

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. А.Н. КОСЫГИНА (ТЕХНОЛОГИИ. ДИЗАЙН. ИСКУССТВО)»

На правах рукописи

Козуб Дмитрий Александрович



**РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПРИДАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫМ
ВОЛОКНИСТЫМ МАТЕРИАЛАМ КОМПЛЕКСА ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ**

Специальность: 2.6.11.

Технология и переработка синтетических и природных
полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Редина Людмила Васильевна

Москва – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1. Закономерности смачивания и современные способы получения гидро-, олеофобных волокнистых материалов.....	11
1.2. Способы повышения огнезащитных свойств волокнистых материалов.....	26
1.3 Придание волокнистым материалам комплекса защитных свойств.....	40
1.4 Сверхкритический диоксид углерода как активная среда для проведения синтеза полимеров и их нанесения на волокнистые материалы.....	52
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	65
2.1. Объекты исследования.....	65
2.2. Методы синтеза фторполимеров.....	67
2.3. Методы исследования коллоидно-химических свойств латексов.....	70
2.4. Методы модифицирования волокнистых материалов и исследования их свойств.....	77
2.5. Математическая обработка результатов эксперимента.....	89
ГЛАВА 3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	91
3.1. Получение новых дисперсий поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата в присутствии фторированного ПАВ	93
3.2. Получение и исследование коллоидно-химических свойств композиций на основе нового фторполимерного латекса.....	99
3.3. Исследование функциональных свойств волокнистых материалов, обработанных композициями на основе фторполимерного латекса.....	109
3.4. Исследование эффективности флюидной технологии для проведения процессов синтеза фторполимера и придания волокнистому материалу защитных свойств.....	126
3.4.1. Получение поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрила в	

среде сверхкритического диоксида углерода и исследование эффективности придания волокнистому материалу антиадгезионных свойств.....	127
3.4.2. Исследование защитных свойств волокнистых материалов, модифицированных в среде сверхкритического диоксида углерода композициями на основе поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата....	138
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	147
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	149
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	150
Приложение А.....	181

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Современные технологии позволяют модифицировать текстильные материалы с целью придания им защитных свойств, таких как гидро-, олеофобность, огнестойкость, антимикробность. Такие материалы востребованы в сфере производства одежды для людей, работающих в экстремальных условиях, например, пожарных, сотрудников МЧС, а также для обивки салона самолетов, поездов, плавательных средств и др.

В зависимости от характера придаваемых свойств тип модификатора разный. Так, для сообщения ткани антиадгезионных свойств необходимо снизить ее поверхностную энергию введением в поверхностный слой волокна соединений определённой химической природы, энергия которых должна быть меньше поверхностной энергии смачивающей жидкости. При такой обработке на поверхности волокна формируется плотноупакованный ориентированный слой молекул, содержащих длинные или разветвлённые алкильные или кремнийорганические радикалы - для гидрофобизации, фторалкильные - для гидро-, олеофобизации поверхностей. В мировой практике для этих целей разработаны и широко применяются латексы на основе фторсодержащих полимеров различного строения. Наибольшей эффективностью обладают водные нанодисперсии полифторалкилакрилатов с длинным перфторалкильным радикалом.

Для придания ткани огнезащитных свойств изменяют направление реакции пиролиза, предшествующей горению полимера, в сторону образования меньшего количества летучих органических соединений и увеличения выхода карбонизованного продукта. Добиваются этого модифицированием материала огнестойкими препаратами – антипиренами, такими как фосфор-, азотсодержащие соединения, соли и оксиды металлов, галогенсодержащие соединения и др.

Для придания ткани антибактериальных свойств используются препараты, в состав которых входят, например, наночастицы серебра или производные гуанидина. Серебро обладает большим антибактериальным эффектом, нежели пенициллин и биомицин, и оказывает губительное действие на антибиотикостойчивые штаммы бактерий. Бактерицидные свойства гуанидиновых веществ

обусловлены разрушительным электрохимическим воздействием на оболочку микроорганизмов, которая играет роль фильтра, защищающего мембрану от разрушающих токсинов.

Для получения многофункциональных тканей, обладающих комплексом свойств, необходимо проводить последовательно операции модифицирования каждым из указанных препаратов, что связано со значительными затратами на производство таких тканей. Поэтому актуальной представляется разработка композиции на основе фторполимерной дисперсии с огнезащитными и антимикробными добавками, обеспечивающей проведение операции модифицирования в одну стадию с сообщением волокнистому материалу комплекса защитных свойств.

Модифицирование волокнистых материалов традиционно проводят путем пропитки с последующим отжимом, сушкой и термофиксацией. Однако в последнее время стремительно развивается новая технология - флюидная, основанная на использовании диоксида углерода, находящегося в сверхкритическом состоянии (СК CO_2), в качестве среды для проведения процессов как обработки ткани, так и синтеза полимеров. Преимущества такой технологии в том, что CO_2 не горючий, не токсичный, относительно инертен в химических процессах и переходит в сверхкритическое состояние при относительно невысоких значениях температуры и давления.

Степень разработанности. К настоящему времени исследования по сообщению текстильному материалу комплекса защитных свойств одностадийным методом малочисленны. Так, в России на основе латекса ЛФМ-3 (поли-1,1-дигидроперфторгептилакрилата) Февратилиным А.В. и Епишкиной В.А. созданы композиции, включающие помимо фторполимера антипирен, метилолмеламин, мочевины, карбамола ЦЭМ. Данный состав можно наносить как пропиткой, так и по пенной технологии. Обработанные ткани демонстрируют хорошие водо-, маслоотталкивающие, огнезащитные свойства и устойчивость к гниению. Однако отсутствует информация о антимикробной устойчивости образцов ткани.

Большой вклад в исследование СК CO_2 как активной среды для химических процессов с участием фторполимеров внесли отечественные ученые Л. Н. Ники-

тин, М. О. Галлямов, Э. Е. Саид-Галиев, В. М. Бузник. Они установили, что полифторакрилаты растворимы в среде сверхкритического СК CO_2 , и определили закономерности перевода в раствор других фторсодержащих полимеров по флюидной технологии.

Многофункциональные покрытия, полученные зарубежными авторами, представлены в работах J. Vasiljević, B. Tomšič, I. Jerman, B. Simončič, где использовался золь-гель метод получения модифицирующего препарата на основе триалкоксисилана, однако данный подход не позволяет придавать комплекс свойств за одну стадию, к тому же слишком дорогой и трудоемкий. Другие исследования направлены на сообщение волокнистому материалу лишь некоторых защитных свойств, как например, в работе D. Aslanidou и I. Karapanagiotis на ткани создается супергидро-, олеофобное и антимикробное покрытие, но отсутствует огнезащитное.

Таким образом, создание многофункциональных композиций, при обработке которыми волокнистый материал приобретет комплекс защитных свойств, представляется перспективной. Полученные результаты, несомненно, будут иметь как научное, так и прикладное значение.

Цель работы заключается в разработке новых эффективных модификаторов поверхности волокнистых материалов на основе дисперсий полифторалкилакрилатов, обеспечивающих снижение смачиваемости и придание комплекса защитных свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- изучить научную литературу, в том числе патентную, по исследованию закономерностей образования и свойствам композиционных полимерных дисперсий, эффективности их применения для модифицирования волокнистых материалов, в том числе в среде сверхкритического диоксида углерода;
- исследовать закономерности получения новых дисперсий полифторалкилакрилатов в присутствии фторированного ПАВ;

- изучить коллоидно-химические свойства новых латексов и оценить возможность получения композиций путём смешения с огнезащитными и антимикробными препаратами;
- изучить особенности процесса синтеза фторполимера в среде сверхкритического диоксида углерода;
- определить оптимальные технологические параметры модифицирования ткани полимерными композициями как по традиционной технологии методом пропитки, так и по флюидной в среде сверхкритического диоксида углерода;
- исследовать эффективность композиций на основе фторполимерного латекса для сообщения волокнистым материалам гидро-, олеофобных, антимикробных, огнезащитных и других свойств.

Научная новизна работы. Впервые:

- синтезирован новый нанодисперсный латекс поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата (полиПФП) – ЛФМ-НФ. Использование фторированного ПАВ, близкого по химической природе к мономеру обеспечивает более высокую скорость эмульсионной полимеризации и повышение стабильности дисперсии при 100 % конверсии мономера;
- обнаружено снижение порога быстрой коагуляции при введении в состав латекса ЛФМ-НФ функциональных добавок, используемых для придания защитных свойств;
- разработан состав композиции латекса ЛФМ-НФ и огнезащитных и антимикробных добавок, обеспечивающий возможность одностадийного процесса модификации волокнистых материалов с целью придания комплекса защитных свойств;
- установлены параметры процесса получения полиПФП и условия модификации им волокнистых материалов в среде сверхкритического диоксида углерода; получено многофункциональное защитное покрытие на ткани с использованием флюидной технологии.

Теоретическая значимость работы. Установленные закономерности и особенности получения латексов полифторакрилатов позволяют создавать компо-

зиции с огнезащитными и антимикробными препаратами с требуемыми коллоидно-химическими свойствами. Используя изученные способы модифицирования волокнистых материалов (метод пропитки и флюидная технология), можно добиваться формирования многофункционального покрытия с требуемым уровнем антиадгезионных, огнезащитных и антимикробных свойств.

Практическая значимость работы заключается в разработке высокоэффективного способа получения латексов полифторалкилакрилатов (ПФАА) за счет применения фторированного ПАВ, а также композиций на их основе, придающих волокнистому материалу комплекс защитных свойств - антиадгезионных, антимикробных и огнезащитных. Такие материалы могут применяться для защитной одежды сотрудников МЧС, пожарной службы и других людей, работающих в экстремальных условиях, а также для внутренней отделки помещений в местах большого скопления людей. С точки зрения экологии применение сверхкритического диоксида углерода как активной среды для проведения процессов синтеза и обработки тканей позволяет снизить негативный эффект промышленного производства таких материалов для окружающей среды.

Методология и методы исследования.

С целью получения латексов использовали метод миниэмульсионной полимеризации (МЭП). Размер латексных частиц определяли методами оптического светорассеивания и атомно-силовой микроскопии. Водно-, маслоотталкивание волокнистых материалов находилось с использованием тестовых жидкостей по методу «сидячей» капли. Методами определения кислородного индекса, остаточного горения, коксового остатка и термогравиметрического анализа определена эффективность огнезащитного действия композиций. Стойкость к поверхностному смачиванию ткани находилась методом испытания на разбрызгивание. С помощью методов Зисмана и Оунса, Вендта, Рабеля, Кьельбле рассчитывалась поверхностная энергия ткани. Метод радикальной полимеризации в СК CO_2 применялся для синтеза фторполимерной композиции. Для проведения процесса модифицирования ткани использовался метод нанесения покрытий на текстильные материалы в среде СК CO_2 и по схеме, включающей пропитку-сушку-термофиксацию.

Антимикробную защиту волокнистого материала подтверждали определением зоны подавления роста тест-культуры с бактериями *Bacillus subtilis*.

Исследования проводились на оборудовании кафедры химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов Российского государственного университета им. А.Н. Косыгина. Модифицирование текстильных материалов с использованием СК CO_2 проводилось на кафедре физики полимеров и кристаллов Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Синтез фторполимерных композиций в среде СК CO_2 проводился в лаборатории физической химии полимеров отдела высокомолекулярных соединений Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. Сотрудникам этих научных организаций, в частности Казарян П.С., Эльмановичу И.В. и Стаханову А.И., выражается особая благодарность за помощь в проведении исследований.

Основные положения, выносимые на защиту:

Теоретическое обоснование и технологические принципы получения дисперсий полифторалкилакрилатов и композиций на их основе, обеспечивающих разным типам волокон и волокнистым материалам высокий уровень водо- и маслоотталкивающих, огнезащитных и антимикробных свойств; рекомендации по реализации научных и практических результатов.

Влияние типа и концентрации антипирена в составе полимерной композиции на совместимость всех компонентов композиции и придание текстильным материалам комплекса защитных свойств.

Теоретическое обоснование и технологические принципы получения полифторалкилакрилатов и модификации волокнистых материалов по флюидной технологии в среде СК CO_2 .

Апробация и реализация результатов работы.

Результаты работы были доложены на *Международных научных конференциях*: Международная научная студенческая конференция «Инновационное развитие легкой и текстильной промышленности» (Интекс-2018), Москва, 2018; Всероссийская научная конференция молодых исследователей с международным участием «Инновационное развитие техники и технологий в промышленности

(Интекс-2020)», Москва, 2020; Международная научно-техническая конференция «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности» (Инновации-2018), Москва, 2018; VI Международная научно-техническая конференция «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности» (Инновации-2020), Москва, 2020; Международный научно-технический симпозиум «Вторые международные Косыгинские чтения: «Энергоресурсоэффективные экологически безопасные технологии и оборудование», Москва, 2019; Международный Косыгинский форум «Современные задачи инженерных наук», Москва, 2019; «Лучший молодежный инновационный стартап», проводимый в рамках Международного Косыгинского форума, Москва, 2019; Всероссийская научная конференция преподавателей и студентов вузов с международным участием «Актуальные проблемы науки о полимерах», Казань, 2020. **Всероссийских научных конференциях:** Всероссийская научная конференции молодых ученых «Инновации молодежной науки», Санкт-Петербург, 2018.

Публикации. Основные положения научно-квалификационной работы (диссертации) опубликованы в 13 печатных работах, 5 из которых – в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России.

