, З.А. Роговин. – Cell. Chem. and Technol. – 1976. - №3. – С. 315-322.
39. Louati, M. Graft copolymerization of polyester fibers with a fluorine-containing monomer / M. Louati [& oth.] // Text. Res. J. – 1999. – V. 69. – № 5. – P. 381-387.
40. Синтез новых типов фторсодержащих производных целлюлозы / Ю.П. Жданова, З.А. Роговин, Л.С. Слеткина, Ф.А. Байбиков, А.В. Кашкин – Cell. Chem. and Technol. – 1980. - №5. – С. 623-631.
41. Заявка 1174484 ЕПВ, МПК⁷ С 09 К 3/18, D 06 M 15/277. Водо- и маслоотталкивающая композиция и способ ее получения / Ohary Kazuya [и др.]. – № 00900843.4; заявл. 20.01.00; опубл. 23.01.02.
42. Пат. 6165545 США, МПК⁷ В 32 В 35/00. Способ обработки тканей для удаления масел и водоотталкивающих средств / Moody Ricard J., Moody Richard J. – № 09/372492; заявл. 12.08.99; опубл. 26.12.00.
43. Пат. 6737489 США, МПК⁷ С 08 F 114/18. Полимеры, содержащие перфторвиниловые эфиры, и их применение / Linert Jeffrey G. [и др.]. – №09/861782; заявл. 21.05.01; опубл. 18.05.04.
44. Пат. 6592988 США, МПК⁷ D 02 G 3/00. Водо- и маслоотталкивающая антистатическая композиция / Thompson Delton R., Klun Thomas P., Lamanna William M. – №09/474711; заявл. 29.12.99; опубл. 15.07.03.
45. Заявка 1221469 ЕПВ, МПК⁷ С 09 G 1/14. Отделочное средство и способ его использования / Ogawa Kazufumi. – № 02002057.4; опубл. 10.07.02.
46. Пат. 6180740 США, МПК⁷ С 08 F 118/00, С 08 F 120/22. Водные эмульсии с увеличенной стабильностью на основе фторсодержащих сополимеров / Fitzgerald John J. – № 09/244712; заявл. 04.02.99; опубл. 30.01.01.
47. Заявка 1201815 ЕПВ, МПК⁷ D 06 M 15/277, D 06 M 15/263. Водоотталкивающие композиции / Shimada Toyomichi, Kaneko Kyoichi, Maekawa Takashige. – № 01125364.8; заявл. 29.10.01; опубл. 02.05.02.

48. Пат. 6740251 США, МПК⁷ D 06 M 15/00, D 06 M 15/256. Фторирование для придания грязеотталкивающих свойств / Materniak Joyce Monson, Murphy Michael. – № 10/207405; заявл. 29.07.02; опубл. 25.05.04.
49. Sherman O.P., Smith S., Johannessen B. // Text. Res. J. 1969. 39, 499. Приведено в [3]
50. Пат. 7056846 США, МПК⁷ D 32, В 29/02. Композиции на основе фторхимических соединений для придания отталкивающих свойств / J.C. Clark, V.B. Malcolm, P.J. Chetan, Z. Qiu.- №10/004847; Заявл. 04.12.2001; Опубл. 06.06.2006; НПК 442/94.
51. Пат. 7094829 США, МПК⁷ C 08, K 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; Опубл. 22.08.2006; НПК 524/544.
52. 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.- Пущино, 2005.- 25 с.
53. Пат. 6207250 США, МПК⁷ B 32 B 3/10. Обработка тканей / Bullock Kyle, Rubin Craig A., Rybin Randy B. – № 09/050514; заявл. 30.03.98; опубл. 27.03.01.
54. Пат. 6165920 США, МПК⁷ B 32 B 5/18. Обработка текстильных материалов для придания им водостойкости, стойкости к пятнам и антимикробных свойств / Rubin Craig A., Rybin Randy B., Bullock Kyle. – № 09/283379; заявл. 31.03.99; опубл. 26.12.00.
55. Пат. 6024823 США, МПК⁷ B 05 B 31/00. Water-resistant and stain-resistant, antimicrobial treated textile fabric / Rubin C.A., Rubin R.B., Bullock K. – № 08/687527; заявл. 21.03.95; опубл. 15.02.00.
56. Заявка 1088873 ЕПВ, МПК⁷ C 09 K 3/18. Вододиспергируемая водо- и маслоотталкивающая композиция / Shimada Toyomichi, Maekawa Takashige. – № 00912932.1; заявл. 29.03.00; опубл. 04.04.01.
57. Xu, W. Applying a nonformaldehyde crosslinking agent to improve the washing durability of fabric water repellency / Welin Xu, Tienwei Shyr // Text. Res. J. – 2001. – V. 71. – № 9. – P. 751-754.
58. Effect of crosslinking agents on water repellency of cotton fabrics treated with fluorocarbon resin / Y. Sato [& oth.] // Text. Res. J. – 1994. – V. 64. – № 6. – P. 316-320.

59. Washing durability of cotton coated with a fluorinated resin: an AFM, XPS and low frequency mechanical spectroscopy study / D. Junue [& oth.] // Text. Res. J. – 2002. – V. 72. – № 9. – P. 832-843.
60. 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
61. Эффективность использования отечественных и импортных препаратов для придания волокнистым материалам масло-, водоотталкивающих свойств / Л.В. Редина, Е.В. Плотникова, Е.В. Евстигнеева, К.П. Хомяков, Н.В. Колоколкина // Хим. волокна. -1999. - № 2. - С. 14-15.
62. Перепелкин, К.Е. Принципы и методы модифицирования волокон и волокнистых материалов / К.Е. Перепелкин // Хим. волокна.- 2005. - № 2.- С. 37-51.
63. Харитонов А.П. Прямое фторирование полимерных изделий – от фундаментальных исследований к практическому использованию / А.П. Харитонов // Рос. хим. журн.- 2008.- Т. LII, №3.- С. 106-111.
64. Харитонов А. П. Кинетика и механизм прямого фторирования полимеров: автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук: 01.04.17 / Харитонов Александр Павлович – Черноголовка, 2005. – 40 с.
65. 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.
66. 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.
67. Mertdogan, A.C. Cosolvency effect of SF₆ on the solubility of poly(tetrafluoroethylene-co-19 mol % hexafluoropropylene) in supercritical CO₂ and CHF₃ / A.C. Mertdogan, M.A. McHugh, M.H. Tuminello // J. Appl. Polym. Sci.- 1999.- v.74.- № 8.- P. 2039-2041.
68. 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.
69. Никитин, Л.Н. Сверхкритический диоксид углерода как активная среда для химических процессов с участием фторполимеров / Л.Н. Никитин, Н.О. Галлямов // Рос. хим. журн.- 2008.- Т. LII, № 3.- С. 56-65.
70. 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.
71. 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.
72. 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.
73. 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.
74. Пат. 7097785 США, МПК⁷ D 06 M 15/00. Fluoropolymer - aminoterminated polidiorganosiloxane compositions for textile treatments / F. Vazquezn.- №11/080588; Заявл. 15.0305; Оpubл. 29.08.06.
75. 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 // Химия фтора: сборник тез. 9 Всероссийской конференции. – М.: ИНЭОС, 2012.- С. 63.
76. 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.
77. Волков, В.А. Модификация волокон текстильных материалов нанослоями фторсодержащих интерполимерных комплексов / В.А. Волков // Хим. волокна.- 2009.- № 6.- С. 12-16.
78. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелин. - М.: Издательство Московского университета, 1982. - С. 297. - 382 с.
79. Мищук, Н. А. Теоретический анализ кинетики коагуляции в броуновских дисперсных системах / Н.А. Мищук // Коллоидный журнал. – 2005. – Т. 67. – № 3. – С. 381-391.
80. Волков, В. А. Влияние коллоидно-химических свойств латексов фторсодержащих полимеров и фторуглеродных ПАВ на модификацию тканей / В. А. Волков, А. Н. Жиронкин, Л. А. Сорокина // Изв. вузов.

