

На правах рукописи



Редина Людмила Васильевна

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

Специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва – 2018 год

Работа выполнена на кафедре химии и технологии полимерных материалов и нанокomпозитов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н.Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Гальбрайт Леонид Семенович

Официальные оппоненты: **Куличихин Валерий Григорьевич**, доктор химических наук, профессор, чл.-корр. РАН, заведующий лабораторией реологии полимеров ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева» РАН

Пророкова Наталия Петровна, доктор технических наук, старший научный сотрудник, главный научный сотрудник лаборатории химии и технологии модифицированных волокнистых материалов ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова» РАН

Измайлов Борис Александрович, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории гетероцепных полимеров ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова» РАН

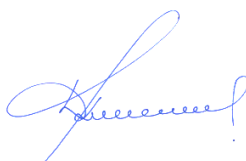
Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», г. Санкт-Петербург

Защита состоится «20» декабря 2018 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.144.07 на базе ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» по адресу: 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д.33, стр.1. конференц-зал (156 ауд.).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н.Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» и на сайте университета <http://www.kosygin-rgu.ru>

Автореферат разослан «__» _____ 2018 года

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.144.07
канд.хим.наук, доцент



Кузнецов Д.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 заключается в создании на поверхности волокна плотноупакованного 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 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 разработка на этой основе оптимальных условий получения дисперсных и нанодисперсных систем, сообщающих волокнистым материалам высокий уровень несмачиваемости;

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

Научная новизна.

- Сформулированы представления о влиянии длины и строения алкильных радикалов полифторалкилакрилатов и впервые 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. Впервые обнаружен высокий уровень маслоотталкивающих свойств волокнистых материалов, модифицированных фторсополимерами, 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. Впервые установлено формирование структуры типа «ядро-оболочка» при взаимодействии компонентов дисперсной фазы обычного СКД-1С и нанодисперсного латекса поли-М-5.
- Впервые 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 тригидроперфтораамилакрилата со стиролом впервые получены волокнистые материалы, которые проявляют комплекс водо-, кислотоотталкивающих свойств без дополнительной термообработки.

Теоретическая и практическая значимость работы.

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 про-

верены 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 волокнистых материалов.

Установлены оптимальные параметры процесса получения латекса полиперфторопернтоситетрафторпропилакрилата 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% расхода фторполимера. Выпущена опытно-лабораторная партия термостойкой ткани «Термол[®]», модифицированной композицией на основе латексов ЛФМ-Н-У с СКД-1С.

Установлена высокая эффективность использования полифторалкилакрилатов в композиции с антимикробным веществом, что создает 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.

Результаты работы можно квалифицировать как достижение в развитии социальнозначимого направления современной науки - химии и технологии получения полимерных волокнистых материалов, улучшающих условия труда и жизни человека и сохраняющих его здоровье.

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 роли структурного и коллоидного факторов для достижения уровня антиадгезионных свойств при модификации твердых поверхностей поли- и сополифторалкилакрилатами и эффективности полифторалкилакрилатов с линейным

строением фторалкильного радикала для снижения смачиваемости волокнистых материалов, определяемой изменением скорости ориентационных процессов и характером структуры образующегося полимерного слоя;

- положение о том, что 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, при этом структура слоя, формируемого фторполимерными латексами с наноразмерными частицами, придает 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 конференциях, конгрессах и симпозиумах таких как: XI Международный симпозиум "Химия и технология целлюлозы", Румыния, Яссы, 1995; Korea-Russia Joint Seminar on chemical technologies "Chemistry today and tomorrow", Москва, 1996; Международная конференция 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 Международные Конгрессы 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; Международные научно-технические конференции «Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности» («Прогресс-2002», «Прогресс-2004»), Иваново, 2002, 2004; XVI European Chemistry at Interfase

Conferens, Vladimir, 2003; 3-5-ая Всероссийские Каргинские конференции «Полимеры-2004», «Наука о полимерах – 21 веку», «Полимеры-2010», Москва, 2004, 2007 и 2010; Всероссийская конференция «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; Международная научно-практическая конференция «Нанотехнологии в индустрии текстиля», Москва, 2006; II научно-практическая конференция «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; Международная научно-практическая конференция «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), «Текстиль России» (1994-1996), «Развитие научного потенциала высшей школы» (2005), гранта Министерства образования России по фундаментальным исследованиям в области технических наук (проект № Т02-10.1-1645, 2003-2004), 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 материалы диссертации.

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, проводившего работы в рамках госбюджетных и хоздоговорных тем, написании публикаций.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, выносимые на защиту положения, личный вклад автора и апробация работы.

Глава 1 посвящена анализу литературных источников о закономерностях смачивания твердых тел и принципам его снижения для волокнистых материалов, приведены сравнительные данные о строении соединений, используемых для гидро-, олеофобизации волокнистых материалов, и современные способы их применения.

Анализ литературных источников показал ограниченность сведений о взаимосвязи строения фторсодержащих полимеров и свойств модифицированных волокнистых материалов, позволяющих обосновать выбор наиболее эффективных фторсодержащих препаратов, а также отсутствие достаточной информации об особенностях коллоидно-химических свойств полимерных дисперсий, определяющих условия применения фторполимерных латексов для придания антиадгезионных свойств.

Систематическое изучение закономерностей получения водных дисперсий полифторалкилакрилатов и пленкообразования при коагуляции латексов на твердых поверхностях, установление взаимосвязи состава и строения фторсодержащего сополимера внесет вклад в существующие представления о принципах формирования антиадгезионных покрытий на волокнистых материалах. Сделан вывод о целесообразности проведения таких исследований в связи с необходимостью получения конкурентоспособных отечественных фторсодержащих модификаторов, внедрение которых для обработки волокнистых материалов позволит придавать им заданный уровень антиадгезионных свойств.

В **главе 2** охарактеризованы исходные материалы и мономеры, используемые для получения фторсодержащих полимеров, а также образцы промышленных водных дисперсий, применяемые для модифицирования волокнистых материалов. Раздел включает методики получения дисперсий и нанодисперсий полифторалкилакрилатов (ПФАА), физико-химические методы анализа полимеров, исследования коллоидно-химических свойств и определения антиадгезионных, гигиенических и других свойств модифицированных волокнистых материалов.

Глава 3. Получение полифторалкилакрилатов с различным строением фторалкильного радикала и исследование эффективности их использования для снижения смачиваемости волокнистых материалов

Известно, что при использовании полифторалкилакрилатов для модификации свойств твердых поверхностей основным фактором, определяющим уровень гидро-, олеофобных свойств, является длина и строение фторалкильного радикала. Олеофобные свойства начинают проявляться при наличии в нем не менее четырех перфторированных углеродных атомов с концевой CF_3 -группой и существенно повышаются при ее удлинении. Однако сведений о влиянии других особенностей строения этого радикала в литературе не приводится.

В разделе **3.1** представлены экспериментальные данные по синтезу полифторалкилакрилатов на основе отечественных фторсодержащих мономеров, производства «P&M-Invest» (г.Москва) и Пермского филиала ГИПХ (сейчас Пермский филиал ФГУП РНЦ «Прикладная химия»). Эти мономеры (таблица 1) отличаются строением фторалкильного радикала – длиной, составом и степенью разветвленности (наличием

одной, двух или трех –CF₃ групп), строением концевой группы, содержанием фтора, которое изменяется от 38,0 до 62,4÷69,1%.

Таблица 1 – Характеристика строения фторалкилакрилатов

№ группы	Условное обозначение	Химическая формула $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OR, где R:} \end{array}$	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	0
	M-9	—CH ₂ (CF ₂ -CF ₂) ₂ H	53,1	4	0
	M-10	—CH ₂ (CF ₂ -CF ₂) ₃ H	59,1	6	0
	M-11	—CH ₂ (CF ₂ -CF ₂) ₄ H	62,5	8	0

Исследовано влияние строения фторалкильных радикалов этих мономеров на закономерности получения из них полимеров радикальной полимеризацией в блоке, в растворителях и в эмульсии. Кинетические кривые блочной полимеризации исследованных мономеров, имеют одинаковый характер и состоят из двух стационарных участков, соответствующих постоянной скорости реакции. При этом, если продолжительность первого участка независимо от типа полимеризуемого мономера практически постоянна (около 30 минут), то продолжительность второго изменяется от 50 (при полимеризации M-1) до 70 минут (при полимеризации M-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.

Заметные различия в скорости полимеризации (таблица 2) связаны и с особенностями строения мономеров. Для мономера M-1, имеющего наименьшую длину перфторалкильного радикала и, соответственно, меньшие стерические препятствия для процесса полимеризации, характерна максимальная скорость.

Таблица 2 – Значения скоростей полимеризации мономеров в блоке

Мономер	$V \cdot 10^4$, моль/(л·с)	
	1-й стационарный участок	2-ой стационарный участок
М-1	2,9	5,4
М-3	1,5	2,6
М-5	1,9	4,1
М-7	1,9	4,4

В то же время, в случае мономера М-3, представляющего собой смесь соединений, у которых наиболее длинный алкильный радикал содержит 20 атомов углерода, стерические препятствия, связанные с размерами заместителей, играют решающую роль. Более высокая скорость полимеризации у мономера М-7 по сравнению с М-5, длина алкильных радикалов ко-

торых сопоставима, может быть обусловлена 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 полимеризации при конверсии мономеров, приближающейся к максимально возможной.

В отличие от полимеризации в блоке на кинетических кривых полимеризации в эмульсии отсутствует участок, характерный для автокаталитических процессов. При этом скорость эмульсионной полимеризации на начальной стадии реакции (при продолжительности до 30 минут) для двух 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. В то же время эффект автоторможения, характерный для процессов гетерофазной полимеризации, в случае полимеризации ПФАА оказался гораздо более сильно выраженным, причем при значительно меньшей конверсии мономеров, следствием чего стало снижение средней скорости процесса.

На основании анализа результатов компьютерного моделирования фрагментов структуры макромолекул полифторалкилакрилатов и данных вискозиметрии (оценка характеристической вязкости и 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 с разветвленным и слабо сшитым поли-М-7, которая, однако, снижается в присутствии гексафторбензола. Еще более напряженная структура характерна для содержащего длинноцепочечные заместители поли-М-3 (стерическая энергия в 2 раза выше, чем у поли-М-1).

Поскольку необходимой стадией технологического процесса при использовании ПФАА для модифицирования волокнистых материалов является стадия термообработки, методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термogravиметрического анализа (ТГА) были исследованы их термические свойства.

Согласно данным ТГА, интенсивность процесса термического разложения исследованных ПФАА 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 ~ 20%. В случае поли-М-6 потеря массы при 150°C – всего около 0,5%, а в начале стадии ин-

тенсивного разложения – 10-12%. В то же время исследованные полимеры незначительно отличаются по температуре максимальной скорости разложения (370 и 392°C).