Структура и объем работы. По своей структуре научно-квалификационная работа (диссертация) состоит из введения, трех глав, выводов по работе и списка литературы. Работа изложена на 182 страницах машинописного текста, содержит 77 рисунков, 47 таблиц. Список литературы включает 237 библиографических и электронных источников.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Закономерности смачивания и современные способы получения гидро-, олеофобных волокнистых материалов

Адгезионное взаимодействие, которое определяется свойствами контактирующих твердого тела и жидкости, называется смачиванием. Теория смачивания была разработана Юнгом и Лапласом в 1804-1805 годах [1]. Ее суть состоит в том, что краевой угол смачивания θ находится в результате соперничества двух сил, действующих на границе жидкость – твердая поверхность (рисунок 1.1). Величина угла θ является количественным значением степени смачивания [2]. Одна из сил – это сила межфазного натяжения на границе жидкость–твердое тело $\sigma_{\text{ТЖ}}$, а вторая – поверхностное натяжение жидкости $\sigma_{\text{ЖГ}}$, направленная вдоль твердой поверхности во внешнюю сторону от границы, определяемой тремя фазами: жидкость, твердое тело и газ [3].

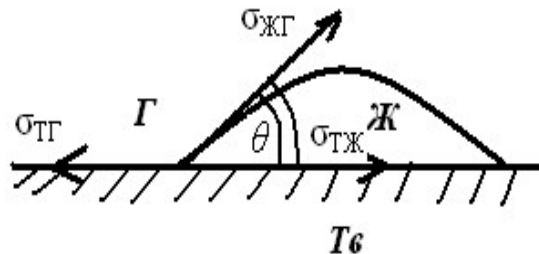


Рисунок 1.1 – Краевой угол θ_0 капли жидкости на твердой поверхности

Свободная энергия твердой поверхности (СЭП) $\sigma_{\text{ТГ}}$ определяется в точке Г, где действуют все силы:

$$\sigma_{\text{ТГ}} = \sigma_{\text{ТЖ}} + \sigma_{\text{ЖГ}} \cdot \cos\theta \quad (1.1)$$

Формула (1.1) получила название уравнение Юнга [4]. Используя это уравнение, выделяют следующие возможные взаимодействия жидкости и твердого тела:

1) Если $\sigma_{тг} > \sigma_{тж}$, то $\cos\theta > 0$, $\theta < 90^\circ$ – краевой угол смачивания острый, а значит, происходит смачивание. Например, вода на поверхности металла, покрытого оксидной пленкой.

2) Если $\sigma_{тг} < \sigma_{тж}$, то $\cos\theta < 0$, $\theta > 90^\circ$ – краевой угол смачивания тупой, а значит, смачивания не происходит. Например, вода на парафине или тефлоне (рисунок 1.2).

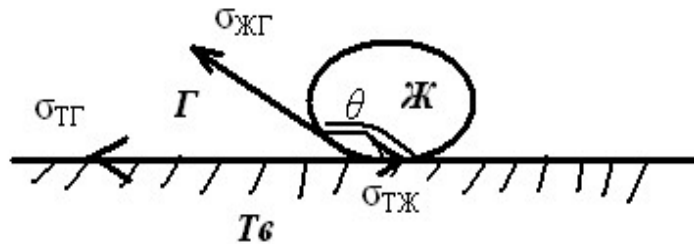


Рисунок 1.2 – Капля жидкости на гидрофобной поверхности

3) Если $\sigma_{тг} = \sigma_{тж}$, то $\cos\theta = 0$, $\theta = 90^\circ$ – краевой угол смачивания прямой, а значит, такое состояние является пограничным между смачиваемостью и несмачиваемостью.

4) Если $\sigma_{тг} - \sigma_{тж} = \sigma_{жг}$, то $\cos\theta = 1$ и $\theta = 0^\circ$ – краевой угол смачивания нулевой, а значит, произошло полное смачивание. Например, ртуть на поверхности очищенного от оксидной пленки свинца [4-7].

Формула (1.1) справедлива для идеально гладких поверхностей твердых тел. В реальности же поверхности любых веществ имеет неровности и шероховатости (рисунок 1.3). Эти шероховатости увеличивают поверхность твердого тела, что изменяет термодинамику и кинетику взаимодействия жидкости и твердого тела (рисунок 1.4) [8].

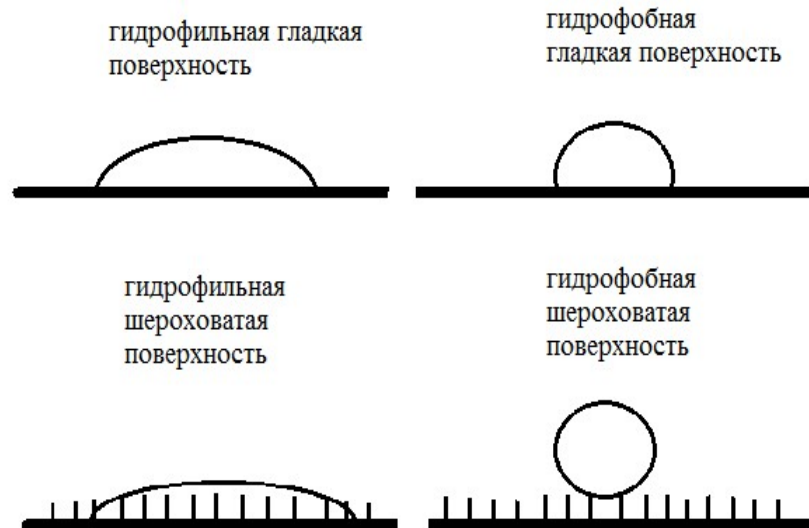


Рисунок 1.3 – Формы капли жидкости при различном состоянии поверхности
твёрдого тела

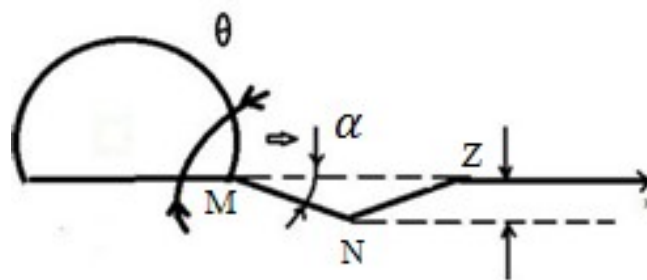


Рисунок 1.4 – Остановка капли жидкости перед канавкой MN на поверхности
твёрдого тела

Влияние шероховатости на растекание капли по поверхности можно увидеть на рисунке 1.4. Условие, при котором капля растекается по поверхности, состоит в том, что СЭП твёрдой поверхности должна увеличиваться, при этом происходит уменьшение краевого угла. При наличии шероховатости это правило усложняется из-за увеличения поверхности соприкосновения жидкости и твёрдого тела – $\sigma_{\text{т}}$ меняет направление, отклоняясь на угол α . При небольших значениях угла α закон продолжает выполняться, однако при достижении определенного значения капля перестает перетекать, это можно изменить, только используя внешнее воздействие, например, вибрацию. Капля также перестает перетекать в случае перпендикулярного расположения выступа [8]. На поверхности твёрдых

тел в результате этого формируется 2 возможных вида смачивания каплями воды (рисунок 1.5):

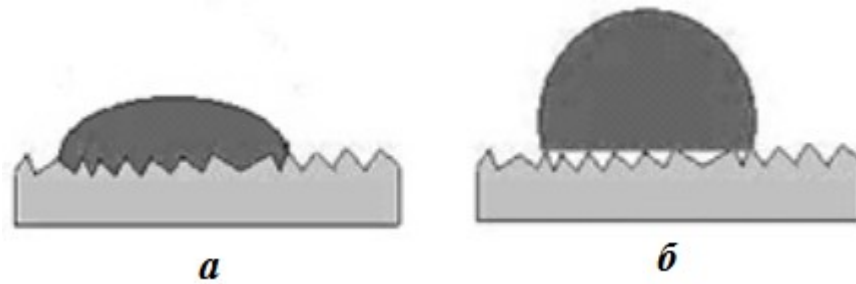


Рисунок 1.5 – Смачивание твердой поверхности: *а* – при заполнении впадин шероховатости жидкостью (гомогенное); *б* – при заполнении впадин воздухом (гетерогенное)

Для гомогенного случая смачивания твердой поверхности справедливо уравнение Венцеля-Дерягина [5]:

$$\cos\theta_{\text{ш}} = K \cdot \cos\theta, \quad (1.2)$$

где $\theta_{\text{ш}}$ – краевой угол смачивания шероховатой поверхности;

K – константа шероховатости, которая равна отношению реальной площади поверхности твердого тела к проекции ее на плоскость.

Для гетерогенного случая смачивания твердой поверхности справедливо уравнение Касси [9]:

$$\cos\theta_{\text{ш}} = K_c - 1 + K_c \cdot \cos\theta, \quad (1.3)$$

где K_c – константа шероховатости, которая равна отношению проекции смоченной площади поверхности твердого тела к полной проекции с учётом частичного заполнения пор.

Волокнистому материалу, который изначально является шероховатым, сообщают свойства несмачиваемости с помощью уменьшения СЭП твердого тела – капля перестает растекаться и принимает сферообразную форму. Если несмачиваемость наступает при попадании капель воды на волокнистый материал, то такой материал обладает эффектом гидрофобности, если в качестве жидкости выступают неполярные углеводороды – олеофобности [10]. Уменьшение СЭП ткани достигается ее обработкой различными добавками – гидро-, олеофобизаторами,

которые обладают малым поверхностным натяжением. Максимально эффективным, с точки зрения водо-, маслоотталкивания, является то покрытие, на котором сформировался слой гидро-, олеофобизатора таким образом, что концевые группы такого модификатора идеально ориентированы, а сами молекулы плотно упакованы [11-14].

Наиболее подходящими модификаторами для придания материалу антиадгезионных свойств являются фторполимеры [15-18], что объясняется особым строением атома фтора. Его связь с углеродом характеризуется низкой инертностью, малой межмолекулярной активностью и поляризуемостью, а также высокой прочностью, поэтому вещества, содержащие фторорганические соединения, обладают низкой поверхностной энергией [19, 20].

В патенте [21] в качестве гидро-, олеофобизатора выступает полиперфторалкилэтилметакрилат (ПФМА). Его наносили на хлопчатобумажную ткань для получения гидро-, олеофобной поверхности методом адмицеллярной полимеризации. По этому методу мономер полимеризуется в двухслойном поверхностно-активном веществе, адсорбированном на поверхности подложки. Поскольку реакция происходит только на поверхности подложки, то отсутствует риск закупоривания промежутков между волокнами и пряжей, следовательно, сохраняется хорошая воздухопроницаемость тканей [22].

Процесс адмицеллярной полимеризации протекает в четыре отдельных стадии (рисунок 1.6). На первом этапе поверхностно-активные вещества адсорбируются на поверхности подложки с образованием двухслойной структуры или адмицеллы. На втором этапе к раствору добавляют мономер, который из-за своей гидрофобности будет концентрироваться во внутренней части адмицеллы. Затем в раствор вводят инициатор, чтобы инициировать полимеризацию мономера в адмицелле с образованием тонкой полимерной пленки на поверхности подложки. На заключительном этапе поверхностно-активное вещество удаляется промывкой водой [23, 24].

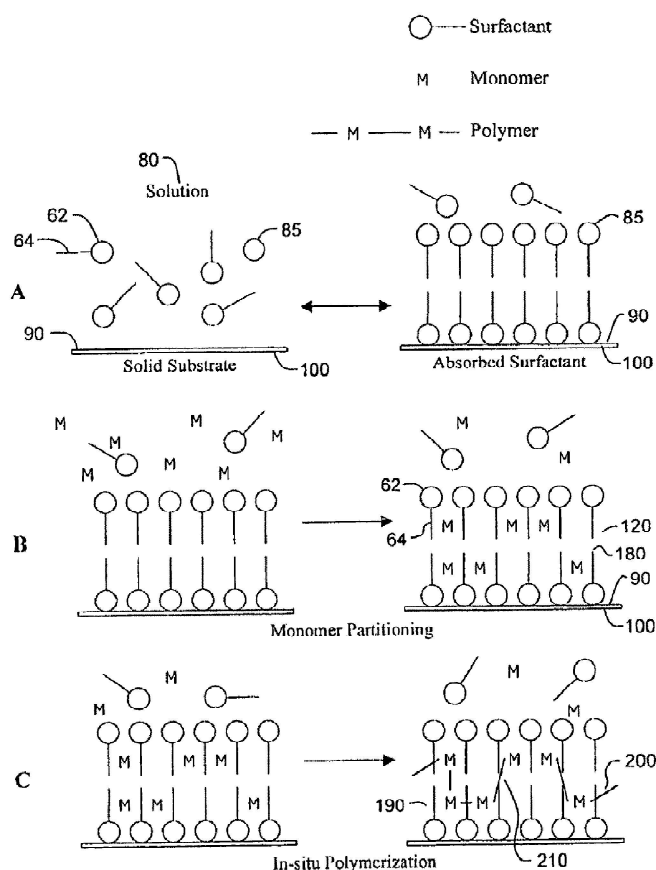
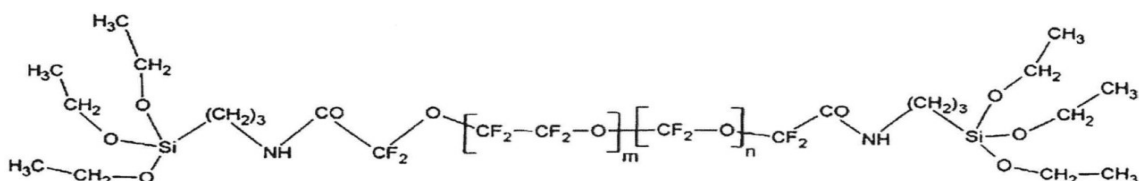


Рисунок 1.6 – Последовательность адмицеллярной полимеризации

Мономер ФМА нагревали до 50 °С и перемешивали для обеспечения однородности. 2,2'-азобис (2-метилпропионамидин) дигидрохлорид использовали в качестве инициатора. В качестве поверхностно-активного вещества выступала натриевая соль додецилбензолсульфоновой кислоты (ДБСК). Отбеленный хлопок полотняного переплетения (плотность ткани – 165 г/м²) несколько раз стирали при 95 °С до тех пор, пока он не освободился от любых оставшихся ПАВ. Результаты обработки показывают, что при молярном соотношении ФМА/ДБСК = 6/1 обработанная ткань не смачивается как водой, так и каплями n-гексадекана в течение более 30 минут. Краевые углы смачивания водой 136-151° и n-гексадеканом 121-127°. Уровень водоотталкивания (Vo), определенный по капельному методу, равен 5 баллам, а маслоотталкивания (Му) - 3 балла [25-28]. Недостатком данной технологии является слишком низкий уровень маслоотталкивания.