- Технология текстильной промышленности. – 1996. – Т. 39. – № 2. – С. 63-68.
81. Волков, В. А. Влияние коллоидно-химических свойств латексов фторсодержащих полимеров и фторуглеродных ПАВ на модификацию тканей / В. А. Волков, А. Н. Жиронкин, Л. А. Сорокина // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 1996. – № 1. – С. 51-55.
 82. Влияние природы эмульгатора и коллоидно-химических свойств латексов фторсодержащих полимеров на маслоотталкивающие свойства тканей / В. А. Волков, Л.С. Слеткина, Н.В. Колоколикна, Л.А. Сорокина // ЖПХ. – 1994. – Т. 67. – № 10. – С. 18-21.
 83. Шабанова, Н. А. Агрегативная устойчивость смесей золя коллоидного кремнезема и полистирольного латекса / Н. А. Шабанова, Т. И. Цун-син, К. Б. Мусабеков // Коллоидный журнал. – 2001. – Т. 63. – № 5. – С. 711-714.
 84. Хавкина, Б. Л. Исследование адсорбции дисперсной фазы латексов акриловых сополимеров волокнами различной природы / Б. Л. Хавкина, Н. А. Талагаева // Коллоидный журнал. – 1980. – Т. 42. – № 5. – С. 1019-1021.
 85. Микрокалориметрическое исследование адсорбции метанола на исходном и модифицированном полифторалкильными группами кремнеземе / Ю. И. Тарасевич [и др.] // Коллоидный журнал. – 2004. – Т. 66. – № 5. – С. 662-668.
 86. Елисеева, В.И. Полимерные дисперсии / В.И. Елисеева.- М.: Химия, 1980.- 296 с.
 87. 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.
 88. Громов, В.Ф. Влияние растворителей на скорости реакций роста и обрыва цепей при радикальной полимеризации / В.Ф. Громов, П.М. Хомиковский // Успехи химии- 1979.- С. 1943-1966.
 89. 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.
 90. 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.

91. 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.
92. Shneider H.I. Zur Teilchenen Bildung Beider Emulsionpolymerization. Eine Literaturanalyse / H.I. Shneider // *Acta polym.*- 1981.- Bd. 32, heft 11, S. 667-680.
93. 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.
94. 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.
95. 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.
96. 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.
97. 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.
98. Шеверева, Н.М. Коллоидно-химические свойства синтетических латексов, полученных с использованием непердельных ПАВ: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.11 / Шеверева Наталья Михайловна.- М., 1991.- 16 с.
99. 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.
100. 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.
101. 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.
102. 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.
 103. 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.
 104. 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.
 105. 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.
 106. Радченко, Ф.С. Эмульсионная полимеризация: методические указания / Ф.С. Радченко, А.Б. Кочнов // ВГТУ: Волгоград, 2005.- 19 с.
 107. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения / Ю.Д. Семчиков.- М.: Издательский центр «Академия», 2003.- 368 с.
 108. Harkins W.D. A general theory of the reaction loci in emulsion polymerization / W.D. Harkins // J. Chem. Phys.- 1945.- P. 381–382.
 109. 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.
 110. Нейман, Р.Э. Практикум по коллоидной химии / Р.Э. Нейман.- М.: Высшая школа, 1972.- 176 с.
 111. 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.
 112. Harkins, W.D. A general theory of the mechanism of emulsion polymerization / W.D. Harkins // J. Am. Chem. Soc.- 1947.- P. 1428–1444.
 113. Вережников, В.Н. Синтез латексов: учебное пособие / В.Н. Вережников, Е.А. Гринфельд.- Воронеж: Химия, 2005.- 47 с.
 114. Иванова, Е.М. Синтез гидрофобно модифицированного полиакриламида в обратных миниэмульсиях: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Иванова Елена Михайловна.- М., 2008.- 116 с.

115. Каргин, В.А. Энциклопедия полимеров / В.А. Каргин.- М.: Советская энциклопедия, 1972.- 1224 с.
116. Усачева, Т.С. Общая химическая технология полимеров. Ч.2. Основы технологии синтеза полимеризационных полимеров: текст лекций / Т.С. Усачева.- Иваново: ИГХТУ, 2006.- 60 с.
117. 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.
118. Chern, C.S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics / C.S. Chern // Prog. Polym. Sci.- 2006.- P. 443-486.
119. Павлюченко, В.Н. Эмульсионная полимеризация неполярных мономеров / В.Н. Павлюченко, С.С. Иванчев // Усп. хим.- 1981.- Т. 50, № 4.- С. 715-745.
120. Павлюченко, В.Н. Кинетические особенности и механизм эмульсионной полимеризации / В.Н. Павлюченко, С.С. Иванчев // Acta polym.- 1983.- № 9.- С. 521-532.
121. Smith, W.V. Kinetics of Emulsion Polymerization / W.V. Smith, R.H. Ewart // J. Chem. Phys.- 1948.- № 6.- P. 592-599.
122. 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.
123. 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.
124. 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.
125. 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.
126. 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.
127. 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.
128. Miniemulsion Copolymerization of Styrene and γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilane: Kinetics and Mechanism / Z.H. Cao,

- G.R. Shan, G. Fevotte, N. Sheibat-Othman, E. Bourgeat-Lami // *Macromolecules*.- 2008.- № 41.- P. 5166-5173.
129. 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.
130. Silfredo, J.B. Poly(vinylalcohol) Grafting in Miniemulsion Polymerization / J.B. Silfredo, J.M. Asua // *Macromolecules*.- 2008.- № 41.- P. 8597-8602.
131. 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.
132. 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.
133. Genggeng, Q. Transients in RAFT Miniemulsion Polymerization in CSTR Trains / Q. Genggeng, W.J. Christopher, J.F. Schork // *Ind. Eng. Chem. Res.*- 2006.- № 45.- P. 7084-7089.
134. Damien, Q. Latex Particles by Miniemulsion Ring-Opening Metathesis Polymerization / Q. Damien, V. Héroguez, Y. Gnanou // *Macromolecules*.- 2005.- № 38.- P. 7977-7982.
135. 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.
136. 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.
137. 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.
138. 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
139. 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.

140. 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.
141. 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.
142. 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.
143. Stability in Styrene / Н. Xinyu, E.D. Sudol, V.L. Dimonie, C.D. Anderson, M.S. El-Aasser // Macromolecules.- 2006.- № 39.- P.6944-6950.
144. 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.
145. 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.
146. Маргулис, М.А. Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях) / М.А. Маргулис.- М.: Высшая школа, 1984.- 272 с.
147. 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.- 03.02.2011
148. 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.
149. Воюцкий, С. С. Аутогезия и адгезия высокополимеров / С. С. Воюцкий. – М. : Ростехиздат, 1960. – 244 с
150. Елисеева, В. И. Новые пленкообразователи для отделки кожи / В. И. Елисеева, М. Н. Жарков, Е. В. Разумовская. – М. : Легкая индустрия, 1967. – 156 с.
151. Лебедев, А. В. Коллоидная химия синтетических латексов / А. В. Лебедев. – Л. : Химия, 1976. – 100 с.
152. Воюцкий, С. С. Физико-химия процессов образования пленок из дисперсий высокополимеров / С. С. Воюцкий, Б. В. Штарх. – М. : Гизлегпром, 1954. – 176 с.

153. Богданова, Ю. Г. Смачивание твердых тел водными растворами бинарных смесей ПАВ. Смачивание низкоэнергетических поверхностей / Ю. Г. Богданова, В. Д. Должикова, Б. Д. Сумм // Колл. журнал. – 2003. – Т. 65. – № 3. – С. 316-322.
154. Богданова, Ю. Г. Смачивание твердых тел водными растворами бинарных смесей ПАВ. Смачивание высокоэнергетических поверхностей / Ю. Г. Богданова, В. Д. Должикова, Б. Д. Сумм // Колл. журнал. – 2003. – Т. 65. – № 3. – С. 323-327.
155. Соболева, О. А. Кинетика десмачиваемости гидрофобных поверхностей при испарении капель растворов ПАВ / О. А. Соболева, Б. Д. Сумм // Колл. журнал. – 2003. – Т. 65. – № 1. – С. 98-102.
156. Синтез латексов и их применение / под ред. А. В. Лебедева [и др.]. – Л.: ГНТИХЛ, 1961. – 368 с.
157. Устинова, З. М. Электронно-микроскопические исследования пленок, полученных из вулканизированных и невулканизированных латексов / З. М. Устинова, Н. М. Фодиман, С. С. Воюцкий // Колл. журнал. – 1973. – Т. 35. – № 1. – С. 95-98.
158. Елисеева, В. И. Роль разветвленности полимерных цепей в процессе пленкообразования латексов / В. И. Елисеева, И. С. Авитисян, П. И. Зубов // Высокомол. соед. Серия А. – 1966. – Т. 8. – № 1. – С. 98-103.
159. Полимеризационные пленкообразователи / под ред. В. И. Елисеевой. – М.: Химия, 1971. – 214 с.
160. Жаркова, Н. Г. Влияние химического строения полимера на процесс пленкообразования из латексов / Н. Г. Жаркова, В. И. Елисеева, П. И. Зубов // Высокомол. соед. Серия А. – 1967. – Т. 9. – № 6. – С. 1201-1206.
161. Синтез карбоксилированных монодисперсных латексов и их самоорганизация в тонких пленках / А. Ю. Меньшикова [и др.] // ЖПХ. – 2005. – Т. 78. – № 1. – С. 161-167.
162. Влияние условий формирования пленок из натурального латекса на их структуру и свойства / Л. А. Лазарева [и др.] // Каучук и Резина. – 1974. – № 6. – С. 16-17.
163. Технология переработки латексов / под ред. Д. П. Трофимовича, В. А. Берестнева. – М.: Научтехлитиздат, 2003. – 372 с.
164. Зубов, П. И. Физико-химические пути понижения внутренних напряжений при формировании полимерных покрытий / П. И. Зубов, Л. А. Сухорева // Коллоидный журнал. – 1976. – Т. 38. – № 4. – С. 643-655.