В разделе 3.2. исследована эффективность использования полифторалкилакрилатов с различным строением фторалкильного радикала для снижения смачиваемости волокнистых материалов. Для предварительной характеристики антиадгезионных свойств была дана оценка поверхностных свойств пленок, полученных из 5%-ных растворов фторполимеров в гексафторбензоле, по величине краевых углов смачивания (Θ) дистиллированной водой и медицинским вазелиновым маслом. Согласно полученным данным (таблица 3) синтезированные ПФАА обладают высоким эффектом несмачивания. Хотя в целом они мало отличаются друг от друга по значению Θ как по маслу, так и по воде, полимеры группы I обладают более высокими значениями Θ обеими жидкостями. Наименьшее значение Θ имеют пленки из поли-М-7, что, по-видимому, связано с трудностью ориентации фторалкильных радикалов на поверхности подложки для полимера, обладающего разветвленной и (или) слабо «сшитой структурой».

С целью установления влияния состава полимера-модификатора на уровень антиадгезионных свойств, сообщаемых волокнистым материалам, проведена их обработка растворами в гексафторбензоле и латексами этих полимеров в одинаковых условиях. Согласно полученным данным, у поли-М-3 наблюдается самое высокое значение Θ как маслом, так и водой, так как длина боковой фторуглеродной цепи в этом полимере самая большая C₈-C₁₈. Наиболее близко по уровню антиадгезионных свойств стоит поли-М-7 с длиной радикала C₇. Аналогичная картина наблюдается и по уровню масло-, водоотталкивающих свойств.

Оценка эффекта гидро-,олефобности пленок исследуемых ПФАА на волокнистой подложке по величине критической поверхностной энергии показала, что полимеры, содержащие линейный фторалкильный радикал с 6-8 фторированными атомами, обеспечивают наибольшее снижение поверхностной энергии и сообщают волокнистым материалам более высокий уровень масло-, водоотталкивающих свойств, чем фторполимеры с разветвленным фторалкильным радикалом, в том числе включающим атом кислорода, что связано с изменением скорости ориентационных процессов и структуры образующегося полимерного слоя.

Таблица 3 – Значения критической поверхностной энергии для пленок фторполимеров, сформированных на разных подложках

Группа	Полимер	Угол смачивания Θ , °		Критическая поверхностная энергия $\sigma_{кр}$, мН/м		
		маслом	водой	на стекле	на вязком материале	на полиэфирном материале
I	Поли-М-1	92	116	19,0	19,4	20,0
	Поли-М-2	87	114	18,8	19,0	19,0
	Поли-М-3	-	-	-	20,2	22,8
II	Поли-М-4	73	104	21,3	22,0	23,4
	Поли-М-5	81	107	22,5	22,4	23,8
	Поли-М-6	85	110	21,5	22,6	23,3
III	Поли-М-7	82	103	23,8	24,0	25,0

Применение для модифицирования волокнистых материалов полифторалкилакрилатов в форме латекса несколько снижает их эффективность. Так, например, Θ по воде для вязкой нити, модифицированной поли-М-2 (или поли-М-5) в латексной форме, снижаются со 115° до 101° , маслоотталкивающие свойства изменяются с 115 до 110 усл.ед., а водоотталкивающие свойства – с 6,5 до 6,0 баллов. Это подтверждается также данными о критической поверхностной энергии нитей, обработанных латексами и растворами фторполимеров. Так, $\sigma_{кр}$ вязких волокон, модифицированных раствором поли-М-2, составляет 19,0 мН/м, а латексом – 20,0 мН/м. Снижение эффективности модифицирования волокнистых материалов латексной формой фторсодержащих полимеров связано с содержанием в составе антиадгезионного слоя на поверхности волокна ПАВ, применяемого для получения 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 ПФАА использовалась эмульсионная полимеризация.

Проведенные исследования позволили обосновать выбор мономеров для дальнейших исследований. Среди полимеров I-III группы был выбран мономер М-1 с шестью перфторированными атомами – 1,1-дигидроперфторгептилакрилат, который производился в опытно-промышленном масштабе в Пермском филиале ГИПХ. Однако этот мономер оказался дорогостоящим и малодоступным из-за многостадийности его получения и использования дорогостоящего процесса электрохимического фторирования. Поэтому для снижения расхода этого продукта необходима его частичная замена на другие более дешевые и доступные мономеры, т.е. получение сополимеров перфторгептилакрилата, а также композиций на их основе. Другим перспективным продуктом с точки зрения доступности и простоты получения, является мономер М-5 (2-перфтопентокситетрафторпропилакрилат, производства «P&M-Invest»), поскольку для его синтеза используется производимая в промышленном масштабе окись гексафторпропилена. Кроме того, этот мономер содержит радикал с пятью фторированными атомами углерода, что соответствует современным тенденциям в области экологической безопасности.

Исследования эффективности использования полимеров IV группы, содержащих в качестве концевой группы $-\text{CF}_2\text{H}$ (на основе так называемых ω -гидрофторалкилакрилатов) показали, что они способны сообщать волокнистым материалам водо-, и кислотоотталкивающие свойства. Приведенные в таблице 4 данные показывают, что уровень этих свойств закономерно повышается с увеличением длины фторалкильного радикала.

Таблица 4 – Влияние длины фторалкильного радикала в полимерах ω -гидрофторалкилакрилатов на кислото-, водоотталкивающих свойств модифицированных целлюлозных материалов

Условное обозначение полимера	Количество сополимера в составе волокна, %	Угол смачивания 18% H_2SO_4 $\Theta,^\circ$	Время проникновения капель H_2SO_4 , ч			B_y , Н/м ²
			18%	50%	80%	
Поли-М-8	1,6	-	1,0	0,5	0,5	1080
Поли-М-9	1,7	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

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 получают спирты-теломеры, число групп $(CF_2 - CF_2)_n$ 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, не нашедшие широкого применения, фактически представляют собой отходы производства. Поэтому для дальнейших исследований среди соединений IV группы был выбран мономер М-9 (1,1,5-тригидроперфтор-амилакрилат).

Глава 4. Синтез сополимеров на основе фторалкилакрилатов для направленного изменения поверхностных свойств волокнистых материалов

Известно, что одним из основных принципов получения гидро-, олеофобных материалов является создание на поверхности волокна плотноупакованного ориентированного слоя молекул гидро-, олеофобизаторов. Наибольшей степени 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. 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.

В разделе 4.1 представлены результаты экспериментальных исследований по получению латексов сополимеров М-1 с мономерами различной природы с целью их использования для придания волокнистым материалам маслоотталкивающих свойств.

Были синтезированы сополимеры М-1 с рядом мономеров: доступными и дешевыми промышленными гидрофобными мономерами бутилакрилатом (БА) и стиролом (СТ); мономерами, содержащими гидрофильные группы N,N-диметиламиноэтилметакрилатом (ДМА) и его четвертичной солью триметиламмонийэтилметакрилатметилсульфатом (ТМА); акрилатами высших гидрофторспиртов (ω -гидрофторалкилакрилатов) – более дешевыми по сравнению с перфторированными аналогами – 1,1,9-тригидроперфторнонилакрилатом (А-4) и 1,1,11-тригидроперфторундецилакрилатом (А-5). В состав сополимеров вводили N-метилолметакриламид (МОЛ) ~ 1%, обеспечивающий их присоединение к целлюлозе. Синтез сополимеров осуществляли методом эмульсионной полимеризации с использованием в качестве инициатора персульфата аммония, эмульгатором служил анионоактивный ПАВ – С-10.

Среднестатистический состав выделенных из латексов сополимеров, рассчитанный по содержанию фтора и формальдегида, представлен в таблице 5. В состав полученных сополимеров входит от 44,9 до 47,7 масс.% мономеров, не содержащих фтора или акрилатов неполностью фторированных спиртов. Сополимер, содержащий в своем составе четвертичную соль ДМА (С-2), позволяет сообщать материалам такой

же высокий уровень маслоотталкивающих свойств, как и латекс ЛФМ-3. Введение в состав сополимеров-модификаторов ω -гидрофторалкилакрилатов, и особенно СТ и БА, приводит к повышению смачиваемости модифицированных материалов, о чем свидетельствуют результаты определения критической поверхностной энергии.

Таблица 5 – Характеристика сополимеров на основе М-1 и маслоотталкивающие свойства модифицированных ими целлюлозных материалов

Компоненты сополимера	Обозначение	Содержание в сополимере, масс %		Соотношение компонентов, масс %	Му, усл.ед.
		F	CH ₂ O		
М-1 / МОЛ / ДМА	С-1	31,2	0,40	51,2 / 1,5 / 47,3	120
М-1 / МОЛ / ТМА	С-2	32,6	0,42	53,5 / 1,6 / 44,9	130
М-1 / МОЛ / А-4	С-3	61,2	0,25	51,3 / 1,0 / 47,7	120
М-1 / МОЛ / А-5	С-4	62,4	0,21	52,4 / 0,8 / 46,8	125
М-1 / МОЛ / СТ	С-5	33,8	0,33	55,4 / 1,3 / 43,3	90
М-1 / МОЛ / БА	С-6	33,7	0,29	55,3 / 1,1 / 43,6	100

Так, для вязкого волокна, модифицированного С-2, $\sigma_{кр}$ составило 11-12 мН/м, а для модифицированного С-6 -18 мН/м. Низкая эффективность сополимеров С-5 и С-6, может объясняться, с одной стороны, экранированием перфторалкильных групп М-1 значительными по размерам бензольными кольцами стирола, а с другой - низкими эластическими свойствами этого сополимера ($T_c = 41^\circ\text{C}$). Высокая эффективность С-2 объясняется, как указывалось выше, его способностью, вследствие дифильности макромолекулы, сорбироваться целлюлозным волокном с образованием ориентированного слоя, во внешней части которого располагаются лишь гидро-, олеофобные фрагменты, обеспечивающие резкое снижение поверхностной энергии волокна. Олеофобно-гидрофильные сополимеры, в отличие от олеофобных, способны к переориентации на поверхности волокна при переходе из воздушной в водную среду по механизму, названному в литературе «flip-flor». Такие сополимеры представляют большой практический интерес, поскольку сообщают текстильному материалу наряду с маслоотталкивающими свойствами способность легко удалять загрязнения. Однако, как показано на примере сополимера С-2, обратная переориентация макромолекулы сополимера при сушке модифицированных материалов происходит неполностью, что приводит к существенной порете свойств. Для сополимеров М-1 с ДМА, а также с А-4 или А-5, такое явление не наблюдается, поэтому, несмотря на несколько меньшую эффективность этих соединений, они могут найти практическое применение.