В работе [29] создали комбинированное покрытие, содержащее помимо фторполимера кремнийорганические соединения, под названием OmniBlock, которое продемонстрировало отличные водо-, маслоотталкивающие свойства на хлопковой ткани. В состав гидро-, олеофобизатора входили тетраэтилортосиликат, используемый для получения наночастиц диоксида кремния, 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (ГПТМС) и фторполимер Fluorolink S10 с длиной фторалкильного радикала меньшей C8.



Fluorolink S10

Компоненты были сшиты Si-O группами золь-гель методом за счет ковалентных связей. Покрытие получали путем соконденсации на основе кислотного катализатора [30-32], Fluorolink S10, ГПТМС и тетраэтилортосиликата с наночастицами кремния (рисунок 1.7). Хлопковую ткань погружали в раствор, содержащий все указанные компоненты.

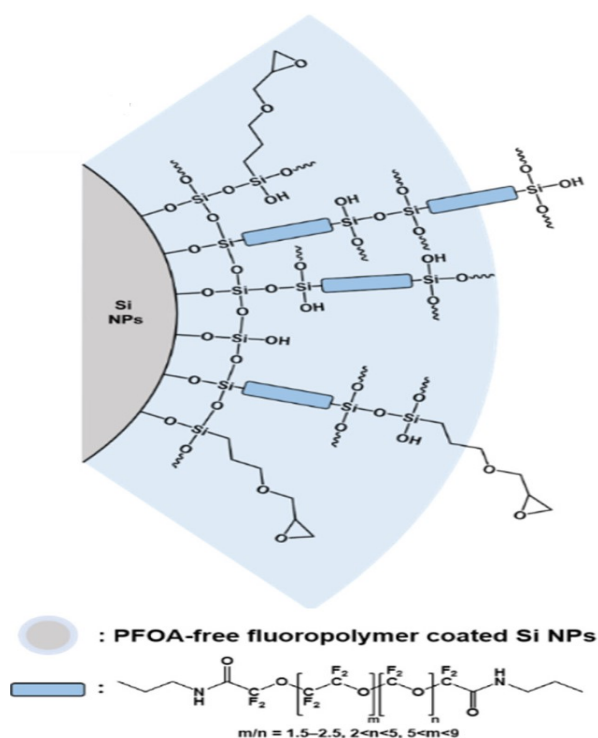


Рисунок 1.7 – Схематическое изображение покрытия OmniBlock

После обработки ткань приобретала высокие антиадгезионные свойства – краевой угол контакта с водой 154° , с n-додеканом 121° . Кроме того, такая модификация поверхности привела к увеличению прочности ткани на 14 %. Также комбинированное покрытие, состоящее из фторированных и кремнийорганических соединений, использовалось в работах [32-41]. Несмотря на высокие значения краевых углов смачивания водой материалов, модифицированных кремнийорганическими соединениями, они не могут придавать тканям маслоотталкивающие свойства без комбинирования их с фторполимерами, которые сообщают тканям и водоотталкивание, и маслоотталкивание. Следовательно, для получения гидро-, олеофобных покрытий на волокнистых материалах перспективно использовать именно фторполимерные препараты [42].

В работе [43] в качестве такого препарата выбран Неофлон – 301 (фторон), который включался в состав интерполимерных комплексов из катионных полимеров и анионоактивных ПАВ, формирующих гидро-, олеофобное покрытие на материалах и образующих труднорастворимые соединения как в водной, так и в органической средах. Поэтому материалы, обработанные такими комплексами, устойчивы как к химчистке, так и к стирке. Гексаметилен гуанидина хлорид и катионизированный хитозан выступали в роли якорного полимера, комплекс с которыми показан на рисунок 1.8. В этой реакции ионного обмена анион уксусной кислоты замещается анионом перфторсульфокислоты

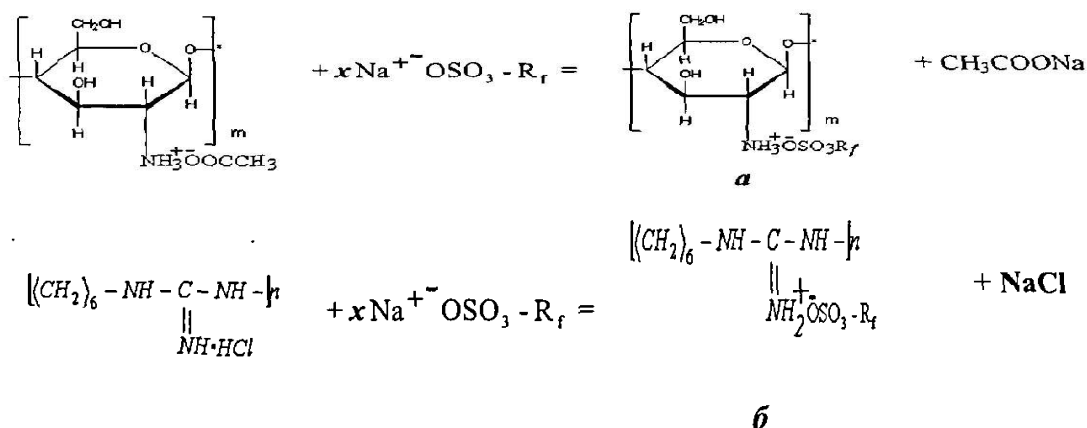


Рисунок 1.8 – Схема образования комплекса фторПАВ-хитозан (а) и фторПАВ-биопаг (б)

Краевой угол смачивания материала, состоящего из вискозных (90 %), целлюлозных (5 %) и полиэфирных (5 %) волокон, обработанного интерполимерными комплексами (рисунок 1.9), равен 120° .

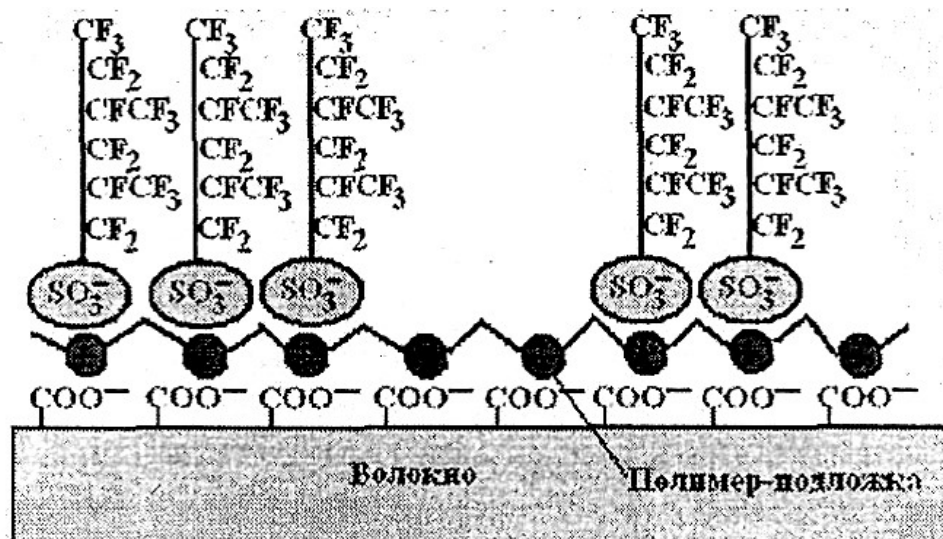


Рисунок 1.9 – Схема наноразмерного модифицирующего слоя интерполимерного комплекса

Кроме того, двойная обработка ткани в растворе интерполимерного комплекса позволяет достичь супергидрофобности, при которой краевой угол смачивания достигает величины 148° [44].

Структуру покрытия на основе амфифильных диблоксополимеров (ДС) 2-(перфторгексилэтил)метакрилата (ФГЭМА) и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) изучали в работе [45]. Характер структуры пленок из блок-сополимеров с несовместимыми блоками в значительной степени зависит от способа формирования пленки, например, с помощью растворителя. В качестве растворителей в работе выступали трифтортолуол (ТФТ) для полиФГЭМА и диметилформамид (ДМФА) для полиГЭМА. Опыты показали, что полиФГЭМА образует раствор с ДМФА до 20 % содержания последнего, при повышении содержания ДМФА происходит образование осадка и фазовое расслоение. Для полиГЭМА концентрация ТФТ не должна превышать 70 %. Краевой угол смачивания (КУС) водой определяли на хлопковой ткани, обработанной по методу пропитки, отжима и термофик-

сации с добавлением сшивающего агента гексаметилендиизоцианата (ДЦ) и без него, а также на пленке из тефлона. КУС статистических сополимеров на тефлоне практически одинаков независимо от состава растворителя (104° – 106°), для диблоксополимеров при повышении содержания ТФТ с 45 % до 90 % КУС увеличивается со 106° до 113° . Это объясняется формированием более шероховатой поверхности с улучшенной микродоменной структурой. После модифицирования хлопковой ткани КУС высок и практически одинаков при всех концентрациях (146° – 149°). Без добавления ДЦ статистические и диблоксополимеры связываются с поверхностью за счет водородных связей между ОН-группами в звеньях ГЭМА и гидроксильными группами хлопка, а в присутствии ДЦ между ними формируются ковалентные связи. Это показывает важную роль шероховатости поверхности для достижения высоких антиадгезионных показателей волокнистых материалов [45].

Латекс ЛМФ-3 (поли-1,1 -дигидрофторгептилакрилат) использовался в составе композиции в исследованиях [46, 47] для исключения многократной обработки целлюлозосодержащих тканей с применением низкоэффективных и вредных продуктов. Кроме латекса (2-4 %) в состав композиции входили циклическая диметилолэтиленмочевина (5-7 %); карбамид (15-17 %); пирофосфат аммония (4-7 %); ортофосфорная кислота (5-8 %); о-оксибензойная кислота (6-8 %); вода (49-63 %). Обработка хлопко-полиэфирной ткани, проходившая по стандартной методике, включающей пропитку-отжим-сушку-термофиксацию, указанным составом придает ей комплекс защитных свойств: водо-, масло-, грязеотталкивание, огнестойкость, малосминаемость, устойчивость к гниению. Показатели по маслоотталкиванию находятся на довольно высоком уровне – 95 усл. ед. [48], что говорит о перспективности использования фторполимерных композиций для придания волокнистым материалам комплекса свойств.

В работе Плотниковой Е.В. [49] были получены латексы композиционной структуры частиц, как методом затравочной полимеризации, так и путем смешения уже готовых латексов. В качестве исходных использовались как готовые латексы на основе полистирола и 1,1-дигидроперфторгелтилакрилата (ЛФМ-3), так

и синтезированные, была получена композиционная структура частиц типа «ядро-оболочка». При обработке этим составом вязкозных материалов на них формируется водо-, маслоотталкивающий защитный слой. Краевой угол смачивания вазелиновым маслом не превышает 65° , что говорит о несовершенстве состава такой композиции, но при этом показатель по маслоотталкиванию на уровне 120 усл. ед., что довольно высоко, к тому же к преимуществам данной композиции можно отнести также снижение расхода дорогостоящего фторполимерного латекса примерно в 2 раза [50].

Чапурина М.А. в своем исследовании отмечала высокую стоимость латекса ЛФМ-3, обусловленную ограниченной сырьевой базой, многостадийностью процесса и большими энергетическими затратами в процессе его производства. Поэтому автор решил синтезировать новые полифторалкилакрилаты с использованием фторсодержащих мономеров, содержание фтора в которых изменяется от 55,6 до 62,4-69,1 % [51]. Эти мономеры отличаются длиной, составом и степенью разветвленности фторуглеродной цепи алкильных радикалов, что позволяет разделить их на три группы:

I группа – мономеры с линейным фторалкильным радикалом различной длины от C6 до C8+18 без гетероатомов (М-1, М-2 и М-3);

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

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

Все полифторалкилакрилаты, представленные в таблице 1.1, применялись для обработки волокнистых материалов – вязкозных и полиэфирных. Использование таких разных по природе и гигроскопичности (гидрофобности) волокнистых поверхностей позволяет установить зависимость уровня масло-, водоотталкивающих свойств, сообщаемых материалу, от его химической природы. Вязкоз-

ные ткани, обработанные фторполимерами из всех трех групп, демонстрируют более высокий уровень антиадгезионных свойств, чем полиэфирные (таблица 1.2).