165. Dynamic wetting of fibers observed in an environmental scanning electron microscope / Wei Q.F. [& oth.] // *Text. Res. J.* – 2003. – V. 73. – № 6. – P. 557-561.
166. Измерение угла смачивания и поверхностная энергия // *The Chemical Journal.* – 2003. – № 8-9. – С. 62-64.
167. Соболев, В. Д. О точности измерения малых краевых углов методом «сидящей» капли / В. Д. Соболев, V. M. Starov, M. G. Velarde // *Колл. журнал.* – 2003. – Т. 65. – № 5. – С. 668-671.
168. Сухарева, Л. А. Влияние рН среды на процесс формирования и свойства покрытий из латексов акриловых полимеров / Л. А. Сухарева, Р. Г. Стефанская, П. И. Зубов // *Коллоидный журнал.* – 1974. – Т. 36. – № 3. – С. 597-601.
169. Заявка 2000101846/04 РФ, МПК⁷ С 08 J 3/05. Способ получения эмульсионной полимеризацией водных дисперсий фторполимера с частицами различного размера / Бледель Херманн, Лер Гернот, Гроссманн Герд. – № 19726802.1; заявл. 18.06.98; опубл. 27.11.01. – РЖХ 02.13 – 19С276П.
170. Pei-Yuan, H. Preparation of fluoroacrylate nanocopolymer by miniemulsion polymerization used in textile finishing / Pei-Yuan Huang, Yu-Chou Chao, Yih-Tyan Liao // *J. of Appl. Polym. Sci.* – 2004. – V. 94. – P. 1466-1472.
171. Пат. 6020061 США, МПК⁷ В 32 В 7/12. Emulsion polymerization using polymeric surfactants / S. M. Hurley, F. C. Hansen, S. C. Johnson. – № 08/842696; заявл. 15.04.97; опубл. 01.02.00.
172. Пат. 2217447 РФ, МПК⁷ С 08 J 3/05, С 08 L 27/18. Водные дисперсии фторполимеров с частицами различного размера / Бледель Херманн [и др.]. – № 2000101846/04; заявл. 18.06.98; опубл. 27.11.03, Бюл. № 33.
173. Ловлейс, А. Алифатические фторсодержащие соединения / А. Ловлейс, Д. Роуч, У. Постельнек. – М.: Ин.литература. 1961. -345 с.
174. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: Химия, Ленингр. Отд-ние, 1977 – 376 с.
175. Хэм, Д. Сополимеризация / Д. Хэм. - М.: Химия, 1971. – 616 с.
176. Баркова, Н.П. Поиск и комплексные исследования перспективных антисептиков / Н.П. Баркова, Г.П. Богачук // Тез. докладов II Росс. нац. конгресса “Человек и лекарство”. – М: Фармединфо. – 1995. – С.178.
177. Торопцева, А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А. М.Торопцева, К. В. Белгородская, В. М. Бондаренко – Л.: Химия. – 1972. – 416 с.

178. Кузнецов, Е. В. по химии и физике полимеров / Е.В. Кузнецов, С.М. Дивгун и др. – М.: Химия. – 1977. – 256 с.
179. Мак-Нейр, Г. Введение в газовую хроматографию / под ред. А.А. Жуховицкого.- М.: Мир, 1970.- 278 с.
180. Климова, В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В.А. Климова.- М.:Химия, 1975. – 223 с.
181. Нейман, Р.Э. Практикум по коллоидной химии (коллоидная химия латексов и поверхностно-активных веществ). – М.: Высшая школа, 1971. – 176 с.
182. Практикум по высокомолекулярным соединениям / под ред. В. А. Кабанова. – М. : Химия,. 1985. – 224 с.
183. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов.- Нижний-Новгород: РАН, Институт физики микроструктур, 2004.- 114 с.
184. 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.
185. Горин М.С. Получение и исследование свойств нанодисперсий полифторалкилакрилатов для модифицирования химических волокон: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Горин Максим Сергеевич.- М., 2014.- 147 с.
186. Волков, В. А. Методические указания к выполнению НИР по курсу «Коллоидная химия» / В. А. Волков, Г. В. Данюшин. – М. : МТИ им. А. Н. Косыгина, 1991. – 48 с.
187. Волков, В. А. Методические указания по коллоидной химии в технологических процессах производства химических волокон и текстильных материалов (электроповерхностные свойства волокон, дисперсий полимеров – латексов) / В.А. Волков. – М. : МТИ им. А. Н. Косыгина, 1990. – 45 с.
188. Hamaker, H. C. The London-van der Waals attraction between spherical particles / H.C. Hamaker // *Physica*. 1937. V. 4. N 10 P. 1058-1070.
189. Химические волокна: основы получения, методы исследования и модифицирование / Т. В. Дружинина, Л.С. Слеткина, И.Н. Горбачева, Л.В. Редина. – М. : МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2006. – 472 с.
190. Grajeck, E. J. Oil and Water Repellent Fluorochemical Finishes for Cotton / E. J. Grajeck, W. H. Petersen // *Text.Res. J.* – 1962. – № 4. – P. 320-331.
191. Пат. 4147851 (США). МКИ² С 08 F 220/24 F. Fluorine-containing oil- and water-repellant copolymers / Raynolds S. заявл. 13.06.78; опубл. 3.04.79.

192. Аналитическая химия: учебное пособие для техникумов / И.А. Попадич, С.Е.Траубенберг, Н.В. Осташенкова, Ф.А. Лысюк. – М: Химия, 1989. – С.164-166
193. Методические указания к лабораторным работам по курсу «Теоретические основы переработки полимеров» / Г.А. Вихорева, Л.В. Редина, Л.С. Гальбрайх Л.С., А.И. Чернухина. – М.: РИО МГУДТ, 2014. – 34 с.
194. Морин, Б.П. Метод анализа волокон на основе привитых сополимеров целлюлозы / Б.П. Морин, М.П. Береза // Хим.волокна. – 1977. - №7. – С. 42-43.
195. Методы эталонной порометрии и возможные области их применения в электрохимии / Ю. М. Вольфович, В.С. Баюцкий, В.Е. Сосенкин, Е.И. Школьников // Электрохимия. – 1980. – т.26, вып.11. – С.1620-1652.
196. Ровенькова, Т.А. Планирование эксперимента в производстве химических волокон / Т.А. Ровенькова. – М.:Химия, 1977. – 176 с.
197. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ениколопян Н.С. Кинетика полимеризационных процессов. – М.: Химия. – 1978. – 320 с.
198. Новые фторсодержащие полимеры для модифицирования свойств поверхности химических волокон / М.А. Чапурина, Л.В. Редина, Л.С. Гальбрайх, Л.С. Слеткина, С.М. Игумнов, Е.Ю. Максарева, К.Е. Наринян // Хим. волокна. - 2005. - № 2. - С.3-5.
199. Поверхностная энергия полиэфирных и вискозных волокон, модифицированных полифторакрилатами / М.А. Чапурина, Л.В. Редина, Л.С. Гальбрайх, Н.В. Колоколкина // Хим. волокна. - 2007.- №3. - С. 9-12.
200. Modification of polymer materials – some fundamental and applied aspects / L. S. Galbraikh, T. V. Druzhinina, L.S. Sletkina, G.A. Vikhoreva, T.N. Udanova, L.V. Redina // Proceedings of Higher Education Institutions Textile Industry Technology. - 2011. - № 7 (336). - С. 99-103.
201. Модифицирование полимерных материалов – некоторые фундаментальные и прикладные аспекты / Л.С. Гальбрайх, Т.В. Дружинина, Г.А. Вихорева, Н.С. Зубкова, Т.Н. Юданова, Л.С. Слеткина, Л.В. Редина // Хим. волокна. - 2011. - №3. - С. 20-27.
202. Титкова, Л. В. Синтез новых фторсодержащих сополимеров и использование их для придания целлюлозным материалам масло-, кислотоотталкивающих свойств: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.15 / Титкова Людмила Васильевна – М., 1983. – 195 с.
203. Слеткина, Л.С. Смачиваемость целлюлозных волокон и тканей, обработанных различными фторсодержащими полимерами с целью придания маслоотталкивающих свойств / Л.С. Слеткина, Ю.Я.