Дальнейшая разработка метода получения материалов с маслоотталкивающими свойствами проводилась с использованием сополимера С-1, для определения оптимального состава которого были синтезированы сополимеры при различном соотношении компонентов и изучены маслоотталкивающие свойства модифицированных ими материалов. Установлено, что увеличение содержания в сополимере ДМА больше 31% приводит к снижению уровня свойств и для получения целлюлозных материалов с высоким маслоотталкивающим эффектом, взамен сополимера М-1 и МОЛ (ла-

текст ЛФМ-3), может быть рекомендован более дешевый сополимер, содержащий М-1 – 68-70 масс.%, ДМА – 28-30 масс.%.

Для определения параметров технологического процесса получения латекса этого сополимера было проведено детальное исследование процесса сополимеризации эквимольных количеств М-1 и ДМА. Кинетические измерения проводили методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ). Показано, что добавление ДМА в небольших количествах ускоряет полимеризацию М-1 и способствует протеканию реакции с высоким выходом при более низкой температуре (50 °С). Вероятно, ДМА в присутствии персульфата аммония выступает как компонент окислительно-восстановительной системы, инициирующей полимеризацию М-1. Установлено, 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 способствует образованию сополимера и повышению скорости реакции. Проведенные исследования позволили установить зависимость скорости расходования М-1 (V_{M-1}) и ДМА (V_{DMA}) при их сополимеризации в эмульсии от концентрации всех компонентов, участвующих при ее проведении:

$$V_{M-1} = K [И]^{0,79} [Э]^{0,27} [M-1]^{-0,91} [P]^{-0,68}$$
$$V_{DMA} = K [И]^{0,9} [DMA]^{0,56} [P]^{-0,64}$$

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

Небольшие добавки спирта (до 8,3 об.% от массы 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 данным литературных источников, при относительно малых количествах спирта происходит коллоидизация системы, приводящая к повышению коллоидной растворимости мономера, что способствует ускорению полимеризации. При больших концентрациях спирта, вследствие постепенного уменьшения размеров мицелл и их количества (фактор дезагрегации), происходит перераспределение компонентов в системе, способствуя образованию истинного раствора эмульгатора и замедлению процесса эмульсионной полимеризации.

Установленное снижение скорости полимеризации в исследуемой системе с увеличением концентрации мономеров можно объяснить действием ДМА, аналогичным поведению спирта 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.

На основании проведенных кинетических исследований разработаны оптимальные условия эмульсионной сополимеризации М-1 и ДМА и технологический режим получения нового латекса ЛФМ-Д, включающий следующие стадии:

1. Загрузка в реактор, снабженный мешалкой и рубашкой для обогрева, деионизированной воды и эмульгатора С-10 (10% от массы мономеров).
2. Нагревание реакционной массы до 50 °С в токе инертного газа (азота).
3. Добавление раствора инициатора – NH₄S₂O₈ (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 до 100% конверсии мономера, которая контролируется методом ГЖХ.

Разработанный технологический режим проверен при выпуске опытной партии латекса ЛФМ-Д в Пермском филиале ГИПХ, которая была использована для оптимизации технологического режима получения материалов с масло-, водоталкивающими свойствами и при выпуске опытно-промышленных партий этих материалов.

В разделе 4.2 для придания волокнистым материалам высокого уровня кислотоотталкивающих свойств был использован как отмечалось выше самый доступный из фторалкилакрилатов - 1,1,5-тригидроперфтораилакрилат (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 полистирол, введенный в состав поверхностного слоя волокна, сообщает ему кислотоотталкивающие свойства, 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 волокнистым материалам кислотоотталкивающих свойств без каких-либо дополнительных обработок.

На основе М-9, стирола и МОЛ методом эмульсионной полимеризации были синтезированы сополимеры различного состава и исследована эффективность их использования для получения материалов с кислотоотталкивающими свойствами. Как видно из данных таблицы 6, с увеличением содержания стирола в сополимере до 60-85% уровень кислотоотталкивающих свойств модифицированных ими материалов повышается, достигая максимума, а затем снижается.

Таблица 6 – Влияние состава сополимера М-9, СТ и МОЛ на смачиваемость и кислотоотталкивающие свойства модифицированной хлопчатобумажной ткани

Условное обозначение	Содержание в сополимере звеньев стирола, %	Угол смачивания, Θ °		Время проникновения капель H ₂ SO ₄ , ч			
		маслом	18% H ₂ SO ₄	18%	50%	80%	93%
С-7.1	25,6	-	-	1	0,5	3	4,5
С-7.2	44,2	-	-	5,6	1,5	4	4
С-7.3	60,0	110	130	>6	>6	6	6
С-7.4	68,0	-	-	>6	>6	6	6
С-7.5	75,0	111	129	>6	>6	6	6
С-7.6	85,0	108	128	>6	>6	6	6
С-7.7	92,3	100	127	4	2,5	3	3
С-7.8	98,0	100	124	1	1,5	3	3

Увеличение кислотоотталкивающих свойств объясняется более высокой гидрофобностью тройных сополимеров по сравнению с сополимером М-9-МОЛ. Причиной снижения уровня свойств при использовании сополимеров, обогащенных стиролом (90% и более), является тот факт, что эти сополимеры, вследствие их низкой эластичности (и высокой температуры стеклования), образуют на поверхности волокна полимерный слой с множеством трещин и других дефектов. Это подтверждается данными, полученными при исследовании поверхности волокон методом электронной микроскопии. Из рисунков 1 и 2 видно, что поверхность волокна, обработанного полистиролом, неоднородна и имеет трещины, в то время как у волокна, модифицированного сополимером, содержащим 85% стирола, она более равномерна.



Рисунок 1 – Фотография поверхности вискозного волокна, модифицированного полистиролом

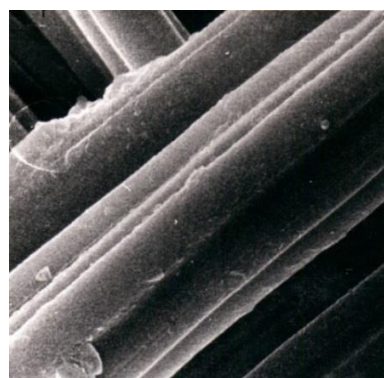


Рисунок 2 – Фотография поверхности вискозного волокна, модифицированного сополимером С 7.6.

Наиболее приемлемым соединением, которое может быть эффективно использовано для придания целлюлозным материалам высоких кислотоотталкивающих свойств, является сополимер, содержащий М-9 – 14-39 масс.%, СТ – 60-85 масс.%, МОЛ – 1-2%. 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 сополимеры М-9, СТ и МОЛ оптимального состава со средней молекулярной массой 3000, 3250, 19090, 21000 и показано, что молекулярная масса сополимеров в исследуемом интервале не оказывает существенного влияния на уровень сообщаемых свойств.

Для установления оптимальных параметров технологического процесса получения сополимера указанного состава методом ГЖХ была исследована кинетика сополимеризации основных мономеров – М-9 и СТ при различной температуре (50 – 70 °С). Установлено, что скорости расходования обоих мономеров соизмеримы, и увеличиваются с ростом температуры. Количество ПАВ (С-10), необходимое для получения стабильного латекса, определенное методом адсорбционного титрования, составило 8 масс.% от массы мономеров.

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

1. Загрузка в реактор, снабженный мешалкой и рубашкой для обогрева, деионизированной воды, эмульгатора С-10 (8-10% от массы мономеров) и этиленгликоля.
2. Нагревание реакционной смеси до 70 °С в токе инертного газа (азота).
3. Добавление раствора инициатора – $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$ (1% от массы мономеров).
4. Дробная дозировка раствора мономеров в ацетоне в течение 2-3 часов.
5. Перемешивание реакционной смеси при 70 °С в течение 2-3 часов до 100% конверсии мономеров по анализу ГЖХ.

Разработаны технические условия на латекс сополимера оптимального состава ЛФМ-2 (ТУ 6-02-18-91-86), и на опытном заводе Пермского филиала ГИПХ выпущена опытно-промышленная партия этого продукта, который использован для разработки технологического режима модификации волокнистых материалов и проверки его в промышленных условиях.

В разделе 4.3 предложены 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. Инновационным методом получения материалов с повышенной гидрофобностью является метод электроформования (ЭФВ), привлекающий всё большее внимание, благодаря технологической простоте и возможности эффективного применения получаемых материалов в разных отраслях. Важным преимуществом таких материалов является резкое увеличение удельной поверхности и количества доступных 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. В России такие работы ранее не проводились.

Нами исследована возможность получения методом ЭФВ гидрофобных нановолокнистых материалов из сополимера М-9 и стирола, составляющего основу латекса ЛФМ-2. Совместимость системы "полимер-растворитель", охарактеризованная расчетными (по Аскадскому и Смоллу-Ван Кревелену) и экспериментальными методами показала, что наиболее подходящим растворителем для этого процесса является ДМФА.

Для определения оптимальных значений вязкости, обеспечивающей возможность проведения процесса формования из раствора сополимера, была установлена область концентрации кроссовера, в которой начинает формироваться непрерывная сетка зацеплений, необходимая для стабильного струеобразования при электроформовании волокон, составившая 7 - 8,5 %. Электроформование проводили на установке «Nanospider» NS LAB 200S* при напряжении 35 кВ. Исследование структуры сформованных покрытий методом АСМ (рисунок 3), показало, что в принятых условиях

происходит образование субмикронных волокон диаметром от 200 до 500 нм. При этом улучшение качества сформированного волокнистого материала достигается при использовании более высокомолекулярного полимера. Для полученных волокнистых материалов были изучены гидрофобные свойства.

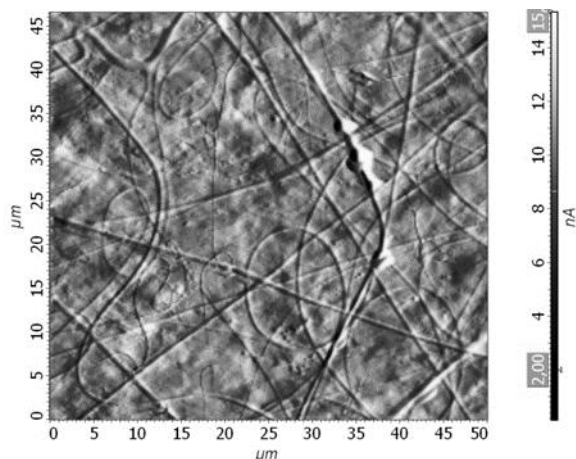


Рисунок 3 – АСМ изображение сформованного методом ЭВФ покрытия из 7% раствора сополимера М-9 и СТ в ДМФА



Рисунок 4 - Капли воды на поверхности нановолокнистого материала

Как видно из данных таблицы 7 и рисунка 4, гидрофобность волокнистых материалов в 1,5 раза выше гидрофобности пленки из того же полимера, сформированной на стеклянной подложке, что объясняется большей шероховатостью поверхности, состоящей из субмикронных волокон. Достигнутый уровень гидрофобности соответствует характеристикам ультрагидрофобных материалов.