Таблица 1.1 – Химические формулы фторсодержащих мономеров

№ группы	Обозначение мономеров	Химическая формула
		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OR, где R:} \end{array}$
I	M-1	$-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$
	M-2	$\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$
	M-3	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{7-17}\text{CF}_3$
II	M-4	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2(\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2)_2\text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$
	M-5	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$
	M-6	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$
III	M-7	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$

Причиной этого является различная структура поверхностей волокнистых материалов. Изрезанное поперечное сечение вискозного волокна позволяет увеличить площадь контакта фторполимера с волокном и приводит к образованию слоя полимера-модификатора меньшей толщины (слой близок к мономолекулярному), что в свою очередь, создает предпосылки для ориентации перфторированных радикалов, являющейся условием достижения высокого уровня антиадгезионных свойств [52]. Из таблицы также видна зависимость уровня антиадгезионных свойств химических волокон и материалов на их основе от строения фторалкильного радикала полифторалкилакрилатов. Максимальное значение имеют материалы, обработанные полимерами с линейным фторалкильным радикалом, независимо от его длины. Снижение свойств происходит при переходе к полимерам

с разветвленной цепью и с фторалкильным радикалом, содержащим атомы кислорода [53].

Таблица 1.2 – Антиадгезионные свойства модифицированных вязкозных (числитель) и полиэфирных (знаменатель) материалов

Группа	Полимер-модификатор	Му, усл. ед.	Во, баллы	Краевой угол смачивания θ , °	
				Вазелиновым маслом	Водой
I	Поли-М-1	120/100	6,5/5,5	84/74	122/121
	Поли-М-2	115/100	6,5/5,0	74/76	115/118
	Поли-М-3	120/95	6,0-6,5/5,0	91/72	121/115
II	Поли-М-4	110/85	6,0/4,5	54/66	100/104
	Поли-М-5	110/80	5,0-5,5/4,0	63/65	103/101
	Поли-М-6	110/85	5,0-5,5/4,5	73/68	113/109
III	Поли-М-7	100/70	5,0/4,0	64/48	110/99

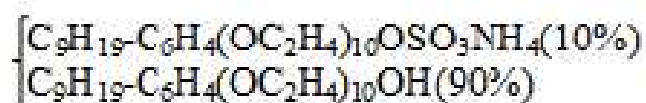
Таким образом, среди полимеров I-III группы наиболее эффективен в качестве антиадгезионного препарата мономер М-1 с шестью перфторированными атомами – 1,1-дигидроперфторгептилакрилат (ЛФМ-3) [54]. Однако, как уже упоминалось ранее, этот продукт является дорогостоящим и малодоступным из-за многостадийности его получения, использования дорогостоящего процесса электрохимического фторирования и малой агрегативной устойчивости, приводящей к потере фторорганического продукта при его получении и использовании. Поэтому большой интерес представляет другой перспективный с точки зрения доступности и простоты получения продукт – мономер М-5 (2-перфтопентокситетрафторпропилакрилат), поскольку для его производства используется производимая в промышленном масштабе окись гексафторпропилена.

Латекс на основе поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата (ЛФМ-Н) синтезировали методом эмульсионной полимеризации мономера в присутствии персульфата аммония [55]. В качестве стабилизатора использовали ПАВ С-10 в количестве 6%. Несмотря на то, что латекс ЛФМ-Н имеет преимущества по стоимости и доступности перед ЛФМ-3, он, как и все фторорганические продукты, является более дорогим по сравнению с не содержащими фтор препаратами, используемыми для модифицирования волокнистых материалов. Поэтому в рабо-

те [56] данный латекс смешивали с промышленными на основе сополимеров бутадиена, акрилонитрила и метакриловой кислоты (БНК-40/4), трифторхлорэтилена и винилиденфторида (СКФ-32), бутадиена и метакриловой кислоты (СКД-1 С) и винилхлорида и винилиденхлорида (СВХ).

При осаждении полученного латекса с частицами композиционной структуры на волокнистом материале гидрофильные части располагаются на поверхности волокна, а гидрофобные – от нее, что приводит к образованию плотноупакованного слоя гидро-, олеофобных молекул и существенному снижению поверхностной энергии материала. Такой механизм расположения сегментов макромолекулы получил название «flip-flop» [57]. В результате такой ориентации поверхность имеет низкую поверхностную энергию. Наиболее высокий уровень маслоотталкивающих свойств (95 усл. ед.) обеспечивает обработка волокнистых материалов композициями ЛФМ-Н с БНК-40/4 или СКФ-32 при соотношении компонентов 80:20. С экономической точки зрения более перспективным является использование в качестве добавки менее дорогостоящего латекса БНК-40/4 [58].

Исследованию латекса ЛФМ-Н также посвящена работа Горина М.С [59]. Полимеризацию инициировали водорастворимым инициатором пероксодисульфатом калия ($K_2S_2O_8$). Стабилизатором полимерной дисперсии служил ПАВ С-10, представляющий собой частично сульфированные гидроксиэтилпроизводные нонилфенола с числом оксиэтильных групп 10:



При синтезе латекса ЛФМ-Н также использовалась ультразвуковая (УЗ) обработка дисперсии. Полученный с использованием УЗ латекс получил наименование ЛФМ-НУ. При распространении интенсивного УЗ в жидкости возникает акустическая кавитация – рост пузырьков из имеющихся субмикроскопических зародышей газа или пара в жидкостях, При захлопывании пузырьков газа возникают большие локальные давления, образуются сферические ударные волны, благодаря которым и происходит диспергирование материалов [60].

По данным, приведенным в статье [61], размер частиц исходного латекса ЛФМ-Н-У уже после 20 секунд УЗ воздействия уменьшился на 15 %, дальнейшая обработка УЗ способствовала их росту. Следовательно, воздействие УЗ на фторполимерные латексы приводит как к дроблению частиц, так и к их агрегации. Использование УЗ на стадии эмульгирования мономера позволяет получить латекс ЛФМ-Н-У с размером частиц нанометрового диапазона (44 нм) и низким дзета-потенциалом (-21 мВ). Также в этой работе определены оптимальные время УЗ обработки для повышения скорости эмульсионной полимеризации – 120 с, концентрация ПАВ С-10 – 8 % и технологический процесс модифицирования волокнистых материалов с минимальными материальными и энергетическими затратами. Эффективность применения нанодисперсного латекса ЛФМ-Н-У при модифицировании волокнистых материалов представлена в таблице 1.3. Промывка модифицированных волокнистых материалов дистиллированной водой приводит к повышению уровня антиадгезионных свойств, так как при этом удаляется гидрофильный ПАВ, входящий в состав модифицирующего слоя [62].

Таблица 1.3 – Масло-, водоотталкивающие свойства волокнистых материалов, модифицированных латексом ЛФМ-Н-У (до/после промывки водой)

Ткань	Во, балл	Му, усл. ед.	$\theta_{\text{в}}, ^\circ$	$\theta_{\text{м}}, ^\circ$
Вискозная	2/5	100/110	105/130	100/118
Полиэфирная	2/4	90/110	118/122	110/118

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

Таким образом, разработанный способ получения нанодисперсии фторполимера, основанный на использовании метода миниэмульсионной полимеризации, позволяет получать высокоэффективный гидро-, олеофобный препарат. Бла-

годаря снижению размера частиц достигается более рациональное использование дорогостоящего фторсодержащего препарата.

1.2. Способы повышения огнезащитных свойств волокнистых материалов

Огнезащитная обработка ткани предотвращает ее горение, что особенно важно для одежды пожарных. Кроме того, огнезащитные свойства необходимы для комбинезонов и защитной одежды рабочих многих отраслей промышленности, например, нефтехимической, лакокрасочной, химической, энергетической, военной, горнодобывающей, металлургической промышленности и т. д. [63]. Горение характеризуется как быстрый, самоускоряющийся экзотермический окислительно-восстановительный процесс, который может распространяться в окружающей среде и сопровождается свечением и образованием пламени [64].

Горение – это цепная реакция, которая инициируется и распространяется с помощью свободных радикалов [65]. Когда окислитель и топливо находятся в разных фазах, то горение - гетерогенное. В этом случае реакция окисления идёт в газовой фазе в диффузионном режиме, а тепло, выделяющееся в реакции, частично расходуется на термическое разложение и испарение топлива. Для иллюстрации механизма горения использует треугольник Эммана, показанный на рисунке 1.10 [66]. Для поддержания горения необходимы три фактора [65]: топливо, тепло и окислитель, в качестве которого выступает кислород, поступающий из воздуха.

Для горения высокомолекулярных соединений необходим внешний источник тепла, который вызывает термическое разложение полимера [67]. При термическом разложении полимер выделяет летучие соединения, которые действуют как топливо. Эти вещества смешиваются с кислородом воздуха с образованием горючей смеси. Происходит экзотермическое окисление летучих веществ, в результате которого материал горит. Вырабатывается большое количество теплоты и процесс становится самоподдерживающимся, как это видно на рисунке 1.10.

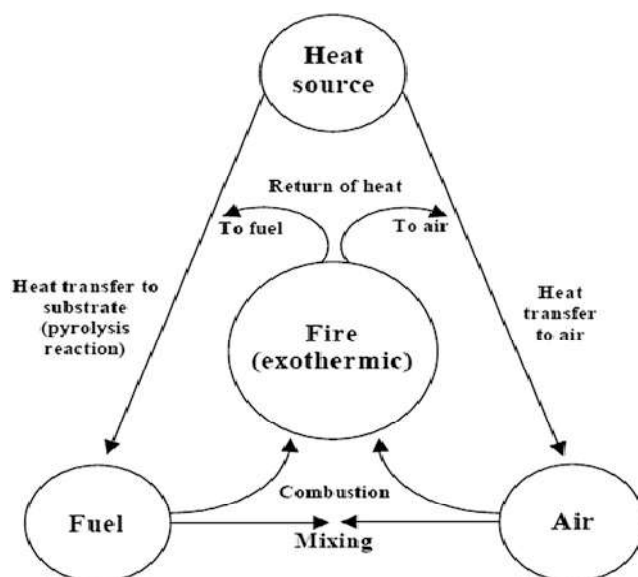


Рисунок 1.10 – Треугольник Эммана

Продукты горения для каждого вещества отличаются. Для полимеров газы, образующиеся при сгорании, как правило, состоят в основном из диоксида углерода (CO_2), монооксида углерода (CO) и водяного пара (H_2O). Твердый остаток состоит в основном из углерода (C) и золы (окисленные металлы) [64, 66].

Антипирены – это соединения или композиции, добавленные к материалам, которые увеличивают его сопротивление горению. Они могут быть добавлены к полимеру на стадии производства, при последующей переработке или в готовое изделие.

Эффективный антипирен должен устранять один или несколько факторов, способствующих горению [67]. Целью использования антипиренов является снижение риска возгорания полимеров за счет снижения скорости горения и распространения пламени в условиях пожара [65]. Использование антипиренов может предотвратить превращение небольшого пожара в серьезную катастрофу. Чтобы антипирен был эффективным, он должен обладать следующими характеристиками: [64–67]

- термическая стабильность при температуре обработки полимера;
- совместимость с полимером и отсутствие выщелачивания;
- отсутствие горения при воздействии пламени;

- уменьшение образования токсичных газов и дыма при горении;
- эффективность при относительно малых количествах для снижения затрат на производство и влияния на механические свойства материала;
- простота способа обработки ткани;
- легкость удаления из полимера при переработке;
- экологическая безопасность;
- экономическая доступность и рентабельность;
- отсутствие коррозии на прилегающих к тканям металлах.

Существуют различные механизмы действия замедлителей горения, они основаны на разных физических и химических процессах. Среди основных механизмов принято выделять [68]:

- Выделение инертного газа – при термическом разложении ткани образуется большое количество инертных и негорючих газов. Концентрация кислорода и горючих веществ снижается, и огонь гаснет.

- Термическое охлаждение: температура поверхности полимера снижается или поддерживается на низком уровне за счет эндотермического разложения антипирена. Из-за более низкой температуры ткани образуется меньше горючих продуктов и замедляется внутреннее разложение.

- Физический механизм: в полимерную матрицу добавляются большие количества неорганических наполнителей (например, стекловолокна). Таким образом, уменьшается количество горючего материала (полимера) и повышается огнестойкость волокон.

- Химическое взаимодействие: некоторые антипирены термически диссоциируют на радикальные частицы, которые затем препятствуют газофазному сгоранию горючих веществ.

- Образование кокса: при термическом разложении антипиренов образуется на поверхности ткани изолирующий обугленный барьер. Этот коксовый слой снижает теплопередачу к полимеру, диффузию кислорода в зону разложения и диффузию горючих веществ в зону пламени, замедляя горение.

Увеличение огнестойкости текстильных материалов помимо использования антипиренов можно достигать путем создания огнестойких волокнообразующих полимеров (рисунок 1.11) [69-74]. Однако в настоящее время наиболее распространенным вариантом в снижении горючести является все же введение антипиренов в готовые текстильные материалы на стадии отделочного производства.



Рисунок 1.11 – Пути снижения горючести текстильных материалов [70]

Наиболее часто антипирены дифференцируют по химической природе основного замедлителя горения. С этой точки зрения их природа чрезвычайно разнообразна: соединения алюминия, бора, фосфора, сурьмы, высокохлорированные парафины, бромпроизводные ароматических углеводородов, смеси солей неорганических кислот с меламино- или мочевино-формальдегидными смолами, амины никеля, цинка и кобальта, карбонаты и сульфаты аммония, соли молибдена, а также неорганические и органические азотсодержащие и галогенсодержащие соединения [70].