- Севостьянова, Л.В. Титкова // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. - 1984. - № 4. - С. 55-58.
204. Авторское свид. 937469 СССР МКИ С 08 F 220/22 Сополимер α , α -дигидроперфторгептилакрилата N-диметиламиноэтилметакрилата и N-метилолметакриламида для придания текстильным материалам маслоотталкивающих и грязеудаляющих свойств /Титкова Л.В., Севостьянова Ю.Я, Слеткина Л.С., Роговин З.А., Козлова С.Е., Горынина Е.М., Гоголь О.Б., Киркина Л.И., Байбиков Ф.А., Кашкин А.В., Вали А.И.; заявитель и патентообладатель Московский текстильный институт им. А.Н.Косыгина и ЦНИИ хлопчатобумажной промышленности - № 3225472; заявл. 30.12.80; опубл. 23.02.82 // Бюл. № 23, 1982. 6с.
205. Авторское свид. 1147718 СССР МКИ С 08 F 220/24, D 06 M 15/277 Сополимер α , α – дигидроперфторгептилакрилата, N-метилолметакриламида и метилсульфата и N-триметиламмонийэтилметакрилата и для придания текстильным материалам маслоотталкивающих свойств / Севостьянова Ю.Я., Титкова Л.В., Слеткина Л.С.; заявитель и патентообладатель Московский текстильный институт им. А.Н.Косыгина - № 3526925; заявл. 05.11.82; опубл. 30.03.85 // Бюл. № 12, 1985. 6с.
206. Пат. 2086567 РФ МПК С 08 F 220/24 Сополимеры 1,1 – дигидроперфторалкил(мет)акрилата с виниловыми и винилиденовыми мономерами в качестве препаратов для гидро-,олеофобной отделки текстильных материалов / Слеткина Л.С., Колоколкина Н.В., Редина Л.В., Лебедева И.А., Паракина Л.А., Нефедова Р.Х, Тимохина Г.Ю., Никулин К.В.; заявитель и патентообладатель Московская государственная текстильная академия им. А.Н.Косыгина - № 94019397; заявл. 26.05.93; опубл. 10.08.97 // Бюл. №22, 1997.
207. Использование новых фторсодержащих сополимеров для получения волокон с пониженной смачиваемостью / Л.С. Слеткина, Н.В. Колоколкина, Л.В. Редина, Е.В. Плотникова // Хим. волокна. - 1997. - № 2. - С.35-38.
208. Слеткина, Л.С. Новые фторсодержащие сополимеры для антиадгезионной обработки волокнистых материалов / Л.С. Слеткина, Н.В. Колоколкина, Л.В. Редина // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. - 1996. - №5. - С.44-48.
209. 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. - № 1. - С.31-33.

210. Новая сополимерная композиция для масло-, водо-, грязеудаляющей отделки хлопчатобумажных тканей / Л.В. Титкова, Е.М. Горынина, О.Б. Гоголь, С.Е. Козлова, И.А. Фомина, Л.С. Слеткина // Новое в технике и технологии отделки хлопчатобум. тканей. - М.: ЦНИИТЭИлегпром 1982. - С. 105-108.
211. Получение латекса сополимера 1,1-дигидроперфторгептилакрилата и N,N - диметиламиноэтилметакрилата и его использование для придания материалам маслоотталкивающих свойств / Л.В. Редина, Ф.А. Байбиков, Л.С. Слеткина, Н.В. Колоколкина // Синтез и исследование новых соединений, перспективных для использования в текстильной промышленности: межвузовский сборник научных трудов. - М., МГТУ, 2001. - С.80-86.
212. Алсаян, А.С. Кинетика эмульсионной полимеризации метилметакрилата, инициированная системой- персульфат амин / А.С. Алсаян, Н.М. Бейлерян, С.О. Налчаджан // Армянский химический журнал. – 1980. - №1. – С.12-14.
213. Сторож, Г.Ф. Влияние алифатических спиртов на скорость полимеризации стирола в эмульсии / Г.Ф. Сторож, А.И. Юрженко // Коллоидный журнал. – 1963. - № 1. – С. 77-81.
214. Модифицирование полиэфирных волокон с целью придания им антиадгезионных свойств / Л.С. Слеткина, Л.В. Редина, Н.В. Колоколкина, Ю.Я. Севостьянова, Т.Г. Мовчан // Хим. волокна. - 2001. - № 6. - С.15-17
215. Перепелкин К.Е. Карбоцепные волокна. – М.:Химия, 1973. – 596 с.
216. Береза, М.П. Вискозное штапельное волокно, модифицированное прививкой стирола / М.П. Береза, Б.П. Морин, З.А. Роговин //Хим. волокна. – 1977. - № 4. – С. 32-34.
217. Турьян, Т.Н. Целлюлозные материалы с водо-, кислотоотталкивающими свойствами / Т.Н. Турьян, Л.С. Гальбрайх // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 1983. - №1. – С.59-61.
218. Sandberg, G.L. Florine-containing polymers. VI. Copolymerization 1,1-dihydroperfluorobutyl acrylate / G.L. Sandberg, T.A. Bovney // J.Pol.Sci. – 1955. – v.80. - № 15. – P.526-528.
219. Турьян, Т.Н. Газохроматографическое определение стирола в эмульсиях процесса сополимеризации / Т.Н. Турьян, Л.С. Гальбрайх // Методы анализа и контроля качества продукции: сборник. – М.: НИИТЭХИМ, 1982. – вып. 2. - С.18-21.
220. Пат. 1419505 ФРГ Verfahren zum Öl- und wasserabweisendmachen von Fasermaterialien oder Folien und Mittel zur Durchführungdiese Verfahrens / Esley L.O., Everett W.J., Jerry H.A. -1970