Таблица 7 – Краевые углы смачивания материалов

Исследуемый материал	Состав сополимера М-9:СТ,%	Краевой угол смачивания, Θ°	
		до термофиксации	после термофиксации
Субмикроволокнистый материал	34:68	112	98
	20:80	120	110
Пленка	34:68	73	80
	20:80	75	80
Ткань, обработанная латексом ЛФМ-2		0	106

Ткань, обработанная сополимером в форме латекса, приобретает высокий уровень гидрофобности только после проведения термообработки, которая, согласно существующим представлениям, способствует направленной ориентации фторалкильных радикалов нормально к поверхности волокна, обеспечивая, тем самым, снижение его поверхностной энергии.

Следует отметить, что тот же прием не только не способствует повышению краевого угла смачивания для субмикроволокнистых материалов, а наоборот, снижает его на 10 – 15 градусов. Возможной причиной этого может быть установленное разрушение структуры волокнистого материала при температуре 105–110 °С. В отличие от субмикронных волокон порошок сополимера М-9 и стирола начинает размягчаться только при температуре 180 °С. Полученные методом ЭВФ волокнистые мате-

риалы характеризуются также более высоким уровнем водоотталкивающих и кислотоотталкивающих свойств по сравнению с тканью, обработанной латексом, причем уровень этих свойств достигается без дополнительной термофиксации.

Таким образом, электроформование из растворов фторсодержащих сополимеров может быть перспективным методом получения волокнистых материалов с ультрагидрофобными и кислотоотталкивающими свойствами.

Глава 5. Регулирование коллоидно-химических свойств латексов на основе полифторалкилакрилатов

Одним из важнейших факторов, оказывающих влияние на формирование антиадгезионных покрытий на поверхности волокон при модифицировании их латексами фторполимеров, наряду с химическим строением полимера, являются их коллоидно-химические свойства. 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 материалов.

В разделе 5.1 на примере латекса поли-М-5 разработана методика регулирования знака и величины заряда частиц путем введения в систему катионоактивных ПАВ, в частности, цетилтриметиламмонийбромида (ЦТАБ) или цетилпиридинийхлорида (ЦПХ) или алкилдиметилбензиламмонийхлорида (катамин АБ). Определение методом макроэлектрофореза заряда частиц показало, что добавление катионоактивных ПАВ ($10^{-3} \dots 10^{-2}$ моль/л) позволяет изменять электрокинетический потенциал (ЭКП или ζ - потенциал) дисперсий в широких пределах, вплоть до перезарядки с электроотрицательного (-37 мВ) на электроположительные значения (+10...+28 мВ).

Таблица 8 – Зависимость коллоидно-химических и маслоотталкивающих свойств материалов, модифицированных латексом поли-М-5, от концентрации ПАВ

Тип добавляемого ПАВ	Концентрация ПАВ в рабочей композиции, моль/л	ЭКП, мВ	σ , мН/м	Свойства модифицированных материалов	
				μ_y , усл.ед.	Угол смачивания $\Theta_m, ^\circ$
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 8, для всех типов добавляемых ПАВ маслоотталкивающие свойства материалов в значительной мере зависят от величины ЭКП.

При этом максимальные значения обоих показателей ($M_u = 90-95$ 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.

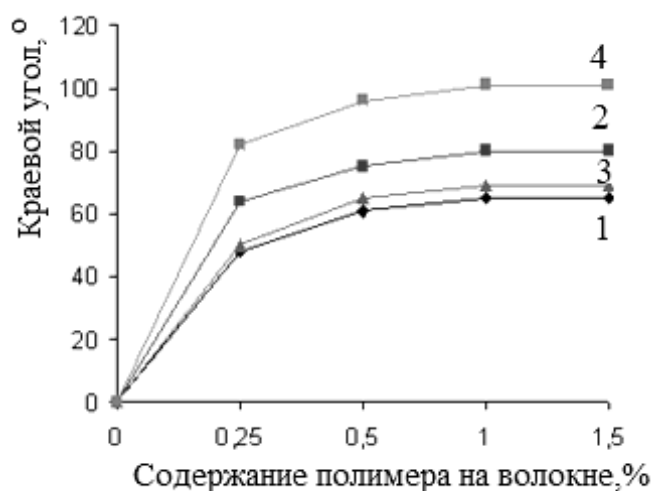


Рисунок 5 – Зависимость краевого угла смачивания маслом (1,2) и водой (3,4) вискозных волокон, модифицированных латексом поли-М-5, от содержания полимера на волокне: 1, 3 – без электролита, 2, 4 – с электролитом

частиц с поверхностью волокна (рисунок 6а). 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 6 б). Таким образом, установлено оптимальное значение электрокинетического потенциала латексных частиц, при котором достигается высокий уровень антиадгезионных свойств модифицированных материалов.

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.

Раздел 5.2. посвящен регулированию размеров частиц полимерных дисперсий ПФАА при эмульсионной полимеризации. Изучены закономерности получения дисперсий с различным содержанием ПАВ в системе на примере мономеров М-1 и М-5. Содержание С-10 в эмульсии изменяли в интервале от 2 до 20% от массы мономера ($5,3 \cdot 10^{-3}$ до $5,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л), т.е. в области концентраций, существенно превышающих значения ККМ для этого ПАВ ($4 \cdot 10^{-4}$ моль/л). При изучении кинетики полиме-

Регулировать величину электроотрицательного заряда частиц дисперсной фазы можно также путем введения в состав модифицирующей композиции электролита – NH_4Cl , $MgCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$ и др. Согласно полученным данным (рисунок 5), эффективность латекса поли-М-5 для модифицирования вискозного материала повышается при добавлении к нему $Al_2(SO_4)_3$. Это приводит к снижению ЭКП латексных частиц до указанных выше значений (-20 мВ), что способствует полному исчезновению защитного барьера, препятствующего процессу гетерокоагуляции при контакте латексных

ризации установлено, что скорость и порядок реакции по эмульгатору для обеих полимерных систем примерно одинаковы: порядок по эмульгатору для поли-М-1 равен 0,20 для поли-М-5 – 0,19.

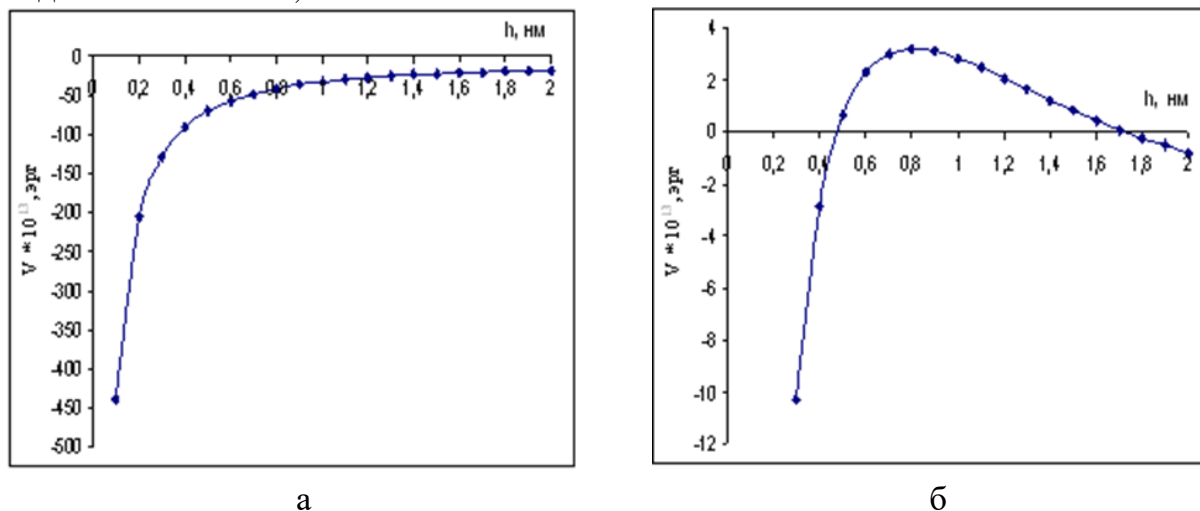


Рисунок 6 – Потенциальная энергия взаимодействия латексных частиц с вязким волокном (а) и между собой (б) в присутствии электролита

Повышение содержания ПАВ в системе до 14-16% и продолжительности полимеризации до 60 минут приводит к образованию агрегативно устойчивых дисперсий и при этом не наблюдается выпадение коагулюма (рисунок 7). Явление полного отсутствия коагулюма при синтезе ПФАА и 100%-ной конверсии мономеров наблюдается впервые и связано с

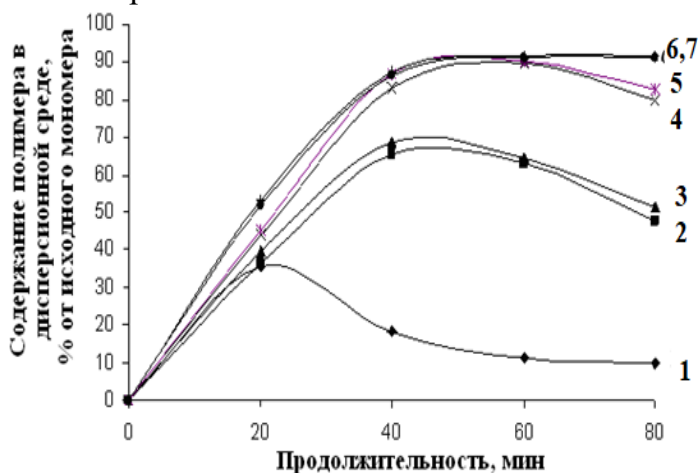


Рисунок 7 – Зависимость содержания полимера в дисперсионной среде от содержания эмульгатора при эмульсионной полимеризации М-5. Концентрация С-10, % от массы мономера: 1 – 2; 2 – 8; 3 – 10; 4 – 11; 5 – 13; 6 – 15; 7 – 20

С целью оценки конформационного состояния макромолекул фторалкилакрилата и изменений, происходящих в системе при введении ПАВ, с использованием программы CS Chem3D Pro были построены компьютерные модели фрагментов макромолекулы поли-М-5 в присутствии эмульгатора С-10 с концентрацией $3,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л и без него (рисунок 8). Расчеты показали, что при таком количестве ПАВ на 30 элементарных звеньев полимера приходится 3 молекулы С-10. С помощью компьютерного моделирования установлено, что изолированная макромолекула, обладающая минимальной энергией, имеет конформацию, приближающуюся к неупорядоченной спирали (рисунок 8, а). В присутствии ПАВ при этом не происходит существенных конформационных изменений. Ориентация молекул ПАВ в системе «полимер-эмульгатор» относительно полимерной цепи (рисунок 8, б), очевидно, обеспечивает более выгодное расположение фторалкильных радикалов для реализации антиадгезионных свойств модифицированных волокнистых материалов.