В таблице 1.4 приведены значения кислородного индекса (КИ) для основных видов применяемых в текстильной промышленности волокнообразующих полимеров [75]. Полимеры, которые при испытаниях на воздухе не горят, имеют кислородный индекс более 27 %. Полимеры, имеющие кислородный индекс менее

чем 27 %, считаются горючими. При КИ = 20-26 % горение протекает медленно (материалы считаются трудновоспламеняемыми), при КИ менее 20 % – быстро (материалы считаются горючими легковоспламеняемыми).

Таблица 1.4 – Характеристика горючести текстильных материалов

№	Текстильные материалы	Температура воспламенения, °С	Температура самовоспламенения, °С	Тепловой эффект сгорания, кДж/кг	КИ, %	Продукты полного (неполного) сгорания
1	Целлюлозные	210-250	390-410	~ 25000	17-20	H ₂ O, CO ₂ (CO, альдегиды, углеводороды)
2	Шерстяные	315-320	460-470	~21100	22-26	H ₂ O, CO ₂ , N ₂ (CO, NH ₃ , амины, углеводороды)
3	Ацетатные	300-320	380-430	~18400	18-19	H ₂ O, CO ₂ , CO, уксусная кислота
4	Полиамидные	355-395	424-435	~31500	20-23	H ₂ O, CO ₂ , N ₂ (CO, NH ₃ , амины, углеводороды)
5	Полиэфирные	380-400	400-500	~30000	20-22	H ₂ O, CO ₂ (CO, ароматические соединения, альдегиды)
6	Полиакрилонитрильные	200-230	500-510	~30900	18-20	H ₂ O, CO ₂ , N ₂ (CO, NH ₃ , нитрилы, возможно выделение HCN)
7	Полипропиленовые	325-343	390-440	~40000	17-18	H ₂ O, CO ₂ (CO, альдегиды, углеводороды)
8	Поливинилхлоридные	~400	540-550	~12100	40-60	H ₂ O, CO ₂ , HCl (CO, хлорированные углеводороды, COCl ₂)
9	Ароматические термостойкие	450-600	550-650	~15000	27-45	-

Наиболее простым вариантом придания огнестойкости текстильным материалам является отделка неорганическими соединениями на основе фосфатов,

сульфатов, хлоридов, бромидов и карбонатов аммония, а также различных смесей буры и борной кислоты. В качестве примера можно назвать состав МС-Т (ТУ 2182-001-05841276-97) для обработки хлопчатобумажных тканей, представляющий собой водный раствор неорганических солей фосфорной и серной кислот со специальными добавками. На основе солей фосфорных кислот разработаны и используются на российских предприятиях такие составы, как ВАНН-1 (ЗАО «НЕОХИМ»), огнебиозащитные составы КСД, КСД-А (НПО «Ловин-огнезащита»), Пирилакс (НПО «НОРТ»), триполифосфат натрия. Они используются для обработки преимущественно целлюлозных материалов или тканей с содержанием полиэфирных волокон до 30% [76-79].

В ряде работ рассматривался вопрос о повышении огнестойкости текстильных материалов с помощью потока плазмы высокочастотного разряда [80-84]. В качестве антипирена в работе [81] использовалась композиция, состоящая из пентаэритрита, дифосфата аммония и карбамида. Обработка потоком плазмы повысила смачиваемость текстильных материалов на 78-85 % и способствовала равномерной пропитке поверхности ткани. Благодаря такому способу модификации большая потеря массы у полиэфирной ткани в результате термического разложения началась с 500 °С (300 °С до обработки), что доказывает формирование огнезащитного покрытия на ткани, однако такой способ дорог, трудо- и энергозатратен.

Исследователи [85] разработали состав композиции – водный раствор силиката калия или натрия, модифицированный вольфрамом натрия, с добавлением глицерина. Данным составом пропитывали волокнистый материал, после чего поджигали и определяли время остаточного горения образцов. Водный раствор силиката натрия, модифицированный глицерином, оказался эффективнее, чем раствор силиката калия, так как у него меньшее остаточное горение (3,3 с вместо 4,8 с) и меньшая длина обугленного участка (52 см вместо 60 см). Это говорит о неплохой огнезащите обработанных поверхностей ткани при ее пропитке разработанными составами.

Liu W. и его коллеги [86] синтезировали поли-1,2-дикарбоксилэтилен спироциклический пентаэритритолбисфосфонат путем взаимодействия спироциклического пентаэритритолбисфосфата дисфосфорилхлорида с винной кислотой (рисунок 1.12).

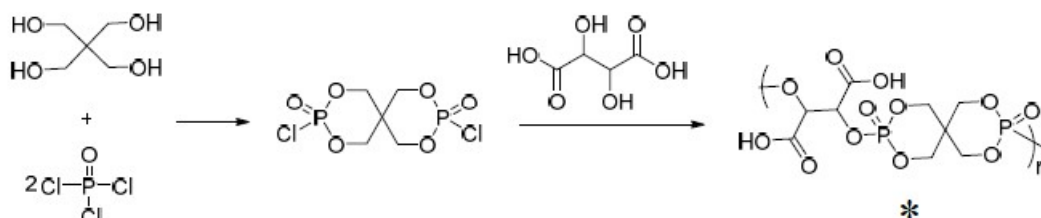


Рисунок 1.12 – Синтез поли-1,2-дикарбоксилэтилена спироциклического пентаэритритолбисфосфоната

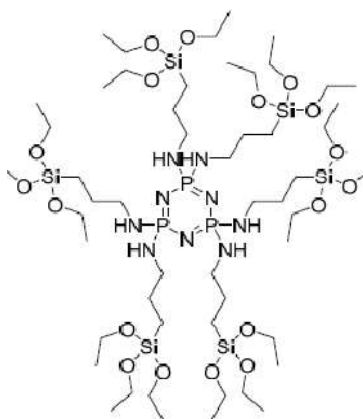


Рисунок 1.13 – Катализатор реакции синтеза поли-1,2-дикарбоксилэтилена спироциклического пентаэритритолбисфосфоната

Хлопчатобумажные ткани промывали раствором NaOH, а затем замачивали в водном растворе, содержащем 30 мас. долей катализатора (рисунок 1.13). После сушки образцы отверждали при 160 °С и промывали раствором карбоната натрия, а затем сушили при 70 °С. Характеристики огнестойкости были исследованы с помощью КИ, вертикального горения образцов и термогравиметрического анализа (ТГА). Кислородный индекс образцов после обработки изучаемыми полимерами увеличился до 33,8 %. Кроме того, испытания на вертикальное горение, проведенные на обработанных образцах, показали уменьшение времени остаточного горения и длины обугленного участка по сравнению с необработанной тканью. Согласно данным ТГА, было установлено смещение начала термического разло-

жения в сторону более высоких температур, а также увеличение образования коксового остатка, это показывает эффективность действия данного антипирена [87].

В патенте [88] описывается композиция, которая после обработке ею вискозных тканей останавливает горение. Композиция состоит из смеси карбоксиметилцеллюлозы и полиэтилгидросилоксана в виде 50%-ной эмульсии, трехокиси сурьмы, борной кислоты, алюмометилсиликоната натрия и воды. Данный состав помимо придания материалу свойств огнезащиты уменьшает жесткость ткани.

Статья [89] посвящена улучшению огнезащитного действия препаратов Фламентол, основу которых составляет соединения аммония и фосфора. Несмотря на низкую стоимость и низкую концентрацию на текстильных материалах, пропитанных данными антипиренами, не всегда удается получить достаточный уровень огнестойкости. Поэтому авторы исследования добавляют карбамид и ортофосфорную кислоту в различных концентрациях, наиболее эффективным из которых является соотношение кислоты и карбамида – 60:40. При такой концентрации КИ на обработанной полиамидной ткани равен 33 %, и материал не горит при его внесении в пламя в течение 20-30 с [90].

В качестве замедлителей горения в работах [91-96] использовался диметилметилфосфонат, фосдиол А, метилфосфонамид Т-2. Модификацию тканей проводили 3 способами: пропиткой, пропиткой под воздействием лазерного излучения и пропиткой под воздействием токов сверхвысокой частоты (СВЧ), результаты обработки представлены в таблице 1.5. Самым эффективным оказался способ, совмещающий пропитку с обработкой текстильного материала лазерным излучением, тепловой поток которого равен $5,3 \text{ Вт/см}^2$, в течение 30 с.

Таблица 1.5 – Сравнительная характеристика огнезащитных и прочностных свойств тканей, модифицированных различными способами 5%-м раствором Т-2

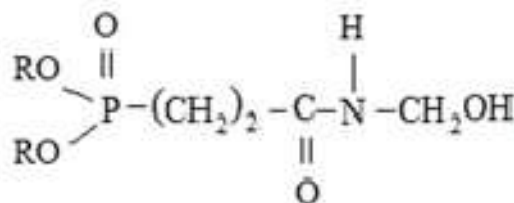
Способ обработки	Изменение прочности, %	КИ, %
Пропитка	-1,6	24,5
Пропитка + лазерное излучение	+8	31,5
Пропитка + СВЧ	+6	26,5

Также в работе [93] для изготовления спецодежды сварщика определен состав ткани с оптимальным соотношением капроновых и шерстяных волокон (50:50), обработанных антипиреном метилфосфонамидом Т-2 в количестве 35 % от массы ткани, что позволяет получать трудногорючие материалы для одежды с высокими эксплуатационными и гигиеническими свойствами с кислородным индексом 29,5 %.

Основным компонентом предлагаемых авторами [97-100] огнезащитных составов является борат метилфосфита (ФБО) с концентрацией его в растворе более 10 %. При проведении исследований было выявлено, что под воздействием воды пропиточный состав вымывается, поэтому во избежание удаления ФБО в растворы вводилась карбоксиметилцеллюлоза в количестве 2-5 % от массы ФБО. Кроме того, вводился акриламид, который способствует образованию защитной пленки на поверхности нити, за счет инициирования персульфата натрия в различных соотношениях. На первой стадии идет инициирование полимеризации и образование активных центров. На второй стадии идет присоединение акриламида с образованием сшитых структур. На третьей стадии происходит сшивание молекул поликапроамида молекулами акриламида с образованием комплексной сшитой структуры. При воздействии открытого источника горения через три секунды происходит самозатухание капроновых нитей, обработанных разработанным составом, что подтверждает эффективность исследованного антипирена.

Микрюковой О.Н. [101-105] для сообщения тканям огнезащитных свойств использовались фосфорсодержащие органические и неорганические замедлители горения, такие как

1. Афламмит КWB (Aflammit КWB) – диалкилфосфонопропиониламид-N-метил, формула



2. PUCO-FLAM: PCE, NUV, NAF – органические и неорганические антипирены, представляющие собой фосфорные смеси и соли фосфора (фирма Rudolf CHEMIE, Германия).

3. Flammentin НМ – соль аммония, азотсодержащее соединение, хорошо растворимое в воде.

4. Флоримп (Florimp K Werde) – фосфоразотсодержащий замедлитель горения, безгалогенный, рН=6, хорошо растворяется в воде.

5. Фогинол-2 – водорастворимое фосфоросодержащее соединение.

6. Aflammit APF – азотно-фосфорное соединение, прозрачная или слегка мутная жидкость, значение рН: 3,5-4,0, хорошо смешивается с холодной водой.

Пропитка волокнистых материалов Афламмитом КWB позволяет получать огнезащитные хлопчатобумажные и полушерстяные ткани с КИ 28- 29,5 %, время остаточного горения и тления 0 с, длина обугленного участка не превышает 5 см. Эти данные позволяют отнести ткани, обработанные Афламмитом КWB в категорию огнестойких материалов.

Для интенсификации процесса модификации и улучшения смачиваемости и взаимодействия волокнообразующего полимера и замедлителей горения, текстильные полотна обрабатывали плазмой высокочастотного емкостного разряда и пониженного давления. Кислородный индекс хлопковой ткани, модифицированной по такому способу, повысился до 42 %. Для шерстяных тканей применение плазменной обработки неэффективно, так как КИ модифицированной ткани не изменяется и составляет 28,5-29 %. Кроме того, огнезащитная модификация с плазменной обработкой на 19 % снижает прочность при разрыве тканей, в то время как без обработки высокочастотной плазмой разрывная нагрузка снижается лишь на 9-10%.

Установлено, что замедлители горения rucso-flam NAF и NUV неэффективны для огнезащиты хлопчатобумажных тканей, а сочетание Афламмита КWB и rucsoflam PCE повышают КИ тканей, и время остаточного тления и горения равно нулю, поэтому они были выбраны в качестве составляющих компонентов композиции антипирена при соотношении 1:1. При пропитке хлопчатобумажной ткани

этой композицией даже без использования высокочастотной плазмы значительно повышался КИ до 36-39,5 %, что подтверждает высокую огнезащитность обработанных материалов.

Разработаны и реализованы промышленные партии технических тканей, обработанных композиционным составом антипирена Тезагран, не содержащим галогенов и формальдегида [106, 107]. Полученные материалы характеризуются высоким кислородным индексом 35-41 %. Из этих материалов изготовлены опытные партии защитных костюмов для сварщиков, боевой одежды пожарных, теплошумоизоляционных элементов и формопрессованных деталей для транспорта и домостроения.

Модифицирование ПАН волокна в исследованиях [108-112] осуществляли из водных растворов, содержащих от 10 до 40% (масс.) антипирена - пирофакс (ПФ) - N-метилол-3-(диметилфосфинил)пропионамид и метилфосфонамид (Т-2). Выбор соотношения Т-2 и ПФ (1:1) проведен исходя из необходимого количества ингибиторов горения (Р и N) в их составе, обеспечивающих оптимальное влияние на процесс пиролиза и горения ПАН волокон. При таком соотношении компонентов КИ обработанных нитей получился средним – 27 %, для его увеличения разработана модификация свежесформованного ПАН гель-волокна с сохранением стадий модификации готового волокна. Состав модифицирующей ванны – 20 % (Т-2+ПФ) + 2,5 % мочевины, это повышает эффективность удерживания антипирена свежесформованным волокном и обеспечивает большее содержание и сохранность в полимере и более высокие показатели кислородного индекса (36 %), в том числе, после стадии промывки (32 %).