221. Пат. 1815298 РФ МПК D 06 M 15/295 Состав для кислотозащитной отделки целлюлозных текстильных материалов / Колоколкина Н.В., Слеткина Л.С., Редина Л.В., Прохорова З.Н., Козлова С.Е., Горынина Е.М.; заявитель и патентообладатель Московская государственная текстильная академия им. А.Н.Косыгина и ЦНИИ хлопчатобумажной промышленности - № 4897438; заявл. 28.12.90; опубл. 11.10.92 // Бюл. № 15, 1997. 4с.
222. Пат. 1224372 РФ МПК D 06 M 15/277 Способ кислото-, водо-, щелочеотталкивающей отделки текстильных материалов / Титкова Л.В., Жданова Ю.П., Слеткина Л.С., Козлова С.Е., Киркина Л.И., Козырева Р.Д., Кашкин А.В., Байбииков Ф.А., Гоголь О.Б.; заявитель и патентообладатель Московская государственная текстильная академия им. А.Н.Косыгина и ЦНИИ хлопчатобумажной промышленности - № 3492375; заявл. 15.07.82; опубл. 15.12.85 // Бюл. № 33, 1993. 6с.
223. Слеткина, Л.С. Новые материалы с водо-, кислотоотталкивающими свойствами / Л.С. Слеткина, Ю.Я. Севостьянова, Л.В. Титкова // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. - 1988. - № 3. - С. 68-71.
224. Слеткина, Л.С. Текстильные материалы с масло-, кислотоотталкивающими свойствами / Л.С. Слеткина, Л.В. Редина, Н.В. Колоколкина // Научный вестник (приложение к журналу «Бизнес и реклама в промышленности»). - М., 1992. - С. 13-14.
225. Текстильные материалы с кислотоотталкивающими свойствами для спецодежды / Л.С. Слеткина, Л.В. Редина, Л.С. Гальбрайх, Н.В. Колоколкина // Безопасность жизнедеятельности. -2004. - № 11.- С.41-43.
226. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) // М.: Нефть и Газ, 1997 г. – 297 с.
227. Ugur Cengiz, Merih Z. Avci, H. Yildirim Erbil, A. Sezai Sarac Superhydrophobic terpolymer nanofibers containing perfluoroethyl alkyl methacrylate by electrospinning // Applied Surface Science. - 2012. – V. 258, Is.15. - С. 5815–5821.
228. Handman Sarah J., Muhamad - Sarih Norazilawati, Riggs Helen J., Thompson Richard L., Rigbi Jonathan, Bergius William N.A., Hutchings Lian R. Electrospinning superhydrophobic fibers using surface segregating end - functionalized polymer additives // Macromolecules. – 2011. – 44, №16. – С.6461 – 6470. – РЖ 13.03–19Ф.211.
229. Получение субмикронных волокнистых материалов с пониженной смачиваемостью методом электроформования / Н.В. Колоколкина, Ю. В. Исаева, А.В. Петрова, Л.В Редина., Е.В. Штоппель, Л.С. Гальбрайх // Современные технологии производства нетканых материалов: сборник

- материалов к 40-летию кафедры технологии нетканых материалов. - М.: МГУДТ, 2015. - С. 108-114.
230. Редина, Л.В. Получение методом электроформования ультрагидрофобных материалов из сополифторалкилакрилатов / Л.В. Редина, Е.В. Штоппель, Л.С. Гальбрайх // Хим. волокна. - 2017. - №5. - С.3-8.
231. Редина, Л.В. Инновационный способ получения ультрагидрофобных волокнистых материалов / Л.В. Редина, Л.С. Гальбрайх // Современные задачи инженерных наук: сборник научных трудов VI-ого Международного научно-технического Симпозиума «Современные энерго- и ресурсосберегающие технологии СЭТТ – 2017» Международного научно-технического Форума «Первые международные Косыгинские чтения (11-12 октября 2017 года). Т. 4. - М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А. Н. Косыгина», 2017. - С.934 -938.
232. Щербина, Л.А. Оценка некоторых физико-химических свойств пленко- и волокнообразующих полимеров: Сборник задач и упражнений / Л.А. Щербина, Б.Э. Геллер, А.А. Геллер – Могилев: УО МГУП, 2008. – 136 с.
233. Дружинина, Т.В. Инновационные технологии производства химических волокон и нановолокнистых материалов: методические указания / Т.В. Дружинина, Л.В. Редина. - М.: МГУДТ, 2014.- 55 с.
234. Получение модифицированного поливинилспиртового волокна с пониженной смачиваемостью методами коагуляционного и электроформования / Н.В. Колоколкина, Л.В. Редина, Ю. В. Исаева, С.А. Путинцева, Л.С. Гальбрайх // Хим. волокна. - 2017. - №1. - С. 16-21.
235. Колоколкина, Н.В. Модификация ацетатных волокон введением добавок фторполимеров в формовочный раствор / Н.В. Колоколкина, Л.В. Редина, Д.Ю. Калинкина // Хим. волокна. - 2012. - №4. - С. 37-39.
236. Слеткина, Л.С. Эффективность применения латексов фторсодержащих сополимеров, стабилизированных различными ПАВ, для снижения смачиваемости волокнистых материалов / Л.С. Слеткина, Л.В. Редина, Н.В. Колоколкина // Текстильная химия . - 1995.- №2.- С.54-58.
237. Слеткина, Л.С. Модифицирование поверхности химических волокон фторсодержащими сополимерами (обзор) / Л.С. Слеткина, Л.В. Редина, Н.В. Колоколкина // Хим. волокна. - 1995. - №5. - С.27-30.
238. Влияние добавок неорганических солей на эффективность использования латексов фторсодержащих сополимеров для придания волокнистым материалам масло-, кислотоотталкивающих свойств / Л.С. Слеткина, Н.В. Колоколкина, Л.В. Редина, Т.Ф. Капитанова // Модифицированные волокна и волокнистые материалы со специальными свойствами: межвузовский сборник. - М.:МТИ, 1992. - С.63-68.

239. Эффективность использования электролитов при получении материалов с пониженной смачиваемостью / Е.В. Плотникова, Л.С. Гальбрайх, Л.С. Слеткина, Л. В. Редина, Н.В. Колоколкина // Хим. волокна. 1999. №1. С. 36-39.
240. Исследование агрегативной устойчивости фторсодержащих латексов в растворах NH_4Cl и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ / Т.Г. Мовчан, И.В. Веденева, Л.В. Редина, Л.С. Гальбрайх, Ю.П. Торопов // Сборник научных трудов Международной научно-технической конференции «Молодые ученые – науке, технологиям и профессиональному образованию». - М. : МИРЭА, 2003. - С. 142-145.
241. Сердюк, А. И. Влияние строения ионных ПАВ на перестройку мицелл из сферической формы в несферическую в их водных растворах / А. И. Сердюк, А. В. Наумов, Н. Н. Червонцева // Колл. журнал. – 1985. – Т. 47. - № 2. – С. 330-336.
242. Влияние ПАВ на эмульсионную полимеризацию фторакрилатов / Веденева И.В., Гальбрайх Л.С., Редина Л.В., Слеткина Л.С. // Вестник Киевского нац. Ун-та технологии и дизайна. - 2007. - № 4 (36). - С.215-220.
233. Современные модифицирующие системы для снижения смачиваемости волокнистых материалов / Л.В. Редина, Л.С. Слеткина, Л.С. Гальбрайх, И.В. Веденева, Н.В. Колоколкина // Полимеры и полимерные материалы. Синтез, строение, структура и свойства: сборник научных трудов. - М.:МГТУ, 2005. - С.233-237.
234. Влияние некоторых коллоидно-химических свойств латексов фторсодержащих сополимеров на эффективность их применения для модифицирования волокнистых материалов / Л.С. Слеткина, Н.В. Колоколкина, Л.В. Редина, О.К. Антонова // Хим. волокна. - 1992. № 3. С.37-38.
235. Влияние некоторых коллоидно-химических свойств латексов фторсодержащих сополимеров на кислотоотталкивающие свойства модифицированных текстильных материалов / Л.С. Слеткина, Л.В. Редина, Н.В. Колоколкина, Т.Ф. Капитанова // Химическое модифицирование полимерных материалов: межвузовский сборник. - М.: МТИ, 1990. - С.129-132.
236. 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.

237. Гореславец, Е.Ю. Получение новых типов фторполимерных латексов / Е.Ю. Гореславец, Л.В. Редина // Вестник СПбГУПТД. - 2016. - №3. - С. 100-102.
238. Получение ультрадисперсных латексов полифторалкилакрилатов для модифицирования химических волокон / М.С. Горин, Л.В. Редина, Ю.А. Надршина, В.Р. Беликов-Филиппов // Сборник трудов школы-семинара «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». - М.: РХТУ им. Менделеева, 2011. - С.23-27.
239. Получение экологически безопасных латексов для модификации химических волокон / Л.В. Редина, В.А. Куськина, Е.Ю. Гореславец, Н.В. Колоколкина // Сборник материалов Международной научно-технической конференции «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности» (Инновации-2015) Ч.2. - М.: МГУДТ, 2015. - С. 216-218.
240. Новые методы модифицирования поверхности химических волокон с целью снижения смачиваемости / Е.В. Плотникова, Л.С. Гальбрайх, К.П. Хомяков, Л.С. Слеткина, Л.В. Редина // Хим. волокна. - 1999. - №4. - С. 22-24.
241. Вязкозные материалы с грязеотталкивающими свойствами / Е.В. Плотникова, Л.С. Гальбрайх, Л.С. Слеткина, Л. В. Редина // Хим. волокна. - 1998. - № 6. - С.47-50.
242. Устойчивость фторсодержащих латексных дисперсий и ее влияние на свойства формуемых пленок / Т.Г. Мовчан, Е.В. Плотникова, Л.В. Редина, Л.С. Гальбрайх, О.Г. Усъяров // Коллоидный журнал. - 2003. - №1. - С.55-61.
243. Влияние состава композиций на основе латекса полифторалкилакрилата на смачиваемость модифицированных волокнистых материалов / И.В. Веденеева, Л.С. Гальбрайх, Л.В. Редина, Л.С. Слеткина, Т.Г. Мовчан // Хим. волокна. - 2005. - № 4. - С.31-34.
244. Дерягин, Б.В. Поверхностные силы и их роль в дисперсных системах / Б.В. Дерягин, Л.Д. Ландау // ЖВХОим. Д.И. Менделеева. – 1989.-т. 34. - №2. – С.7-14.
245. Композиции на основе полифторалкилакрилата для модифицирования поверхностных свойств химических волокон / М.С. Горин, Л.В. Редина, Л.С. Гальбрайх, А.А. Новикова // Хим. волокна. - 2014. - №1. - С.36-41.
246. Придание водоотталкивающих и антибактериальных свойств целлюлозе с использованием олигомеров с фторалкильными концевыми группами/ Kawase Tokuzo, Tanba Ken-ichi, Peng Xinhong, Fujii Tomako, Sawada Hideo,