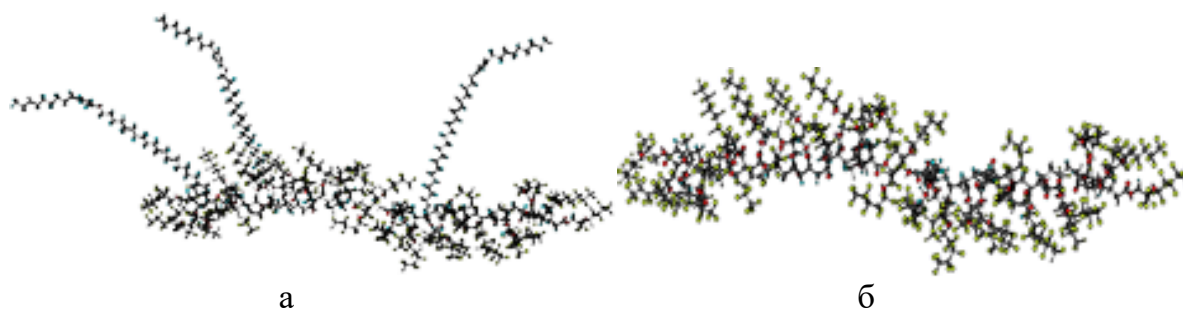


Рисунок 8 – Модели фрагментов молекулы поли-М-5 в присутствии С-10 (а) и без него (б)

Изменение концентрации ПАВ в дисперсной системе влияет как на ее коллоидно-химические свойства, так и на антиадгезионные свойства материалов (таблица 9).

Наибольшее влияние увеличение концентрации ПАВ оказывает на размер частиц (r) дисперсной фазы, который закономерно уменьшается, достигая уровня < 44 нм при концентрации С-10 $\geq (3,2 - 3,5) \cdot 10^{-2}$ моль/л. Используемая методика определения размера латексных частиц оптическим методом не позволяет определить их радиус при величине менее 44 нм. Однако при дальнейшем повышении концентрации ПАВ в системе до $5,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л продолжает возрастать коэффициент пропускания света, что указывает на дальнейшее уменьшение размеров частиц. Кроме того, расчет радиуса латексных частиц, проведенный по данным адсорбционного титрования и определения ККМ, показал, что при увеличении концентрации ПАВ в системе происходит монотонное снижение 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. Следовательно, при получении латексов поли-М-5 и поли-М-1 в условиях высокого содержания ПАВ происходит образование нанодисперсий.

Таблица 9 – Влияние коллоидно-химических свойств латекса поли-М-5 с различной концентрацией ПАВ на антиадгезионные свойства модифицированных материалов

Полимер	Конц. С-10 $\cdot 10^2$, моль/л	Сухой остаток, %	Коллоидно-химические свойства		Антиадгезионные свойства(до/после промывки)	
			r , нм	Коэфф. проп. %	Му, усл.ед.	Ву, баллы
Поли-М-5	0,53	7,4	144	87	-	-
	1,6	13,5	115	90	80/85	0/0
	2,1	14,4	91	94	85/90	0/4,0-4,5
	2,7	15,4	81	94,5	85/90	0/4,0-4,5
	2,9	20,3	70	94,5	95/100	0/4,5
	3,2	20,5	66	94,5	100/105	0/5,0
	3,5	20,8	< 44	95	105/110	0/5,0
	3,7	21,0	< 44	96	95/100	0/5,0
	4,0	21,4	< 44	96,5	95/100	0/5,0
	4,3	21,6	< 44	97	95/100	0/4,5
	4,8	22,1	< 44	97	95/100	0/4,0
5,3	22,4	< 44	100	95/100	0/4,0	

При определении эффективности использования полученных дисперсных систем для снижения смачиваемости волокнистых материалов показано (таблица 9), что с увеличением концентрации С-10 до $3,2 \cdot 10^{-2}$ – $3,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л в латексе маслоотталкивающие свойства закономерно возрастают. Некоторое снижение этих 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 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 для модифицирования вязкозных материалов латексов ПФАА, полученных при высоком содержании эмульгатора (14-20% от массы мономера) и содержащих наноразмерные частицы, 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 экологическую опасность технологического процесса из-за возможности попадания бионеразлагаемых ПАВ в сточные воды.

Раздел 5.3 посвящен получению нанодисперсных латексов ПФАА с пониженным содержанием ПАВ методом миниэмульсионной полимеризации. Поскольку при миниэмульсионной полимеризации исходная система должна представлять собой дисперсную среду, состоящую из стабилизированных ПАВ микрокапель мономера, в которых начинается полимеризация, на стадии подготовки эмульсии мономера применяли интенсивное перемешивание с помощью механической мешалки или УЗ диспергирование.

При исследовании кинетики миниэмульсионной полимеризации М-5 было установлено, что УЗ влияет как на достигаемый уровень концентрации полимера в дисперсии, так и на скорость реакции. Методом ГЖХ установлено, что начальная скорость полимеризации фторсодержащего мономера при использовании УЗ в течение 120 с повышается с $0,9 \cdot 10^{-4}$ до $7,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с. Рассчитанный порядок реакции по эмульгатору в условиях УЗ воздействия по сравнению с обычной эмульсионной полимеризацией увеличился в 7,5 раз и составил 1,51.

Таблица 10 – Влияние продолжительности УЗ воздействия на коллоидно-химические свойства латексов поли-М-5 и маслоотталкивающие свойства вязкого материала

Продолжительность УЗ воздействия, с	Радиус частиц, нм	ζ- потенциал, мВ	Поверхностное натяжение, мН/м	ПБК по ВаСl ₂ , моль/л	Му, усл.ед.
-	80	-55	36	0,20	90
60	49	-21	36	0,10	95
120	44	-26	37	0,40	100
240	49	-26	40	0,10	90
480	48	-26	34	0,10	90

Исследование зависимости размера частиц и других коллоидно-химических свойств полученных латексов от продолжительности УЗ воздействия (таблица 10) на

стадии эмульгирования показало, что латексы, синтезированные в условиях УЗ воздействия, представляют собой нанодисперсные системы (диаметр частиц менее 100 нм), отличающиеся по величине заряда частиц от латексов, полученных в обычных условиях. Из приведенных данных видно, что оптимальным временем УЗ воздействия является 120 с, полученный в этих условиях латекс не содержит коагулюма и характеризуется высокой стабильностью, что подтверждается данными порога быстрой коагуляции (ПБК).

Оценка размера частиц методом АСМ показала (рисунок 9), что латекс, синтезированный методом миниэмульсионной полимеризации, имеет не только значительно меньший размер частиц по сравнению с латексом, полученным обычной эмульсионной полимеризацией (81 и 44 нм, соответственно), но и более узкое распределение частиц по размеру.

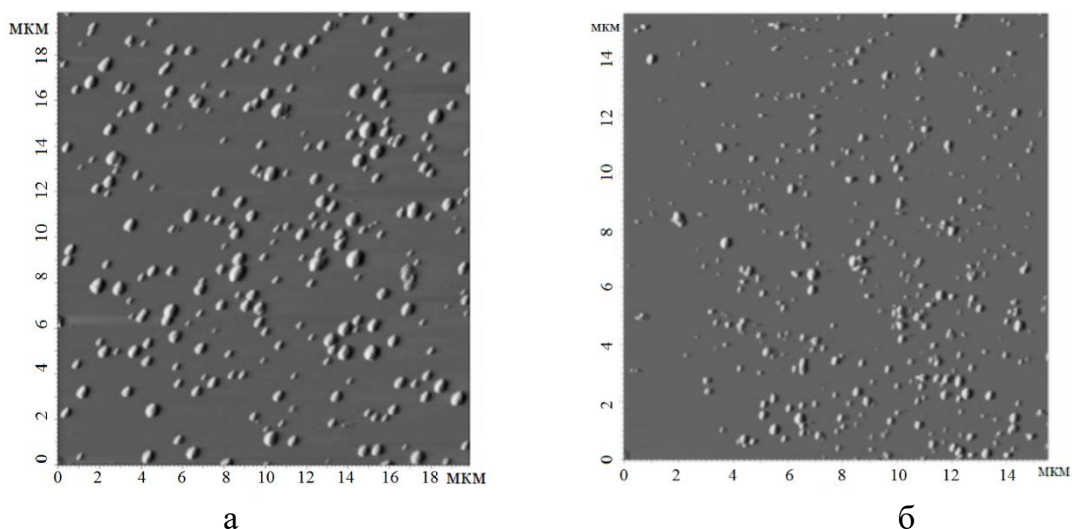


Рисунок 9 – АСМ изображение частиц латексов поли-М-5, полученных обычной (а) эмульсионной и миниэмульсионной (б) полимеризацией

При изучении эффективности модифицирующего действия (таблица 10) показано, что латекс с минимальным размером частиц сообщает вязкому материалу наиболее высокий уровень маслоотталкивающих свойств.

Для определения максимального уровня антиадгезионных свойств, который может сообщать волокнистым материалам поли-М-5, проведена обработка вязкой и полиэфирной тканей путем нанесения полимера в среде сверхкритического диоксида углерода (с.к.СО₂) на установке, разработанной в ФГБУН ИНЭОС РАН. В качестве образца был использован коагулюм латекса поли-М-5, являющийся отходом при синтезе этого полимера методом эмульсионной полимеризации. Установлено, что 100%-ная растворимость поли-М-5 достигается при давлении 35 МПа и температуре 85°C. В этих же условиях проводили обработку волокнистых материалов. Как видно из данных таблицы 11, поли-М-5 в среде с.к.СО₂ придаёт волокнистым материалам более высокий уровень антиадгезионных свойств по сравнению со стандартной технологией поверхностной обработки латексом, даже в условиях отсутствия стадии термообработки. Но поскольку в настоящее время этот метод трудноосуществим в промышленных условиях, наиболее технологически приемлемым является метод поверхностного модифицирования с использованием нанодисперсных латексов поли-ПФАА, для получения которых может быть рекомендован метод миниэмульсионной полимеризации.