В работах [113-116] исследовалась пропитка огнестойкими препаратами Рукофлам КАР, Афлатекс 8, Фогинол-2, Афламмит КWB усиленного сатина. Анализ данных свидетельствует о том, что после обработки указанными препаратами ткани приобретают огнезащитные свойства – отсутствует остаточное горение и тление при выносе образца из пламени, уменьшается степень обугливания. На основании лабораторных испытаний для отделки ткани в производственных условиях был выбран препарат Рукофлам НАР (концентрация 200 г/л), который обес-

печивает наилучшие результаты. Также отмечен высокий КИ у тканей из смеси огнестойких волокон Нитокс, Русар и Кермель (37-38 %), но в то же время у тканей с пропиткой и добавлением более дешевых органических волокон КИ выше на 15% (43-44 %). Это доказывает преимущество технологии пропитки для огнезащиты волокнистых материалов по сравнению с изготовлением ткани из огнестойких волокон.

В работе [117] для придания огнестойкости ткани использовался антипирен RekoFlam HFC в сочетании с полимерными дисперсиями, предпочтительно акрилатами и полиуретанами. RekoFlam HFC представляет собой фосфорно-азотное органическое соединение, которое сочетает в себе эффективность и свойства как галогенированных, так и негалогенированных огнезащитных составов. Наносится RekoFlam HFC методом напыления. Результаты по методу вертикального горения показывают, что после обработки этим антипиреном длина обугленного участка образца уменьшилась примерно в 2 раза (с 6 см до 3,1 см), по сравнению с необработанной тканью.

Ученые научно-исследовательского института пожарной безопасности и проблем чрезвычайных ситуаций» МЧС Республики Беларусь изучали различные составы антипиренов с целью изготовления спецодежды для сотрудников пожарной службы [118-121]. В результате были выбраны металлофосфатные композиции, представляющие собой однородные прозрачные системы, состав которых приведен в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Состав огнезащитных композиций, моль/л

№	CaO	H ₃ PO ₄	SnCl ₂	HCl	Al ₂ (SO ₄) ₃	TiO ₂
1	1,33	3,43	-	-	-	-
2	1,1	2,9	0,05	0,1	-	-
3	1,1	3,0	-	-	0,07	-
4	1,1	3,0	-	-	-	0,05

Установлено, что все кальций-фосфатные системы с любыми модифицирующими добавками и способом нейтрализации не обеспечивают закрепления замедлителя горения на поверхности волокон и, соответственно, огнестойкости

натуральных тканей. Доказано, что огнестойкость материала, обработанного металлафосфатными огнезащитными композициями, и устойчивость огнезащиты к стирке существенно зависят от концентрации антипирена, срока хранения и способа нейтрализации композиции; в меньшей степени - от природы модифицирующей добавки многовалентного металла. Наивысшая огнестойкость целлюлозных тканей и устойчивость обработки к стиркам достигаются при нейтрализации композиций замедлителей горения растворами аммиака и гидрокарбоната натрия, концентрации фосфатов кальция 22-27 масс. %. [119]. Наивысшая огнестойкость целлюлозных тканей (коксовый остаток 15 %) и устойчивость обработки к стиркам достигаются при следующем составе композиции: $\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{SnCl}_2$ и нейтрализации ее растворами аммиака и гидрокарбоната натрия.

В качестве замедлителей горения довольно распространены полифосфаты аммония разного содержания фосфора и азота - EXFLAM APP-201 (P_2O_5 – 72,46%, P – 31,6% и N – 14,3%), EXFLAM APP-202 (P_2O_5 – 45-50%, N – 25-26%) и ANTIFLAME APP-3 (P_2O_5 – 45-50%, N – 25-26%) [122-126]. Пропитку раствором замедлителя горения проводили при температуре раствора 40 ± 5 °C, модуле ванны 1:10, продолжительности пропитки 20-30 с, с последующим отжимом и сушкой при температуре 100 ± 5 °C до постоянной массы. Отмечается, что антипирен APP-201 обеспечивает возрастание КИ полотен из хлопковых волокон до 27-32 % и из лавсановых, капроновых и нитроновых волокон до 27-27,5 %. Введение в 30 % раствор замедлителя горения метазина усиливает взаимодействие компонентов, повышает содержание APP-201 в структуре волокон и обеспечивает возрастание кислородного индекса до 28,5-33 %.

Полифосфат аммония для придания материалу огнезащитных свойств также использовали и в работе [127]. Кроме него в пропиточный раствор входила мочевины и полиэтиленгликоль, этим раствором обрабатывался материал, состоящий из шерсти и льна в равных пропорциях. На воспламенение пропитанных образцов уходит значительно больше времени (15 с) по сравнению с непропитанными, которые загораются сразу после соприкосновения с огнем. Для полотен без огнестойкой пропитки длина обугленных участков составляет 8,6 см, у пропитанных

образцов с концентрацией полифосфата аммония 20 г/л – 5,5 см, 40 г/л – 4,3 см, что доказывает эффективность обработки материалов полифосфатом аммония.

Еще одним крайне эффективным и что немаловажно доступным является антипирен Т-2, содержащий аммонийную соль амида метилфосфоновой кислоты [128-131]. Исследование процесса термоллиза антипирена Т-2 с помощью ТГА, ДГА и ДСК (рисунок 1.14) показано, что указанный замедлитель горения плавится при $T=202\text{ }^{\circ}\text{C}$, разлагается в температурном интервале 300-450 $^{\circ}\text{C}$, соответствующем интервалу начала разложения поликапроамида и ПЭТФ, со значительным эндоэффектом 2120 кДж/кг.

Увеличение выхода КО и огнезащитных показателей композиций достигнуто в результате повышения вязкости расплава жидких продуктов пиролиза ПКА при введении в композицию, кроме антипирена Т-2, дисперсных неорганических наполнителей - $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO}(\text{OH})$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, SnO_2 , SiO_2 . Наилучшие показатели эффективности огнезащитного действия получены при введении в состав ПКА антипирена Т-2 с $\text{AlO}(\text{OH})$ и SiO_2 (КИ равен 28-29 %).

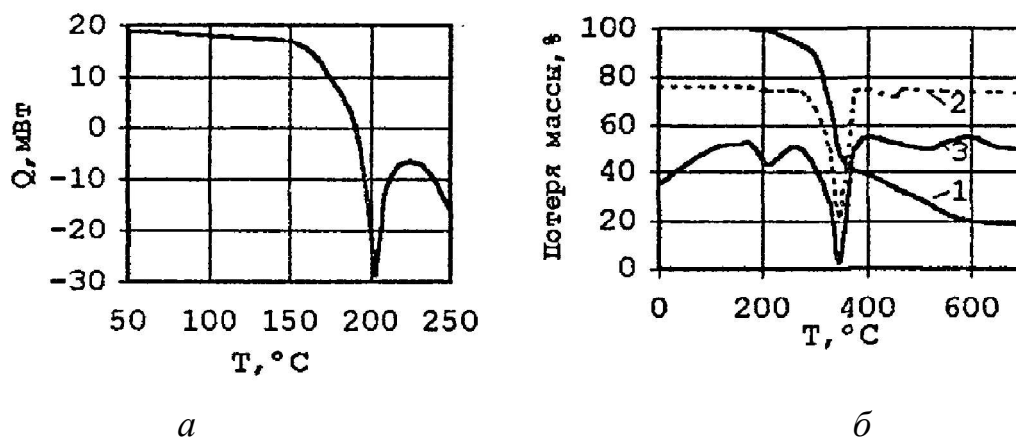


Рисунок 1.14 – Графики кривых исследования свойств антипирена Т-2: *а* – ДСК; *б* – ТГ (1), ДТГ (2) и ДТА (3)

Таким образом, после анализа литературных источников можно сделать вывод о многообразии способов повышения огнестойких свойств материалов. Наиболее широко используемым является метод пропитки фосфорсодержащими антипиренами, которые совмещают высокие показатели огнезащитных свойств об-

работанной ткани и относительно низкую стоимость. Среди таких препаратов из-за своей высокой эффективности и доступности выделяются Антипирен Т-2, полифосфат аммония, Aflammit KWB и новый перспективный препарат Flamatic DM-3088.

1.3. Придание волокнистым материалам комплекса защитных свойств

Созданием текстильных материалов с комплексом защитных свойств занималось множество ученых по всему миру. В качестве основы использовались фторполимеры или их комбинации с кремнийорганическими соединениями, которые придавали материалам гидро-, олеофобные свойства. Смешивая их с антипиренами, антимикробными препаратами и добавками с другими свойствами, обеспечивающими соединение молекул разных веществ между собой для формирования единой структуры, синергетического действия компонентов и закрепляющими эти соединения на ткань, формируется композиция, при нанесении которой на волокнистый материал образуется многофункциональное покрытие.

В работах [132, 133] в качестве основы выбраны триалкоксисиланы: гексадецилтриэтоксисилан и 1-1-2-2-перфтороктилтриэтоксисилан, которые получали золь-гель методом и наносили на хлопковую ткань (рисунок 1.15).

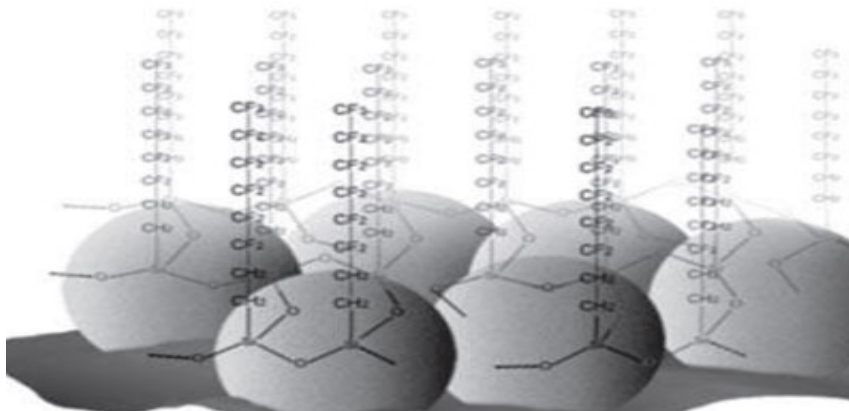


Рисунок 1.15 – Схематическое изображение полисилсесквиоксана, содержащего перфторалкильные радикалы, расположенного на волокнах с нанесенными на поверхность частицами диоксида кремния

Для огнезащиты в материал добавляли Р, Р-дифенил-N- (3- (триметоксисилил) пропил) фосфиновый амид, представленный на рисунке 1.16.

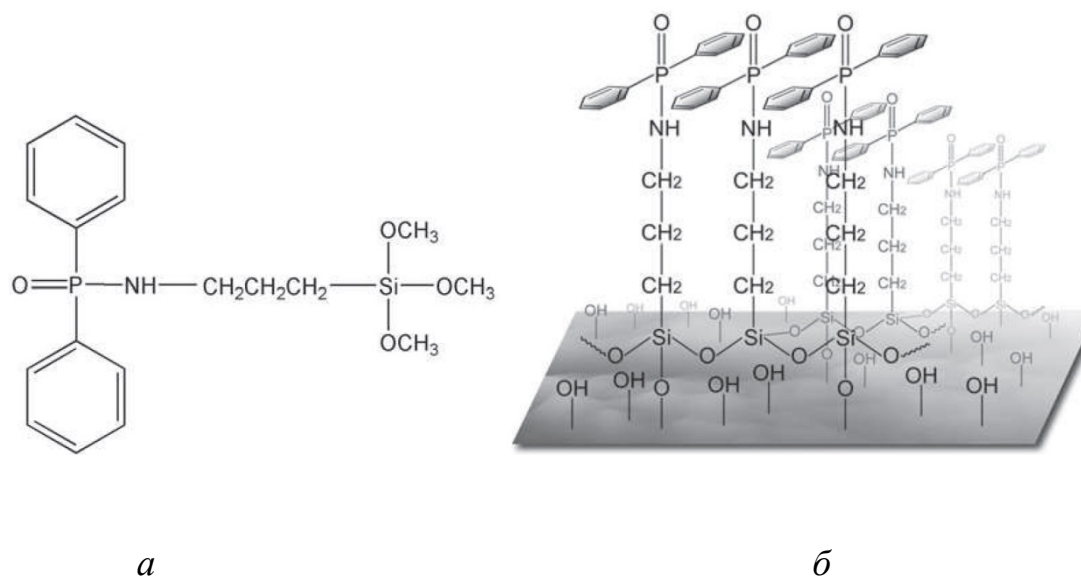
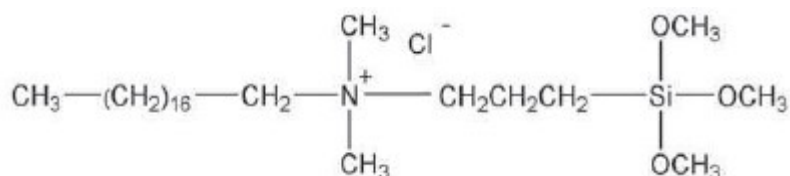


Рисунок 1.16 – Структурная формула Р, Р-дифенил-N- (3- (триметоксисилил) пропил) фосфинового амида (а) и схема закрепления его на ткани (б)

Антимикробный эффект достигался нанесением на волокна хлорида 3- (триметоксисилил) пропилдиметилоктадецил аммония:



Краевой угол смачивания водой у модифицированной этими препаратами хлопковой ткани составил 150 °, n-гексадеканом – 140 °, материал не горит при внесении его в источник пламени, и разложение наступает после 800 °С. Также отмечается и бактериоустойчивость модифицированной ткани. Среди недостатков данной технологии стоит отметить высокую стоимость компонентов, сложность производства и внедрения в промышленность, а также многостадийность процесса обработки.