- Ikematsu Yuka, Yoshimura Tsuyoshi, Wada Kunimi// Sen-I gakkai=Fiber. – 2000. – V.56 – № 3 – С.155–162.
247. Pat. U.S. 6024823, МПК7 В 05 В 31/00. Water-resistant and stain-resistant, antimicrobial treated textile fabric/ Hi-Tex, Inc., Rubin Graig A., Rubin Randy B., Bullock Kyle. – № 08/687527; Заявл. 21.03.1995; Опубл. 15.02.2000.
248. Pat. U.S. 6165920, МПК7 В 32 В 5/18. Water-resistant and stain-resistant, antimicrobial treated textile fabric/ Hi-Tex, Inc., Rubin Craig A., Rubin Randy B., Bullock Kyle. – № 09/283379; Заявл. 31.03.1999; Опубл. 26.12.2000.
249. Получение антимикробных вискозных материалов с антиадгезионными свойствами / М.А. Чапурина, Л.В. Редина, К.П. Хомяков, Т.Н. Юданова, А.И. Нетрусов, Т.А. Чердынцева // Хим. волокна. - 2004. - № 1. - С.25-27.
250. Редина, Л.В. Композиции латекса фторсодержащего полимера с антимикробным препаратом для обработки волокнистых материалов / Л.В. Редина, М.А. Чапурина, Т.Н. Юданова // Доклады Международной конференции «КОМПОЗИТ-2004». - Саратов, 2004. - С.341-344.
251. Промышленное освоение способа получения хлопчатобумажных тканей с водо-,маслоотталкивающими свойствами с использованием отечественного фторорганического препарата / Л.В. Редина, Л.С. Слеткина, Н.В. Колоколкина, С.Е. Козлова, Е.М. Горынина // Текстильная промышленность. -1992. - № 4.- С.34-35
252. Материалы для спецодежды с комплексом защитных и гигиенических свойств / М.Н. Витюгова, Л.В. Редина, Н.В. Колоколкина, Г.И. Щербина // Безопасность жизнедеятельности. - 2010. - № 12. - С.2-4.

Группа Л 92

СОГЛАСОВАНО

УТВЕРЖДАН

Московский текстильный институт
Заведующий кафедрой химических
волокон

Руководитель
предприятия п.я. Г-4567
М.И. ЛЯУНОВ



Л.С. ГАЛЬБРАЙХ



Кашкин

ЛАТЕКС ЛФМ-2

ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

ТУ 6-02-18-91 -86

(вводятся впервые)

Срок действия с 1 ИЮЛЯ 1986 г. до 1 ИЮЛЯ 1987 г.

СОГЛАСОВАНО

Начальник производственно-
технического отдела

Предприятие п.я. Г-4567

Начальник лаборатории № 526

Морилова
В.Ф. МОРИЛОВА
11.04.86

Кашкин
А.В. КАШКИН
10.04.86

Начальник цеха № 504
Никulina
К.В. НИКУЛИНА
86

Начальник лаборатории № 536
Мазалова
И. МАЗАЛОВА
10.04.86

Начальник отдела
технического контроля
Еремич
Н.А. ЕРЕМИНА
10.04.86

Главный метролог
Козьмин
Е.А. КОЗЬМИНЫХ
25.03.86



Московский государственный университет

им. М. В. Ломоносова

БИОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

119992, Россия, Ленинские горы, дом 1, кор. 12
(095)939-43-09

тел.(095)939-27-76, факс

Результаты испытаний – В.2

Диаметр зоны подавления роста культуры *Staphylococcus aureus* ПКМ, обработанным полигексаметиленгуанидином и фторполимером, равен 15 мм при микробной нагрузке 10^4 кл/мл (диаметр образца 1 см).

Заведующий кафедрой микробиологии,
профессор



Немтуров А.И.

ПОДПИСЬ РУКИ

ЗАВЕРЯЮ

ЗАБ. КАНЦЕЛЯРИЕЙ БИОЛОГИЧЕСКОГО Ф-ТА



А К Т

о результатах производственной
проверки научно-исследовательской
работы

Мы, нижеподписавшиеся, представители ЦНИХБИ: зав.сектором Козлова С.Е., ст.н.сотр. Гоголь О.Б., сотрудники проблемной лаборатории МТИ: м.н.с. Жданова Ю.П., м.н.с. Титкова Л.В. с одной стороны и представители ОСПФ Глуховского ХБК: зав.химлабораторией Вахрушева Г.Е., инженер Ефремова В.И. с другой стороны, составили настоящий акт в том, что результаты работы по приданию хлопчатобумажным тканям маслостойких свойств проверены с 16 по 19 февраля 1982 года в производственных условиях ситцепечатной фабрики Глуховского ХБК.

В условиях производства было выпущено 300 метров тканей арт.3053 и арт. 3165. Ткани предварительно были отварены жгутом на линии ЛЖО-2 и окрашены в цвет хаки сернистыми красителями.

Пропитку тканей с целью придания маслостойких свойств проводили латексами ЛФ-М и ЛФ-МД, синтезированными в проблемной лаборатории ТХВ МТИ, по следующим вариантам:

Вариант 1:

латекс ЛФ-М	- 25 г/л
аламин С	- 35 г/л
уксусная кислота 40%	- 8 мл/л
сернокислый алюминий	- 2 г/л

Вариант 2:

латекс ЛФ-МД	- 30 г/л
аламин С	- 27 г/л
уксусная кислота 40%	- 7,5 мл/л
сернокислый алюминий	- 1,5 г/л

Отжим 90%. Скорость движения ткани 45 м/мин. Обработка ткани осуществлялась на немецкой шандрме, состоящей из плосовки с горизонтальными валами, подсушивающих барабанов и сушильно-ширильной рамы, сагрегированной с УРТК. Скорость движения ткани 45 м/мин. Влажность ткани на выходе 7-9%.

Сушку и термофиксацию проводили на седмисекционной сушильно-ширильной машине.

Технологический процесс масло-водозащитной отделки хлопчатобумажных тканей прошел без осложнений. Защитные свойства тканей хорошие: маслостойкость - 120 условных единиц; водоупорность - 230 мм. водяного столба.

Ткань с маслководозащитными свойствами на основе латексов ЛФ-М и ЛФ-МД предназначается для изготовления спецодежды работников сельского хозяйства для защиты от ядохимикатов.

/ Зав. химлабораторией	<i>Вахрушева</i>	Вахрушева Г.Е.
Инженер химлабораторий	<i>Ефремова</i>	Ефремова В.И.
Зав. сектором ЦНИХБИ	<i>С. Козлова</i>	Козлова С.Е.
Ст. н. сотр. ЦНИХБИ	<i>О. Гоголь</i>	Гоголь О.Б.
Мл. н. сотр. проблемной лаборатории ТХВ МТИ	<i>Ю. П. Жданова</i>	Жданова Ю.П.
Мл. н. сотр. проблемной лаборатории ТХВ МТИ	<i>Л. В. Титкова</i>	Титкова Л.В.



"Утверждаю"

Главный инженер Калининского
опытного предприятия ЦНИИШВ
Н.В. Каретников Каретников Н.В.

"18" июня 1985 г.