Таблица 11 – Антиадгезионные свойства волокнистых материалов, модифицированных поли-М-5 в среде с.к.СО₂

До термообработки				После термообработки			
В _о , балл	Му, усл.ед.	Θ _в , °	Θ _м , °	В _о , балл	Му, усл.ед.	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

На основании данных кинетических исследований и результатов оценки коллоидно-химических свойств латексов поли-М-5 установлены оптимальные условия этого процесса:

- продолжительность УЗ диспергирования эмульсии мономера – 120 с;
- количество эмульгатора С-10 – 8% от массы мономера;
- количество инициатора (К₂С₂О₈) – 2% от массы мономера;
- температура реакции – 75°С;
- продолжительность реакции – 3 ч.

Латекс поли-М-5, полученный по указанному режиму (ЛФМ-Н-У), является нанодисперсной (средний радиус частиц ~ 40 нм) агрегативно и кинетически устойчивой системой.

Глава 6. Закономерности образования и свойства многокомпонентных полимерных дисперсий и пленочных покрытий на их основе

В разделе **6.1.** исследован процесс 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, а оболочкой - гидро-, олеофобный фрагмент. Такие системы могут быть получены методом затравочной эмульсионной полимеризации в системах «мономер-мономер» и «мономер-полимер», а также смешением полимерных дисперсий.

В качестве исходных при получении латексов с композиционной структурой частиц методом затравочной эмульсионной полимеризации и смешением готовых латексных систем использовали мономеры и (со)полимеры, отличающиеся по гидро-, олеофобности - полиперфторгептилакрилат (поли-М-1) – латекс ЛФМ-3, характеризующийся высокой гидро-, олеофобностью (угол смачивания пленки водой Θ=98 °), и менее гидро-, олеофобный сополимер трифторхлорэтилена и винилиденфторида - латекс СКФ-32 (Θ = 83°), а также сополимер винилхлорида и винилиденхлорида - латекс СВХ (Θ = 62°); сополимер бутадиена и метакриловой кислоты - латекс СКД-1(Θ = 65°); сополимер бутадиена, акрилонитрила и метакриловой кислоты - латекс БНК-40/4 (Θ = 36°).

Значительные преимущества для получения латексов с композиционной структурой частиц имеет одностадийная затравочная полимеризация на частицах готовых латексов. В качестве основы при получении таких систем были использованы латексы СКД-1 и СКФ-32. Исследование эффективности использования для снижения смачиваемости целлюлозных волокнистых материалов показало, что дисперсные систе-

мы, полученные методом затравочной полимеризации М-1 на частицах промышленных латексов, особенно латекса СКФ-32, позволяют придавать волокну высокую несмачиваемость ($M_u=120$ усл.ед), близкую к несмачиваемости волокон, модифицированных латексом ЛФМ-3. Возрастание Θ происходит для этих препаратов практически симбатно с увеличением содержания полимера-модификатора на волокне. Максимальное значение этого показателя достигается при расходе полимеров 0,6%.

Однако недостатками затравочной полимеризации как метода направленного изменения структуры латексных частиц являются использование мономеров и необходимость достижения высокой степени их конверсии, что усложняет технологию и снижает ее экологичность. Поэтому была исследована возможность получения полимерных дисперсий с композиционной структурой частиц методом смешения готовых латексных систем, в качестве гидрофобного компонента использовали - латекс поли-М-1 (ЛФМ-3), а в качестве второго компонента - один из промышленных латексов (СКД-1, БНК-40/4, СВХ, СКФ-32).

На основании данных о коллоидно-химических свойствах смесей полимерных дисперсий по асимптотическим формулам теории ДЛФО для больших и малых расстояний проведен расчёт потенциальной энергии взаимодействия латексных частиц $V(H)$ (как однородной, так и разнородной природы), который показал возможность формирования композиционных структур из разнородных частиц. Оценка времени создания прочных дуплетов из неодинаковых частиц в смесях дисперсий (ЛФМ-3 + СКД-1) и (ЛФМ-3 + БНК-40/4) с суммарной концентрацией дисперсной фазы 1% (при соотношении компонентов 50 : 50%масс.) даёт значения (2÷3)минуты.

Установленные показатели коллоидно-химических свойств (таблица 12) в смесях двух дисперсий, одним из компонентов которых являлся фторполимерный латекс, показали увеличение размера частиц и величины порога быстрой коагуляции по отношению к электролитам, что служит экспериментальным подтверждением наличия в смеси полимерных дисперсий частиц, отличных от механической смеси.

Таблица 12 - Коллоидно-химические характеристики латексных композиций

Состав композиции 50:50 %масс.	Радиус частиц, нм	ζ - потенциал, мВ	Порог быстрой коагуляции по	
			NaCl, моль/л	Al ₂ (SO ₄) ₃ , моль/л · 10 ³
БНК-40/4 : ЛФМ-3	91	-38,9	> 4,0	11,5
СВХ : ЛФМ-3	176	-32,0	> 4,0	25,0
СКД-1 : ЛФМ-3	101	-25,9	> 4,0	3,0
СКФ-32 : ЛФМ-3	90	-34,5	> 4,0	30,0

При расчёте взаимодействия так называемых «композиционных» частиц, а точнее агрегатов, состоящих из двух разнородных частиц установлено наличие высокого потенциального барьера отталкивания и незначительной глубины второй потенциальной ямы, что исключает возможность взаимодействия таких агрегатов между собой, облегчая условия использования подобных дисперсий.

Взаимодействие между волокном и частицей рассматривали с позиций теории гетерокоагуляции, как взаимодействие между плоскостью и сферой. Как следует из расчётов, кривая суммарной энергии взаимодействия композиционных частиц и волокна имеет различную высоту потенциального барьера отталкивания и глубину вто-

ричного потенциального минимума не только для различных композиций, но и для каждой конкретной композиции зависит от соотношения в ней компонентов.

Для определения соотношения компонентов в смеси, при котором возможно образование частиц с композиционной структурой, было получено уравнение:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \cdot \frac{r_1}{r_2},$$

где m_1 и m_2 – весовые концентрации частиц латексов (%);
 ρ_1 и ρ_2 – плотность частиц латексов (г/см³);
 r_1 и r_2 – радиус частиц латексов (нм).

Приведённые в таблице 13 данные показывают, что по сравнению с индивидуальными дисперсиями значения углов смачивания водой (Θ_v) плёнок, сформованных из полимерных дисперсий с «композиционной» структурой частиц, имеют более высокие показатели. Кроме того, использование композиций, полученных методом смешения латексов при оптимальном соотношении компонентов, позволяет сообщить волокнистому материалу более высокий уровень маслоотталкивающих свойств (M_u).

Таблица 13 - Смачиваемость плёнок, полученных из латексных композиций на стеклянной подложке и вязком материале

Состав композиции	Соотношение компонентов %масс.	Угол смачивания Θ_v , °	M_u , усл. ед
ЛФМ-3 + БНК-40/4	50 : 50	104	90
ЛФМ-3 + СВХ	20 : 80	86	60
	40 : 60	96	100
	50 : 50	98	110
	60 : 40	96	120
	80 : 20	97	115
ЛФМ-3 + СКД-1	30 : 70	96	95
	50 : 50	107	120
	70 : 30	110	115
ЛФМ-3 +СКФ-32	50 : 50	108	110

Таким образом, принятая 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 и выработать критерии выбора дисперсий для смешивания и рекомендации для их использования с целью снижения смачиваемости волокнистых материалов. Образование структуры, приближающейся к структуре «ядро-оболочка», реализуется при использовании для смешения дисперсий, у которых частицы существенно отличаются от частиц фторполимерного латекса по размерам и знаку заряда (или его величине). 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 из данных таблицы 12.

Следуя разработанным критериям, 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 препаратами, которые выпускаются в промышленном масштабе:

водными дисперсиями на основе сополимеров бутадиена (СКД-1С, СКН), сополимера акриловой кислоты и стирола (С-А) и галогенсодержащих, в том числе фторсодержащих сополимеров (СВХ, СКФ-32, ЛФ-2).

Сравнение основных коллоидно-химических показателей промышленных латексов с нанодисперсным ЛФМ-Н-У показало, что отношение размеров частиц латексов изменяется от 1,8 до более 4, а значение ζ -потенциала у промышленных латексов в 1,6-2,6 раз выше, что принципиально создает условия для формирования композиционной структуры частиц при их смешении. При определении необходимого соотношения компонентов в смеси, обеспечивающего образование частиц с композиционной структурой, было найдено, что насыщение крупных частиц промышленных латексов мелкими частицами будет проходить при меньшем содержании ЛФМ-Н-У, которое может составлять всего 30-40%.

При изучении влияния состава композиции на уровень антиадгезионных свойств модифицированных волокнистых материалов 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, были проведены исследования смесей на основе латексов ЛФМ-Н-У с СКД-1С.

Исследование коллоидно-химических свойств позволило установить, что показатели смесей полимерных дисперсий отличаются от аналогичных характеристик индивидуальных латексов. При смешивании латексов происходит заметное увеличение размеров частиц дисперсной фазы, что свидетельствует о протекании процесса флокуляции. Наиболее крупные частицы образуются при соотношении компонентов ЛФМ-Н-У с СКД-1С 50:50. Немонотонный характер изменения и других коллоидно-химических свойств (электрокинетического потенциала и поверхностного натяжения) свидетельствует о сложных процессах перестройки структуры дисперсной фазы при изменении ее композиционного состава.

Таким образом, характеристики частиц смеси полимерных дисперсий отражают параметры новой структуры, что является свидетельством образования в смеси композиционных агрегатов, состоящих из неоднородных частиц. Для сравнительной визуализации частиц с композиционной структурой, образующихся в процессе смешения латексов разной природы, были подготовлены образцы композиций СКД-1С с крупнодисперсным латексом поли-М-5 (ЛФМ-Н) и нанодисперсным ЛФМ-Н-У.