Авторами [134] представлен состав, который придает ткани одновременно огнезащитные и гидрофобные свойства. В качестве антипрена выступает персульфат калия и полиакриламид, а за водоотталкивание отвечают эмульсия EPF

на основе полиперфторакрилата и эмульсия ЕХТ на основе диизоцианата олигомера. Обработка проводилась по стандартной схеме, включающей пропитку, сушку, термофиксацию. Авторы утверждают, что во всех образцах наблюдалось резкое повышение гидрофобных свойств и огнестойкости по сравнению с необработанной тканью, но не приводят конкретные результаты.

Прочная супергидрофобная и огнестойкая хлопчатобумажная ткань, не содержащая фтора и галогенов, была изготовлена по технологии последовательного погружения и распыления [135]. На начальном этапе исходная хлопчатобумажная ткань была пропитана огнестойким фосфатным полиуретаном с концевыми этоксисилановыми группами. Затем на поверхность хлопчатобумажной ткани распыляли метанольную смесь, содержащую наночастицы диоксида кремния, метилтриэтоксисилан и полидиметилсилоксан с концевыми дигидроксильными группами. В результате была получена огнестойкая хлопчатобумажная ткань с микро-, наношероховатой поверхностью и низкой поверхностной энергией. Полученная супергидрофобная и огнестойкая хлопчатобумажная ткань проявила суперамфифобность – краевой угол смачивания и угол скольжения 160° и 6° соответственно, кислородный индекс равнялся 28,1 %, также ткань характеризовалась самозатуханием в пламени. Кроме того, материал продемонстрировал сохранение свойств после последовательного прохождения 1000 циклов истирания, 60 минут ультразвуковой стирки и 50 стандартных циклов машинной стирки, что указывает на ее потенциал в качестве многофункциональной защитной текстильной ткани.

Для повышения гидрофобности и огнестойкости хлопчатобумажных тканей на них были нанесены синтезированные золь-гель методом покрытия, состоящие из гексаметафосфата аммония ($\text{NH}_4\text{-HMP}$), лапонита (LAP) и гексадецилтриметоксисилана [136]. Обработанные данным составом образцы демонстрируют отличные показатели огнезащитных свойств, в частности проявился эффект самозатухания при удалении источника пламени, а также кислородный индекс повысился до 29 % по сравнению с исходной тканью (19,5 %). Высокий краевой угол смачивания (138°) подтверждает отличную гидрофобность обработанного материала.

В исследовании [137] ученые работали над получением высокоэффективной огнестойкой и супергидрофобной хлопчатобумажной ткани путем многократной пропитки. Сначала ткань последовательно погружали в водные дисперсии разветвленного поли(этиленimina) (ПЭИ) и полифосфата аммония (ПФА), а затем погружали в дисперсию полидиметилсилоксана (ПДМС)/нанокристаллов целлюлозы (НКЦ)-SiO₂ в толуоле с образованием композитного покрытия на поверхности хлопчатобумажной ткани. Гидрофобные звенья НКЦ-SiO₂ использовались для создания супергидрофобного слоя, а смесь ПЭИ/ПФА – в качестве огнезащитного слоя, кроме того частицы SiO₂ могли дополнительно улучшать огнезащитный эффект. ПДМС использовался в качестве клея между слоями. Модифицированная хлопчатобумажная ткань демонстрирует высокие огнезащитные свойства, при которых значение КИ достигает 69,8%, а также превосходную супергидрофобность – краевой угол смачивания водой составляет до 156,6 °. При этом наблюдается хорошая стойкость к истиранию, супергидрофобность не теряется до 16-го цикла истирания, а антипирен хорошо сохраняется даже после 100 циклов истирания.

В работе [138] многокомпонентный состав наносили на хлопчатобумажную трикотажную ткань для придания водоотталкивающих свойств, кислотостойкости, антибактериальности, стойкости к ультрафиолетовому излучению и огнестойкости при сохранении гигиенических характеристик ткани. В качестве водо- и маслоотталкивающего реагента использовали «RUCOSTAR EEE6», представляющий собой смолу С6-фторполимера со сверхразветвленными дендримерами в углеводородной матрице. Неионогенный полисилоксан («RUCOFIN HSF») использовали в качестве мягчителя, а блокированный полиизоцианат («RUCO LINK-RCX») использовали в качестве сшивающего агента. Схема нанесения защитного покрытия на ткань приведена на рисунке 1.17.

Краевой угол смачивания ткани при содержании в композиции С6-фторуглеродного дендримера 100 г/л достигает 154 °, маслоотталкивающие свойства находятся на уровне 8 баллов, т.е. ткань не смачивается n-гептаном. Модифицированный материал не обладает активными антимикробными свойствами, но, по мнению авторов, может действовать как пассивный антимикробный агент

из-за превращения поверхности ткани в супергидрофобную, т.е. препятствовать прилипанию бактерий к ткани, делая ее скользкой, как листья лотоса. Однако авторы не смогли выполнить одну из задач, поставленную в исследовании – обработка данным составом материала не повышает уровень его огнезащитных свойств. Кислородный индекс модифицированного материала (18 %) практически идентичен кислородному индексу исходной ткани (17,8 %).

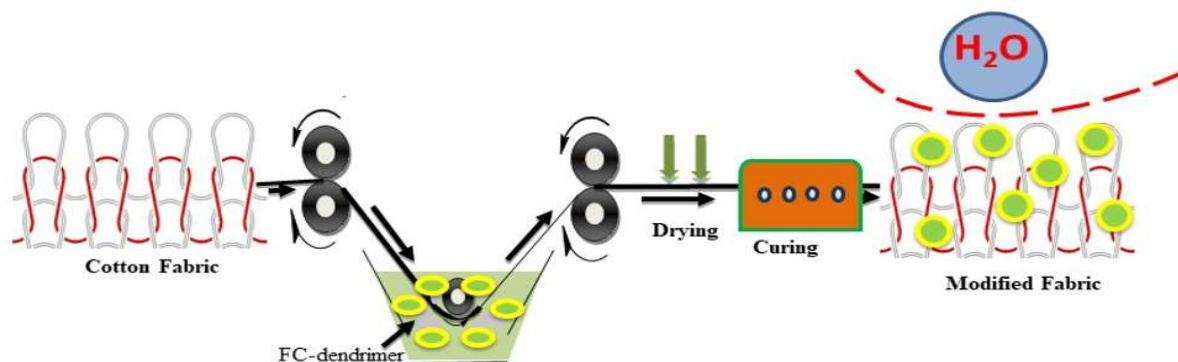


Рисунок 1.17 – Схема нанесения защитного покрытия на ткань

Работа [139] также посвящена использованию кремнийорганических соединений в комбинации с другими компонентами для придания тканям комплекса защитных свойств. В качестве антимикробного агента использовали iSys AG – дисперсию, содержащую наноразмерное серебро (Ag), в сочетании с iSys MTX (СНТ, Германия) – термореактивным органо-неорганическим связующим (RB). В качестве водо- и маслоотталкивающего агента использовался Dynasytan F 8815 (Degussa, Германия) – фторалкилфункциональный силоксан на водной основе (FAS). Все компоненты хорошо смешиваются с водой. Композицию наносили на хлопковую ткань стандартным методом пропитка-сушка-термофиксация. В результате было установлено уменьшения числа бактерий *Escherichia coli*, что говорит о биоцидности ткани. Краевой угол смачивания водой ткани 140 °, а n-гексадеканом – 125 °, что подтверждает высокие антиадгезионные свойства обработанной ткани. Однако такая обработка снизила воздухопроницаемость ткани и ее прочность, кроме того модифицированная ткань была легко воспламеняемой.

В ранее рассмотренных работах [79, 107] говорится не только о хороших огнезащитных свойствах (КИ 37-41 %) волокнистых материалов, обработанных

препаратом Тезагран, но и о том, что поверхность таких тканей демонстрирует высокие маслоотталкивающие (6 баллов на хлопковой ткани) и биоцидные свойства. Однако в этих исследованиях не говорится о составе этого антипирена, за счет чего достигаются эффекты олеофобности и бактериоустойчивости, и отсутствуют показатели по водоотталкиванию обработанных тканей.

Для придания масло-, водоотталкивающих свойств хлопковым тканям с вплетенными в них огнестойкими волокнами проводили обработку фторполимерным препаратом Фоборит Р (ООО «НПФ Траверс») [113]. Масло-, водоотталкивающие и огнезащитные свойства модифицированных тканей сохраняются после 5 стирок и 5 химчисток. К сожалению, в работе не указано количественное значение антиадгезионных характеристик и отсутствуют данные о бактериальной защите.

Композиция, состоящая из хитозана, сшивающего агента дигидроксиэтиленмочевины (Knittex FFRC), уксусной кислоты, антипирена N-метил-о-дифосфонопропионамида (Pyrovatex CP New), мягчителя Turrex CAN New и воды, использовалась для пропитки хлопковой ткани [140, 141]. Затем материал сушили и термофиксировали, после чего на его поверхности сформировалось защитное покрытие. При внесении образцов материала в открытое пламя горение начиналось через 9 с, длина обугленного образца – 22 мм, КИ равен 36 %, что говорит о хороших огнезащитных свойствах модифицированных тканей. С помощью бромфенолового синего определено, что антимикробное действие хитозана на ткань начинается при его содержании в пропиточном растворе не менее 1 г/л. Несмотря на хорошие защитные свойства, указанная композиция не сообщает текстильному материалу антиадгезионные свойства.

Защитные покрытия получали с использованием водорастворимой эмульсии алкоксисиланов и органического фторполимера (Silres BS29A), наночастиц оксида кремния (SiO_2) со средним диаметром 7 нм (Sigma-Aldrich), четвертичной аммониевой соли силана (АЕМ 5700), которая представляет собой противомикробный продукт – 3-(триметоксисилил) пропилдиметилотдадециламмоний хлорид [33]. Были приготовлены две водные эмульсии Silres BS29A (7 %) и Silres BS29A

(7 %) с АЕМ 5700 (1 %), обозначенные далее как Силоксан и Силоксан + АМ, соответственно. Наночастицы диоксида кремния были диспергированы в двух вышеупомянутых эмульсиях при концентрации 1 %. Результаты измерения краевого угла смачивания обработанных шелковых тканей представлены в таблице 1.7, из нее можно сделать вывод, что при всех комбинациях компонентов композиции на тканях формируется отличное супергидрофобное, суперолеофобное покрытие.

Таблица 1.7 – Краевые углы смачивания (градусы) тестовыми жидкостями обработанной шелковой ткани

Жидкость	Силоксан	Силоксан+АМ	Силоксан+SiO ₂	Силоксан+АМ+SiO ₂
Вода	148,7	143	164,3	155,3
Масло	138,4	141,4	147,6	157

Из рисунка 1.18 видно, что ткань, обработанная Силоксаном + АМ + SiO₂ наиболее устойчива к действию микроорганизмов. Данная композиция, к сожалению, не обладает огнезащитным эффектом и имеет высокую стоимость.

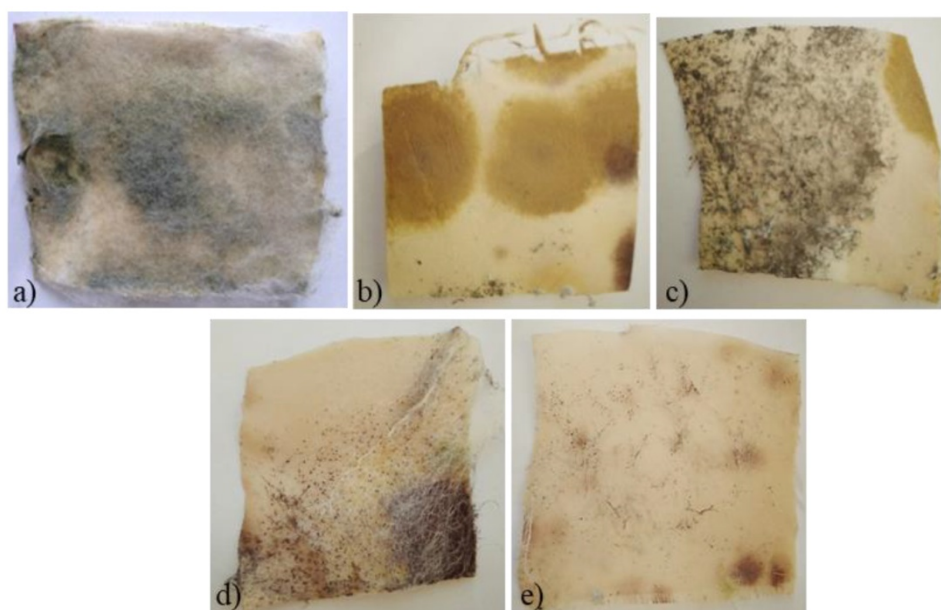


Рисунок 1.18 – Фотографии образцов после воздействия на них микроорганизмов: (a) – Образец шелка без покрытия и образцы шелка, которые были покрыты (b) Силоксаном, (c) Силоксаном + АМ, (d) Силоксаном + SiO₂ и (e) Силоксаном + АМ + SiO₂

Созданию многофункциональной композиции для сообщения волокнистому материалу комплекса свойств одностадийным способом посвящены работы Карелиной И.М. [142-145]. Был разработан состав из амида метилфосфата аммония (АМФА) и полиэлектролитного комплекса, состоявшего из привитого сополимера целлюлозы, полиакриловой кислоты, полигексаметиленгуанидина и полиэтиленimina. КИ модифицированных целлюлозных тканей при одновременной пропитке и замедлителем горения и антимикробным препаратом снижается с 30 % до 28 % и сохраняется после 5 циклов стирки. Исследования, проведенные в Институте хирургии им. А.В. Вишневского РАМН, показали, что введение в волокнистый материал АМФА не снижает уровня антимикробной активности материала [144]. Однако данная работа до конца не решает проблему многофункциональной защиты ввиду отсутствия водо-, маслоотталкивания у модифицированной ткани.