АКТ

опытно-производственных испытаний
нового способа кислотозащитной
пропитки

Настоящий акт составлен представителями ЦНИИШВ – зав. сектором отделки тканей лаборатории тканей для спецодежды Гавриловой Л.В. и м.н.с. Мягковой Г.В., мастером участка отделки опытного предприятия Былинкиной Ю.А. и Московского текстильного института им. А.Н.Косыгина м.н.с. Рединой Л.В. в том, что 18 июня 1985 года на Калининском опытном предприятии ЦНИИШВ была выпущена опытная партия вискозно-полиэфирной ткани обр. 335 а 160 м и полиэфирно-вискозной арт. 86056 120 м с кислотозащитными свойствами по методу разработанному в проблемной лаборатории кафедры технологии химических волокон МТИ совместно с лабораторией тканей для спецодежды ЦНИИШВ.

Обработка ткани проводилась композицией, содержащей:

- латекс ЛФМ-2 - 35 г/л (по сухому веществу)
- хлористый аммоний - 7,5 г/л

Латекс ЛФМ-2 (сополимер 38% *d, d, w*-тригидроперфторамилакрилата, 60% стирола и 2% *N*-метилломметакриламида) изготовлен Пермским филиалом Государственного института прикладной химии в феврале 1985 г.

Обработка тканей проводилась на сушильно-ширильно-термостабилизационной машине "Элитекс" по следующему технологическому режиму:

- пропитка тканей указанной выше композицией (степень отжима 80-85%, скорость движения ткани -25 м/мин)
- сушка при температуре 110 - 120°C
- термообработка при температуре 160 - 165°C, 2 мин.

Технологический процесс кислотозащитной отделки тканей прошел без осложнений.

- 2 -

Модифицированные ткани предназначаются для изготовления кислотозащитной спецодежды работников химической, машиностроительной и других отраслей промышленности.

От МТИ

М.н.с. Редина Л.В.

*Л. Редина*От ЦНИИШВ

Зав. сектором отделки Гаврилова Л.В.

Л. Гаврилова

М.н.с. Мягкова Г.В.

Г. Мягкова

Мастер участка Былинкина Ю.А.

Ю. Былинкина

"Утверждаю"

Главный инженер отделочной
ситце-печатной фабрики
Глуховского хлопчатобумажного
комбината



Шерер Г.М.

" 16 1985 г.

А К Т

производственной проверки однованного способа
кислотозащитной отделки хлопчатобумажной ткани
"Флора" арт. 3701 с использованием латекса ЛФМ-2

Мы, нижеподписавшиеся представители Московского текстильного института им. А.Н.Косыгина (МТИ) м.н.с. Редина Л.В., инженер Сорокина М.Г., ЦНИХБИ с.н.с. Соловьева М.Г. – с одной стороны и представители Глуховского ХБК зам.начальника химлаборатории Ефремова В.И. и Глуховской специализированной лаборатории ЦНИХБИ с.н.с. Грибова Л.В., м.н.с. Туртовая Е.И., инженер Шлемина Т.П. – с другой стороны, составили настоящий акт в том, что 13-14 июня 1985 года на отделочной ситце-печатной фабрике (ОСПФ) Глуховского ХБК была выпущена опытная партия хлопчатобумажной ткани "Флора" арт. 3701 с кислотозащитными свойствами в количестве 1000 м.

Подготовку и крашение ткани проводили по режиму фабрики.

Для придания кислотозащитных свойств проводилась обработка ткани композицией на основе латекса ЛФМ-2 (сополимер 38% *L, L, W* - тригидроперфторамиллакрилата, 60% стирола и 2% *N*-метилолметакриламида) по методу, разработанному в проблемной лаборатории кафедры технологии химических волокон МТИ.

Латекс ЛФМ-2 (ТУ 6-02-18-52-84) изготовлен опытным заводом Пермского филиала Государственного института прикладной химии в феврале 1985 года.

Состав композиции для обработки ткани включает:

- | | |
|---------------------|------------------------------|
| - латекс ЛФМ-2 | -43 г/л (по сухому веществу) |
| - хлористый аммоний | - 7 г/л |

Обработка ткани проводилась по однованному способу на стабилизационной сушильно-ширильной машине №4 по следующему технологическому режиму:

- пропитка на двухвальной плюсовке при 20°C

- 2 -

степень отжима - 60%

- сушка на сушильно-ширильной машине при 110-100°C
- термофиксация на установке УРПК при 160°C в течение 25 с
скорость движения ткани - 28 м/мин

Обработка ткани по указанному технологическому режиму прошла без осложнений, выделений летучих, пахнущих веществ не наблюдалось.

Для получения ткани с усадкой, соответствующей требованиям ТУ 60-10848-84 (по основе - 3,5%, по утку - 2,0%), была проведена механическая усадка ткани на линии ЛУ-120.

От каждого из 17 кусков ткани были отобраны образцы для испытания физико-механических и защитных свойств.

Как показали испытания, проведенные в химлаборатории ОСПФ, основные физико-механические показатели (масса, плотность, крепость, удлинение, усадка) модифицированной ткани соответствуют нормам ТУ 60-10848-84 и не отличаются от тех же показателей для исходной ткани.

Модифицированная ткань по кислотозащитным свойствам удовлетворяет требованиям ГОСТ 11209-72.

От МТИ

М.н.с. Редина Л.В. *Л. Редина*
Инж. Сорокина М.Г. *М. Сорокина*

От ЦНИХБИ

С.н.с. Соловьева М.Г. *М. Соловьева*

От ОСПФ Глуховского ХБК

Зам. начальника химлаборатории
Ефремова В.И. *В. Ефремов*

От Глуховской специализированной
лаборатории ЦНИХБИ

С.н.с. Грибова Л.В. *Л. Грибова*
М.н.с. Гуртовая Е.И. *Е. Гуртовая*
Инж. Шлемина Т.П. *Т. Шлемина*

"УТВЕРЖДАЮ"

Главный инженер отбельно-
красильной фабрики Ореховского
хлопчатобумажного комбината

 МАКАРОВ Г.И.

" 29 " апреля 1985 г.

А К Т

производственной проверки однованного способа
кислотозащитной отделки хлопчатобумажной ткани
арт. 3162 с использованием латекса ЛФМ-2

Мы, нижеподписавшиеся представители Московского текстильного института им. А.Н.Косыгина (МТИ) м.н.с. Редина Л.В., ЦНИХБИ с.н.с. Соловьева М.Г. - с одной стороны и Ореховского хлопчатобумажного комбината начальник хим. лаборатории отбельно-красильной фабрики Пашенко Л.А. и инженер-химик Волкова И.А. - с другой стороны составили настоящий акт в том, что 10-12 апреля 1985 года на отбельно-красильной фабрике Ореховского хлопчатобумажного комбината (ОХБК) была выпущена опытная партия хлопчатобумажной ткани арт. 3162 с кислотозащитными свойствами в количестве ~ 1200 метров.

Подготовку и крашение ткани проводили по режиму фабрики.

Для придания кислотозащитных свойств проводилась обработка ткани композицией на основе латекса ЛФМ-2 (сополимер 38% α , α , ω -тригидроперфторамилакрилата, 60% стирола и 2% N -метилолметакриламида) по методу разработанному в проблемной лаборатории кафедры технологии химических волокон МТИ.

Латекс (ТУ 6-02-18-52-84) изготовлен опытным заводом Пермского филиала Государственного института прикладной химии в феврале 1985 года.

Состав композиции для обработки ткани следующий:

Латекс ЛФМ-2	- 43 г/л (по сухому веществу)
Хлористый аммоний	- 7 г/л.

Обработка ткани проводилась по однованному способу на ЛШ-140 по следующему технологическому режиму:

- пропитка ткани на двухвальной плюсовке
степень отжима 70%.

- 2 -

- сушка при 100-110°C - 2,5 мин.
- термообработка при 150°C - 4 мин.
- скорость обработки - 30 м/мин.

Обработка прошла без осложнений, выделений летучих, пахнущих веществ не наблюдалось.

Лабораторией отбельно-красильной фабрики ОХБК проведены испытания физико-механических и защитных свойств обработанных тканей /6 образцов/. В результате испытаний установлено, что ткань, обработанная латексом ЛФМ-2, по основным физико-механическим показателям /плотность, прочность на разрыв, удлинение, усадка/ не отличается от исходной и от базовой ткани /т.е. ткани арт. 3162 с кислотозащитными свойствами, полученной по режиму фабрики с использованием латекса СВХ и парафиностеариновой эмульсии/.