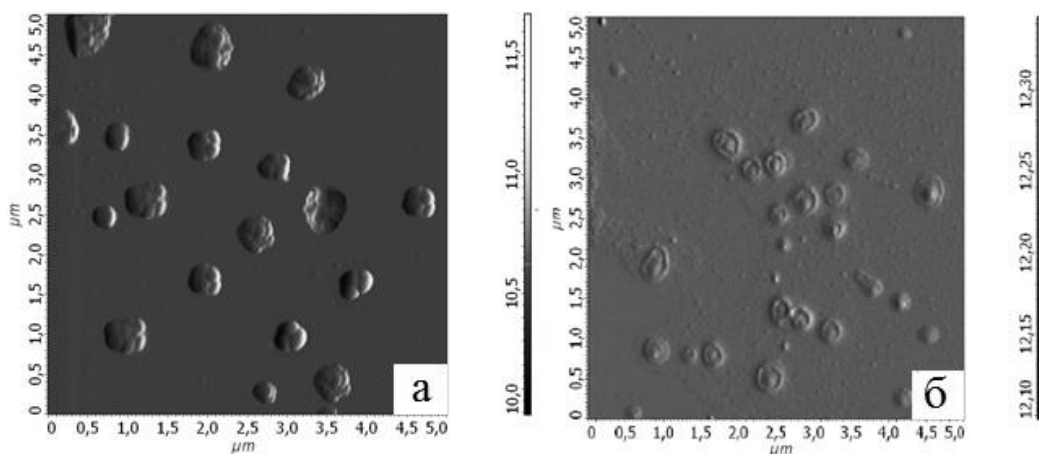


Рисунок 10 - АСМ-изображение частиц композиций латексов ЛФМ-Н:СКД-1С (а) и ЛФМ-Н-У:СКД-1С (б) при соотношении 50:50% масс.

Согласно полученным данным (рисунок 10), смешение фторсодержащих латексов с промышленным латексом СКД-1С приводит к образованию новой композиционной структуры частиц. Необходимо отметить, что полученные частицы отличаются по своему морфологическому строению. При смешении крупнодисперсных латексов ЛФМ-Н с СКД-1С наблюдается образование структур, характерных для процесса агрегирования. И, наоборот, в случае смешения нанодисперсного латекса ЛФМ-Н-У с СКД-1С происходит образование частиц с композиционной структурой типа «ядро-оболочка».

Исследование зависимости эффективности использования композиций на основе латекса ЛФМ-Н-У от их состава показало (таблица 14), что во всем интервале соотношений компонентов углы смачивания как вазелиновым маслом, так и водой монотонно возрастают с увеличением содержания ЛФМ-Н-У. Высокие гидро-, олеофобные свойства волокнистого материала начинают проявляться уже при использовании смеси ЛФМ-Н-У:СКД-1С в соотношении 20:80.

Таблица 14 – Масло-, водоотталкивающие свойства вязкой ткани, модифицированной композициями на основе латекс ЛФМ-Н-У

Состав композиции, %		Масло-, водоотталкивающие свойства			
ЛФМ-Н-У	СКД-1С	Ву, балл	Му, усл.ед.	$\Theta_{в},^{\circ}$	$\Theta_{м},^{\circ}$
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 обработки вязкой ткани композиций, содержащих 50-80% ЛФМ-Н-У, позволяет сообщить ей эффект ультрагидрофобности (угол смачивания составляет 135 -143°).

Таким образом, осаждение частиц композиционной структуры на волокне приводит к образованию наиболее равномерного бездефектного модифицирующего слоя с низкой поверхностной энергией за счет расположения наноразмерных частиц ЛФМ-Н-У на поверхности латексных частиц СКД-1С.

В разделе **6.2.** показана возможность получения композиции латекса ПФАА с антимикробным препаратом для придания волокнистым материалам комплекса свойств. Создание материалов, обладающих антимикробными и антиадгезионными свойствами для изготовления постельных принадлежностей (больничных покрывал, матрасов) и спецодежды медицинского назначения позволит снизить риск профессиональных заболеваний у медицинского персонала и распространений внутрибольничных инфекций. Перспективность этого направления подтверждается публикациями зарубежных авторов.

Гидро-, олеофобизатором для получения материалов с указанным комплексом свойств служил латекс на основе полиперфторгептилакрилата (поли-М-1). Антимикробным компонентом (АМВ) такой композиции был полигексаметиленгуанидин гид-

рохлорид (ПГМГ), который является эффективным антисептиком пролонгированного действия. Для установления взаимного влияния модифицирующих реагентов на конечный результат была проведена последовательная обработка волокнистого материала сначала АМВ, а затем фторсодержащим латексом различной концентрации. 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 15).

Таблица 15 – 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	Поли-М-1					
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

Увеличение содержания в композиции латекса, частицы которого обладают значительным отрицательным ζ -потенциалом, приводит к увеличению электроотрицательности частиц композиции. Наблюдаемое при этом уменьшение размера частиц обусловлено, очевидно, участием в формировании дисперсной системы ПГМГ, обладающего поверхностно-активными свойствами. Антиадгезионные свойства вязкой ткани, обработанной латексом, содержащим АМВ, остаются такими же высокими, как и при последовательной обработке.

Сравнительный анализ фармакокинетических свойств материалов, полученных разными способами, показывает, что количество ПГМГ, десорбированного из тканей, модифицированных композицией, примерно на 10-30% меньше, чем при использовании последовательной обработки, что свидетельствует о формировании разной структуры адгезионных слоев.

Исследование влияния термофиксации на свойства полученных модифицированных материалов показало, что для вязкой ткани, обработанной комбинированной полимерной композицией, термофиксация обеспечивает более прочную фиксацию ПГМГ и снижает количество десорбированного антимикробного вещества в зависимости от содержания фторполимера.

Исследование антимикробной активности материалов, проведенное на кафедре микробиологии МГУ им. М.В.Ломоносова, методом инфицированного агара в отношении *Staphylococcus aureus* при микробной нагрузке 10^4 КОЕ/мл показало, 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.

Для создания волокнистых материалов, применяемых в медицине, важным является их безопасность. Проведенные в научно-испытательном центре «Шелк» учре-

ждения Центр «СКС» токсикологические исследования показали, что модифицированные фторполимерным латексом волокнистые материалы являются нетоксичными.

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 транспорту 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 волокнистых материалов методом математического планирования эксперимента изучена зависимость между показателями масло-, водо-, кислотоотталкивающих свойств и параметрами технологического процесса обработки ткани разработанными латексами ЛФМ-МД, ЛФМ-2 и ЛФМ-Н-У, а также композициями на их основе.

Установлены оптимальные параметры технологических процессов получения модифицированных материалов с использованием латексов ЛФМ-Д и ЛФМ-2, которые проверены в производственных условиях на действующем оборудовании для заключительной отделки текстильных материалов по непрерывному способу, включающему пропитку, отжим, сушку и термообработку. Выпущены опытные и опытно-промышленные партии хлопчатобумажных и вискозно-лавсановых тканей с высоким уровнем масло-, водо-, и кислотоотталкивающих свойств, что подтверждено соответствующими актами, приведенными в приложении диссертации. При изучении основных физико-механических свойств этих материалов показано, что модификация тканей фторсодержащими сополимерами латексов ЛФМ-Д (таблица 16) и ЛФМ-2 не приводит к снижению указанных свойств.

Таблица 16 – Физико-механические, гигиенические и масло-, водоотталкивающие свойства материалов, модифицированных латексом ЛФМ-Д

№ 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

Сохранение физико-механических показателей объясняется расположением сополимера-модификатора только на поверхности волокон, не затрагивая и не разрушая их структуру, что четко видно на поперечных срезах модифицированных вискозных волокон после удаления целлюлозы (рисунок 11).

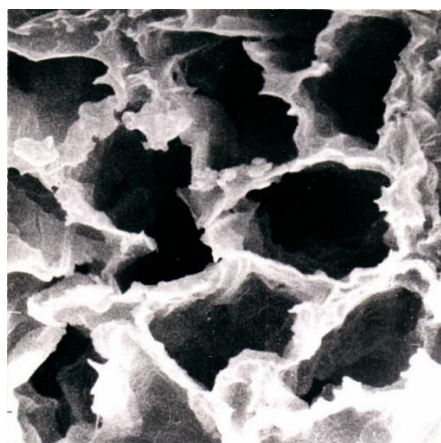


Рисунок 11 - Поперечные срезы вискозных волокон, модифицированных латексом ЛФМ-Д. Увеличение 3000

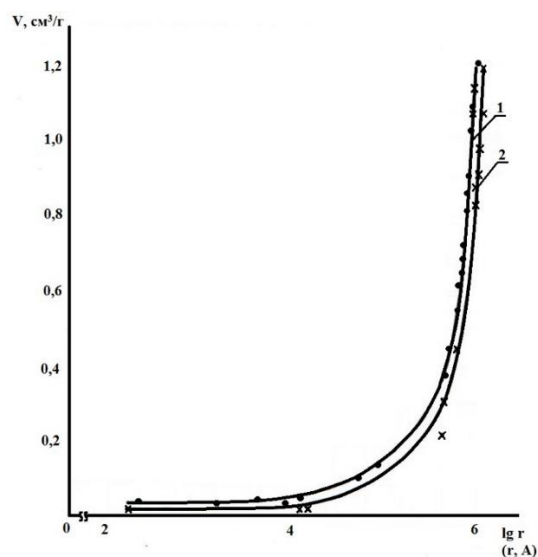


Рисунок 12 - Кривые распределения пор по радиусам для исходной (1) и модифицированной латексом ЛФМ-Д (2) вискозно-лавсановой ткани

Интересным является тот факт, что, несмотря на достаточно высокую гидрофобность фторсополимеров, гигиенические свойства модифицированных ими материалов (гигроскопичность и воздухопроницаемость) не ухудшаются. Как показано методом контактной порометрии, образующаяся на поверхности волокна полимерная пленка обладает такой же высокой пористостью, как и исходный материал, т.к. после модификации общий объем пор ткани практически не изменяется (рисунок 12).

Волокнистые материалы, модифицированные фторорганическими соединениями, вследствие малого набухания в водных средах с большим трудом очищаются от загрязнений, что снижает эффективность их использования для спецодежды. Полученные нами данные показывают, что материалы, модифицированные латексом ЛФМ-Д, сополимер которого содержит звенья мономера гидрофильного характера, наряду с высокими масло-, водоотталкивающими свойствами, обладают и грязеудаляющими свойствами и легче отстирывается. Так, если отстирываемость хлопчатобумажной ткани, модифицированной олеофобным препаратом, составляет 52%, то для ткани, обработанной латексом ЛФМ-Д, этот показатель существенно выше 72-73%. Это связано, с эффектом «flip-flop», т.е. способностью олеофобно-гидрофильного сополимера, в отличие от олеофобного, по-разному ориентироваться в воздушной и водной средах. 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 об-

легчает удаление загрязнений. Во время сушки происходит обратная переориентация сегментов.

Испытания материалов, модифицированных латексом ЛФМ-2, в условиях опытной носки показали высокую эффективность их использования в качестве защитной спецодежды работников ряда отраслей промышленности.

Математическое моделирование технологического процесса получения модифицированных материалов с использованием нанодисперсного латекса ЛФМ-Н-У показало, что оптимальными значениями основных параметров являются: расход фторполимера – 0,6% и температура термофиксации – 125°C. Найденные значения оказались существенно ниже соответствующих показателей при использовании для модифицирования латексов ПФАА с крупным размером частиц 1–1,5% и 150°C. Таким образом, использование латекса ЛФМ-Н-У с наноразмерными частицами позволяет организовать экономичный технологический процесс модифицирования волокнистых материалов с минимальными материальными и энергетическими затратами.