Кислотозащитные свойства ткани, обработанной по новому способу, соответствуют требованиям ГОСТ 11209-72, т.е. ткань не фильтрует 18% серную кислоту > 6 часов, и, в отличие от базового варианта, дополнительно не фильтрует 50% серную кислоту > 6 часов.

Водоупорность обработанной латексом ЛФМ-2 ткани составляет 200 мм вод. ст.

От МТИ

м.н.с. Редина Л.В.

Редина

От ЦНИХБИ

с.н.с. Соловьева М.Г.

Соловьева

От Ореховского ХБК

Нач.хим. лаборатории отбельно-красильной фабрики

Пашенко

Пашенко Л.А.

Инженер-химик

Волкова

Волкова И.А.

"УТВЕРЖДАЮ"

Гл. инженер Московского ордена
Ленина, ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного
Знамени станкостроительного завода
"Красный Пролетарий" им. А.И.Ефремова



В.П.БОНДАРЕВ

" " 22 8 1984

А К Т

ИСПЫТАНИЙ в опытной носке спецодежды из модифицированных
целлюлозных тканей с кислотозащитными свойствами.

В соответствии с договором о научно-техническом содружестве между Московским ордена Трудового Красного Знамени текстильным институтом им. А.Н.Косыгина и Московским ордена Ленина, ордена Октябрьской революции и ордена Трудового Красного Знамени станкостроительным заводом "Красный пролетарий" имени А.И.Ефремова на 1981-1984 г.г. с сентября 1982 года по март 1984 г. в термогальваническом цехе №10 завода проводилась опытная носка 19 комплектов спецодежды из модифицированных хлопчатобумажной (арт. 3162 - 7 комплектов) и вискозно-лавсановой (обр. 335) тканей - 10 комплектов, разработанных проблемной лабораторией кафедры технологии химических волокон МТИ совместно с ЦНИХБИ и ЦНИИШВ. Модифицированная ткань выработана как опытная партия на Ореховском ХБК (июнь, 1981 г.) и опытном предприятии ЦНИИШВ (г. Калинин, июль, 1981 г.).

Опытная носка спецодежды проводилась рабочими термогальванического участка, имеющими контакт с 25% хромовой, 17% соляной, 4% серной, 96% азотной, 3% щавелевой кислотами, 3% перекисью водорода, 65% щелочью и другими агрессивными веществами. За период опытной носки спецодежда дважды в месяц подвергалась стирке в домашних условиях.

Спецодежда из опытной ткани защищает работающего от воздействия указанных веществ. Спецодежда из модифицированной хлопчатобумажной ткани после 2-3 месяцев эксплуатации имела частичные прожоги, значительную усадку после стирки. Разрушение ткани наступило через 5-6 месяцев. Спецодежда из модифицированной вискозно-лавсановой ткани в

- 2 -

течение указанного срока эксплуатации сохранила высокие защитные свойства и износоустойчивость. На спецодежде из этой ткани по истечении 1,5 лет носки имеются частичные повреждения и обесцвечивание хромовой кислотой.

Используемая в настоящее время спецодежда рабочих указанных профессий из хлопчатобумажной ткани арт. 3217 и 528, рассчитанная на 12 месяцев носки, не защищает работающего от воздействия указанных веществ, даёт большую усадку при стирках, полностью разрушается после 1,5-2 месяцев эксплуатации.

На основании опытных испытаний можно сделать вывод, что для спецодежды из хлопчатобумажных тканей необходимо повысить кислотозащитные свойства и уменьшить усадку. Спецодежда из вискозно-лавсановой ткани соответствует требованиям и может быть рекомендована для практического использования.

Начальник термического
цеха

 Чикин А.Н.

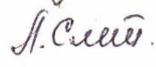
Технолог термического
цеха

 Парменов А.Д.

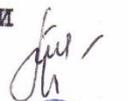
Инженер ОТБ

 Сосов А.А.

Доцент кафедры ТХВ

 Слёткина Л.С.

Мл.н.с. проблемной лаборатории
кафедры ТХВ

 Титкова Л.В.

Ст. лаборант кафедры ТХВ

 Фельдман В.Ю.

УТВЕРЖДАЮ



Генеральный директор
Станкостроительного завода
"Красный пролетарий"

им. А.И. Ефремова

Ю.И. Кириллов

" 8 " октября 1987 г.

А К Т

приемки опытной партии спецодежды с кислото-
защитными свойствами.

Приемочная комиссия в составе:

Председателя - Кузнецова Г.П., заместителя главного инженера
станкостроительного завода "Красный пролетарий",
Зам. председателя - Гальбрайха Л.С., заведующего кафедрой техноло-
гии химических волокон Московского текстильного
института им. А.Н.Косыгина,

и членов комиссии:

1. Трунова И.В., начальника ОТБ станкострои-
тельного завода "Красный пролетарий",
2. Чикина А.Н., начальника гальванического цеха
завода "Красный пролетарий",
3. Нефедовой Л.А., ст. инженера химика ЦЗЛ № 1,
4. Долотова В.Г., руководителя группы ОПТ,
5. Бахтюрина Н.Ф., технического инспектора труда
ЦК профсоюза отрасли,
7. Слёткиной Л.С., доц. кафедры технологии хими-
ческих волокон Московского текстильного инсти-
тута им. А.Н.Косыгина,
8. Козловой С.Е., ведущего научного сотрудника
спецлаборатории Центрального научно-исследо-
вательского института хлопчатобумажной промыш-
ленности,

Назначенная распоряжением по станкостроительному заводу "Красный
пролетарий" № 799 от 87.05.07, на основании протокола проверок

- 2 -

опытной спецодежды к кислотозащитными свойствами, и изготовленной из модифицированных хлопчатобумажных тканей арт. 3I62 и арт. 3I47, считает предъявленную продукцию выдержавшей приемочные проверки.

Предлагается:

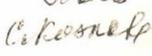
Рекомендовать спецодежду с кислотозащитными свойствами из модифицированных латексом ЛФМ-2 хлопчатобумажных тканей для использования на гальванических участках станкостроительного завода.

Протокол приемочных проверок от " 6 " октябрь 1987 г.

Председатель комиссии

Зам. председателя

Члены комиссии

	Д. П. Кузнецов
	Л. С. Гальбрайх
	И. В. Трунов
	А. Н. Чикин
	Л. А. Нефедова
	В. Г. Долотов
	Н. Ф. Бахтурин
	Л. С. Слёткина
	С. Е. Козлова

«СОГЛАСОВАНО» «УТВЕРЖДАЮ»
 Технолог отделочного производства ЗАО «Энергоконтракт-Томилино» Начальник производства ЗАО «Энергоконтракт-Томилино»
Боева Боева Т.Г. *Максимова* Максимова Е.А.
01.02.2013 г. 01.02.2013 г.

**ПРОЕКТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА НА МАСЛО-,
 ВОДООТТАЛКИВАЮЩУЮ ОТДЕЛКУ ТКАНИ «ТЕРМОЛ®»
 ФТОРСОДЕРЖАЩИМ ПРЕПАРАТОМ НА ОСНОВЕ ЛФМ-Н-У**

Руководитель работы:
 к.т.н., доц. каф. ТХВиН
 ФГБОУ ВПО «МГУДТ»

Л.В. Редина Л.В.
01.02.2013 г.

Исполнитель:
 асп. каф. ТХВиН
 ФГБОУ ВПО «МГУДТ»

М.С. Горин М.С.
01.02.2013 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Начальник производства
ЗАО «Энергоконтракт-Томилино»

Максимова Е.А.
28.02.2013 г.

АКТ

о наработке и исследовании свойств опытно-экспериментальных образцов ткани «Термол[®]», 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[®]» с масло-, водоотталкивающими свойствами. Исходный образец ткани «Термол[®]» 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®» 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. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	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®» 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[®]», исходной и модифицированной фторсодержащими препаратами

Наименование показателя	Нормативное значение	Результаты испытаний до модифицирования	Результаты испытаний после модифицирования препаратами на основе	
			ЛФМ-Н-У	Oleophobol CP-C
Поверхностная плотность, г/м ²	220±11	219	220	220
Разрывная 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[®]», 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 Oleophobol 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.