Высокая эффективность нанодисперсного латекса подтверждена при использовании его в виде композиций с латексом на основе нефторированного полимера. Применение композиции ЛФМ-Н-У с 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 ($\approx 130^\circ$), характерных для ультрагидрофобных поверхностей. Разработанные методом математического планирования эксперимента параметры этого технологического режима были проверены в условиях промышленного предприятия. Выпущена опытно-лабораторная партия термостойкой ткани «Термол[®]», модифицированной разработанной композицией. При исследовании свойств полученных материалов установлено, что 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. Установлено, что модифицирование ткани фторсодержащими продуктами в обоих случаях приводит к увеличению показателей прочностных свойств, в частности, разрывной и раздирающей нагрузки и устойчивости к истиранию, а также сохранению воздухопроницаемости. Высокий уровень масло-, водоотталкивающих свойств полученного материала позволяет рекомендовать его в качестве основной ткани верха при производстве спецодежды работников, контактирующих с маслами, нефтью и нефтепродуктами.

Таким образом, опытно-промышленная проверка научно-обоснованных принципов получения дисперсных систем на основе полифторалкилакрилатов свидетельствуют о перспективности и целесообразности их практического использования для придания волокнистым материалам высоких и устойчивых антиадгезионных свойств.

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 нового латекса (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. Выявлены 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 волокнистых нетканых материалов с ультрагидрофобными свойствами на основе сополимера латекса ЛФМ-2.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

Публикации в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК

1. 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 (Редина) // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 1984. № 4. С. 55-58.
2. Слеткина, Л.С. Новые материалы с водо-, кислотоотталкивающими свойствами / Л.С. Слеткина, Ю.Я. Севостьянова, Л.В. Титкова (Редина) // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 1988. № 3. С. 68-71.
3. Редина, Л.В. 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.
4. Слеткина, Л.С. 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 // Химические волокна. 1992. № 3. С.37-38. (Fibre Chemistry. 1993.V.24, № 3. С.220-222).
5. Слеткина, Л.С. Модифицирование поверхности химических волокон фторсодержащими сополимерами (обзор) / Л.С. Слеткина, Л.В. Редина, Н.В. Колоколкина // Химические волокна. 1995. №5. С.27-30. (Fibre Chemistry. 1996. V.27, № 5. С.328-332).
6. 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.
7. 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.
8. Слеткина, Л.С. Использование новых фторсодержащих сополимеров для получения волокон с пониженной смачиваемостью / Л.С. Слеткина, Н.В. Колоколкина, Л.В. Редина, Е.В. Плотникова // Химические волокна. 1997. № 2.С.35-38. (Fibre Chemistry. 1997. V. 29, № 2. P. 123-125).

9. Плотникова, Е.В. Вязкозные материалы с грязеотталкивающими свойствами / Е.В. Плотникова, Л.С. Гальбрайх, Л.С. Слеткина, Л. В. Редина // Химические волокна. 1998. № 6. С.47-50. (Fibre Chemistry. 1998. V. 30, № 6. P. 408-411).
10. Плотникова, Е.В. Эффективность использования электролитов при получении материалов с пониженной смачиваемостью / Е.В. Плотникова, Л.С. Гальбрайх, Л.С. Слеткина, Л. В. Редина, Н.В. Колоколкина // Химические волокна. 1999. №1. С. 36-39. (Fibre Chemistry. 1999. V. 31, № 1. P. 47-5).
11. Редина, Л.В. 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 // Химические волокна. 1999. № 2. С. 14-15. (Fibre Chemistry. 1999. V. 31, № 2. P. 99-101).
12. Плотникова, Е.В. 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 // Химические волокна. 1999. №4. С. 22-24. (Fibre Chemistry. 1999. V. 31, № 4. P. 270-273).
13. Слеткина, Л.С. Модифицирование полиэфирных волокон с целью придания им антиадгезионных свойств / Л.С. Слеткина, Л.В. Редина, Н.В. Колоколкина, Ю.Я. Севостьянова, Т.Г. Мовчан // Химические волокна. 2001. № 6. С.15-17. (Fibre Chemistry. 2001. V. 33, № 6. P. 437-439).
14. Мовчан, Т.Г. 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. Усыров // Коллоидный журнал. 2003. №1. С.55-61. (Colloid Journal. 2003. T. 65. № 1. С. 47-53).
15. Слеткина, Л.С. Сравнительная эффективность использования фторсодержащих полимеров-модификаторов для снижения смачиваемости вязкозных волокон / Л.С. Слеткина, Л.В. Редина, Н.В. Колоколкина, Г.Н. Савосина, И.В. Веденева // Химические волокна. 2004. № 1. С.31-33. (Fibre Chemistry. 2004. V. 36, № 1. P. 37-40).
16. Чапурина, М.А. Получение антимицробных вязкозных материалов с антиадгезионными свойствами / М.А. Чапурина, Л.В. Редина, К.П. Хомяков, Т.Н. Юданова, А.И. Нетрусов, Т.А. Чердынцева // Химические волокна. 2004. № 1. С.25-27. (Fibre Chemistry. 2004. V. 36, № 1. P. 30-32).
17. Слеткина, Л.С. 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.
18. Веденева, И.В. Влияние состава композиций на основе латекса полифторалкилакрилата на смачиваемость модифицированных волокнистых материалов / И.В. Веденева, Л.С. Гальбрайх, Л.В. Редина, Л.С. Слеткина, Т.Г. Мовчан // Химические волокна. 2005. № 4. С.31-34. (Fibre Chemistry. 2005. V. 37, № 4. P. 272-275).
19. Чапурина, М.А. 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 // Химические волокна. 2005. № 2. С.3-5. (Fibre Chemistry. 2005. V. 37, № 2. P. 81-83).
20. Чапурина, М.А. Поверхностная энергия полиэфирных и вязкозных волокон, модифицированных полифторакрилатами / М.А. Чапурина, Л.В. Редина, Л.С. Гальбрайх, Н.В. Колоколкина // Химические волокна. 2007. №3. С. 9-12. (Fibre Chemistry. 2007. V. 39, № 3, P.180-184).
21. Витюгова, М.Н. 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.
- 22 Galbraikh, L. S. 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 // Pro-

ceedings of Higher Education Institutions Textile Industry Technology. 2011. № 7 (336). С. 99-103.

23. Гальбрайт, Л.С. Модифицирование полимерных материалов – некоторые фундаментальные и прикладные аспекты / Л.С. Гальбрайт, Т.В. Дружинина, Г.А. Вихорева, Н.С. Зубкова, Т.Н. Юданова, Л.С. Слеткина, Л.В. Редина // Химические волокна. 2011. №3. С. 20-27. (Fibre Chemistry. 2011. V. 43, № 3. P.208-216).

24. Колоколкина, Н.В. Модификация ацетатных волокон введением добавок фторполимеров в формовочный раствор / Н.В. Колоколкина, Л.В. Редина, Д.Ю. Калинин // Химические волокна. 2012. №4. С. 37-39. (Fibre Chemistry. 2012. V.44, №4. P.236-238).

25. Горин, М.С. Эффективный способ получения нанодисперсий фторсодержащих полимеров для модификации поверхности химических волокон / М.С. Горин, Л.В. Редина, Н.В. Колоколкина // Химические волокна. 2013. №4. С. 15-18. (Fibre Chemistry. 2013. V.45, №4. P. 205-208).

26. Горин, М.С. Композиции на основе полифторалкилакрилата для модифицирования поверхностных свойств химических волокон / М.С. Горин, Л.В. Редина, Л.С. Гальбрайт, А.А. Новикова // Химические волокна. 2014. №1. С.36-41. (Fibre Chemistry. 2014. V.46, №1. P.33-38).

27. Гореславец, Е.Ю. Получение новых типов фторполимерных латексов / Е.Ю. Гореславец, Л.В. Редина // Вестник СПбГУПТД. 2016. №3. С. 100-102.

28. Колоколкина, Н.В. 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. Гальбрайт // Химические волокна. 2017. №1. С. 16-21. (Fibre Chemistry. 2017. V.49, №1. P.15-20).

29. Редина, Л.В. Получение методом электроформования ультрагидрофобных материалов из сополифторалкилакрилатов / Л.В. Редина, Е.В. Штоппель, Л.С. Гальбрайт // Химические волокна. 2017. №5. С.3-8. (Fibre Chemistry. 2018. V.49, №5. P.295-301).

Публикации в других изданиях

30. Слеткина, Л.С. 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.

31. 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.

32. Слеткина, Л.С. 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.

33. Редина, Л.В. 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.

34. Мовчан, Т.Г. 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. Гальбрайт, Ю.П. Торопов // Сборник научных трудов Международной научно-технической конференции «Молодые ученые – науке, технологиям и профессиональному образованию». М. : МИРЭА, 2003. С. 142-145.

35. 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.
36. Редина, Л.В. 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.
37. Веденева, И.В. 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.
38. Горин, М.С. 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.
39. Колоколкина, Н.В. 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.
40. Редина, Л.В. 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.
41. 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.

Патенты и авторские свидетельства

42. Авторское свидетельство 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 (Редина) 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.
43. Авторское свидетельство 1147718 СССР МКИ С 08 F 220/24, D 06 M 15/277 Сополимер α , α -дигидроперфторгептилакрилата, N-метилолметакриламида и метилсульфата N-триметиламмонийэтилметакрилата и для придания текстильным материалам маслоотталкивающих свойств / Севостьянова Ю.Я., Титкова (Редина) 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.
44. Патент 1224372 РФ МПК D 06 M 15/277 Способ кислото-, водо-, щелочеотталкивающей отделки текстильных материалов / Титкова (Редина) Л.В., Жданова Ю.П., Слеткина Л.С., Козлова С.Е., Киркина Л.И., Козырева Р.Д., Кашкин А.В., Байбиков 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.

45. Патент 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.

46. Патент 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. 6 с.

Учебные пособия

1. Химические волокна: основы получения, методы исследования и модифицирование / Дружинина Т.В., Горбачева И.Н., Слеткина Л.С., Редина Л.В.; под ред Дружининой Т.В. М.: МГТУ им. А.Н.Косыгина, 2006. 472 с.

2. Дружинина Т.В., Редина Л.В. Инновационные технологии производства химических волокон и нановолокнистых материалов. М.: МГУДТ, 2014. 55 с.

3. Гальбрайт Л.С., Дружинина Т.В. Редина Л.В. Получение и исследование свойств нановолокнистых материалов со специальными свойствами ч. 2. М.: МГУДТ, 2017. 70 с.