В работах [146-151] исследована композиция на основе водного раствора силиката натрия, гипофосфита натрия, тиомочевины, наночастиц оксида цинка для огнезащитной отделки хлопчатобумажной ткани, антимикробное действие основывалось на том, что силикатное покрытие не способствует развитию микроорганизмов. У образцов, обработанных экспериментальным составом, при внесении в источник открытого пламени в течение 15 с не наблюдается горения. Бицидные свойства ткани оценивали по степени угнетения роста бактерий через разное время инкубации по сравнению с контрольными образцами ткани, этот опыт подтвердил наличие антимикробных свойств у материала. В этих исследованиях, так же как и в предыдущих, не рассматривался вопрос о сообщении антиадгезионных свойств модифицированному текстильному материалу.

Еще один подход к сообщению огнезащитных и антимикробных свойств хлопчатобумажной ткани рассматривался в работе [152]. Однако особенностью данного способа являлось то, что ткань обрабатывали не по схеме, включающей пропитку, сушку и термофиксацию, а методом распыления водных растворов. Такие растворы содержали оксид графена, 3-аминопропилтриэтоксисилан, альгинат натрия и полифосфат аммония. Анализ термограммы разложения обработанного таким способом материала демонстрирует, что введение оксида графена может

значительно усилить синергизм препаратов на основе фосфора, азота и кремния. Огнезащитные свойства оценивали с помощью методов калориметрии горения в микромасштабе и вертикального поджигания, которые подтвердили высокую эффективность снижения горючести – отсутствует свечение ткани во время горения, наблюдался эффект самозатухания, кроме того подавлялся рост *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*. Защитные свойства сохранялись и после нескольких стирок. Однако вопрос придания антиадгезионных свойств волокнистому материалу также не был рассмотрен.

Гидро-, олеофобные свойства у текстильных материалов, состоящих из хлопковых и капроновых нитей, определяли в исследовании [153]. Для этих целей применялся препарат на основе дисперсии фторполимера с длиной фторалкильного радикала C6 – NUVA 2114 (ARCHROMA). Sanitized® T 27-22 Silver (Sanitized AG, Швейцария), содержащий ионы серебра, которые создают естественную антибактериальную защиту в отношении широкого спектра бактерий и пылевых клещей, использовался для достижения антибактериального эффекта. Результаты теста на водоотталкивание обработанных тканей довольно высокие – 5 баллов, антимикробная стойкость подтверждается при проведении эксперимента на подавление *Staphylococcus aureus* и *Candida albicans*. Заявленную олеофобность авторы статьи так и не смогли подтвердить, к тому же отсутствует решение проблемы огнестойкости текстильных материалов.

Новый способ сообщения материалу защитных свойств выдвигает Истраткин В.А. [154-157]. Он состоит во фторировании полипропиленовых материалов при комнатной температуре и давлении 0,05-0,09 МПа газовыми смесями, содержащими 3-9 % фтора, это приводит к образованию на поверхности полипропиленовых волокон фторсодержащих групп в количестве, обеспечивающем изменение поверхностной энергии полипропиленового материала. Краевой угол смачивания водой нетканых полипропиленовых материалов равен 122 °, а после прямого газового фторирования повышается всего на 8 ° до 130 °. Фторирование смесью (9 % F₂ + 9 % O₂ + 82 % N₂) придает материалу отличные антибактериальные свойства – 100 % устойчивости к *Staphylococcus aureus*, смесью (10 % F₂ + 90 %

N₂) антигрибковые свойства – 100 % устойчивости к *Candida albicans*. Возрастание прочностных свойств полипропиленовых материалов связано с интенсивным выделением тепла при реакции полимера с фтором, происходит «сварка» отдельных волокон поверхностного слоя полотна. Огнезащитные и олеофобные свойства модифицированных материалов авторами не рассматривались.

Состав, включающий фторполимер Ruco Guard AFB Conc (Rudolf GmbH & Co., Германия), гексадецилтриметоксисилан (Evonik Degussa GmbH, Германия) и антипирен гуанидин фосфат (Aldrich), использовали для придания комплекса свойств хлопковой ткани [158]. Также в качестве растворителя выступали этанол и дистиллированная вода. Данный состав при обработке хлопкового материала золь-гель методом сообщил ему отличные водоотталкивающие (краевой угол смачивания – 149 °, Во = 5 баллов), маслоотталкивающие (8 баллов) и огнезащитные (КИ = 34,45 %) свойства. Однако антимикробные свойства текстильных материалов не были изучены.

Наиболее распространенным способом повышения биоцидных свойств тканей является обработка их серебром, при этом, чем меньше будут частицы серебра, тем эффективнее будет защитный эффект [159]. Наночастицы серебра были получены на хлопковых волокнах путем восстановления комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ + глюкоза, как показано на рисунке 1.19.

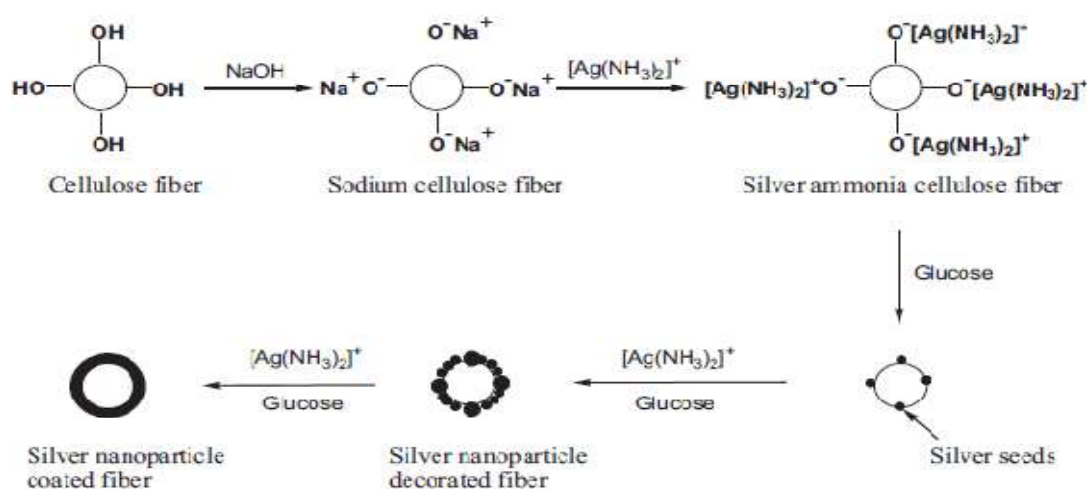


Рисунок 1.19 – Иллюстрация процессов, связанных с покрытием хлопковых волокон наночастицами серебра

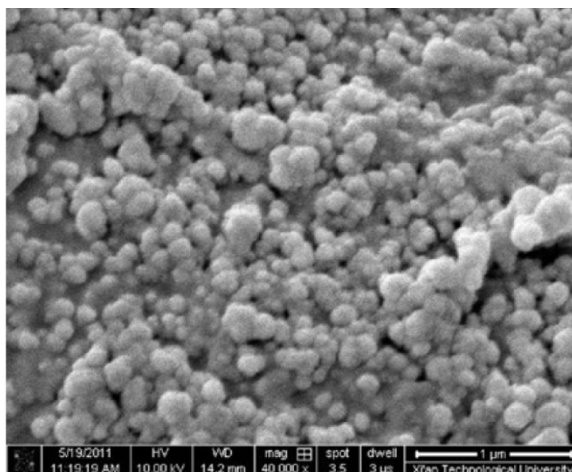


Рисунок 1.20 – ЭСМ изображение хлопковой ткани, покрытой наночастицами серебра

Дальнейшая модификация волокон, покрытых наночастицами серебра, гексадецилтриметоксисиланом привела к появлению супергидрофобного покрытия на хлопчатобумажных тканях. Изображения тканей (рисунок 1.20), полученные с помощью электронно-сканирующего микроскопа (ЭСМ), показали, что обработанные волокна покрыты однородными наночастицами серебра, которые создают дополнительную шероховатость на тканях, способствуя образованию супергидрофобных поверхностей. Антибактериальный тест показал, что модифицированная ткань обладает высокой антибактериальной активностью в отношении грамотрицательных бактерий *Escherichia coli*, а краевой угол смачивания водой имеет высокий показатель – 151° , что говорит о супергидрофобности таких тканей. Об огнестойкости тканей в данном исследовании не сообщалась.

Для придания масло-, водоотталкивающих свойств полиэфирной ткани ее подвергали на первом этапе обработке кислородной плазмой в течение 30 секунд под давлением 60 Па [160]. Затем ткань погружалась в пропиточный раствор, содержащий силоксан с фторалкильной функциональной группой Dynasylan F 8815 (Degussa, Германия) и замедлитель горения на основе фосфорорганического соединения Аpyro1 CEP (Bezema, Швейцария). Оба препарата обладают хорошей растворимостью в воде. На последнем этапе образцы отжимают, сушат и промывают дистиллированной водой. Краевой угол смачивания водой обработанных

тканей равен 150° , что говорит о супергидрофобности таких тканей. Эффект маслоотталкивания наблюдается у образцов, прошедших предварительную плазменную обработку кислородом, а у образцов, модифицированных только методом пропитки, капли n-гексадекана растекаются по ткани, краевой угол смачивания n-гексадеканом – 124° . Огнестойкость образцов оценивали по методу вертикального горения, сопротивление началу горения при внесении образцов в открытый источник пламени составило 45 с (при предварительной промывке), если образцы не промывались после обработки, то ткань становилась легкогорючей. Антимикробность модифицированных материалов в исследовании не проверяли.

Латекс ЛФМ-3 (поли-1,1-дигидроперфторгептилакрилат – ПФГА) служил основой создания композиции, придающей тканям из смеси целлюлозных и полиэфирных волокон комплекс защитных свойств [48, 161-164]. Замедлителями горения выступают смеси пирогосфата аммония и ортофосфорной кислоты (ОФК), а также как альтернатива – препарат пиротикс (Ивхимпром), которые использовались совместно с метилолмеламином, мочевиной, карбамолом ЦЭМ (60 г/л) и катализатором. Для повышения устойчивости тканей с защитными свойствами к гниению в состав вводилась салициловая (оксибензойная) кислота. Все компоненты перемешивались в водном растворе. Авторами предлагался также альтернативный способ отделки текстильных материалов – отделка их пенным составом с теми же компонентами. Для образования пены в состав внедряли дополнительно метилтаурид олеиновой кислоты (метаупон 0,15-0,2 %) или препарат сульфосид-61, представляющий собой смесь анионоактивного и неионогенного ПАВ и обладающий синергетическим действием при проявлении пенообразующих свойств. Маслоотталкивающие свойства обработанных тканей – 110 усл. ед. (пропитка) и 105 усл. ед. (пенная обработка). Длина обугленного участка при внесении образцов в источник открытого пламени – 6,5 мм (пропитка) и 5,8 мм (пенная обработка). Устойчивость к гниению определяли по процентному соотношению потери прочности ткани по почвенному методу, результат – 28 % (пропитка) и 21 % (пенная обработка). По результатам исследований установлено, что оба способа демонстрируют отличные защитные характеристики. Среди недостатков можно

отметить отсутствие результатов по водоотталкиванию и антимикробной устойчивости обработанных текстильных материалов.

Добавление к латексу ЛФМ-3 полигексаметиленгуанидин гидрохлорида (ПГМГ-ГХ) (2,5 %) позволило добиться биоцидности обработанных тканей. При модифицировании только ПГМГ-ГХ зона подавления роста микроорганизмов составила 22 мм, а при сочетании его с латексом ЛФМ-3 уменьшилась до 15 мм, что все равно является высоким показателем антимикробной защиты [53]. При этом материалу сообщались высокие показатели водо-, маслоотталкивания ($W_o = 7$ баллов, $M_u = 130$ усл. ед.). Однако огнезащита ткани не рассматривалась, к тому же процесс пропитки включал в себя несколько стадий.

На основе проведенного обзора в качестве возможного состава для сообщения волокнистым материалам комплекса защитных свойств следует выбрать композицию, включающую следующие компоненты: полифторалкилакрилатный латекс (для гидро-, олеофобных свойств), фосфорорганические соединения (для огнезащитных свойств) и производные гуанидина (для антимикробных свойств).

1.4. Сверхкритический диоксид углерода как активная среда для проведения синтеза полимеров и их нанесения на волокнистые материалы

В последние годы для модифицирования волокнистых материалов фторполимерами широкое развитие получила флюидная технология, основанная на использовании сверхкритического диоксида углерода (СК CO_2) как среды для проведения реакций синтеза полимеров и модифицирования текстильных материалов [165]. Такая технология является перспективной ввиду использования экологически безопасного для окружающей среды CO_2 , который, благодаря малым значениям вязкости и поверхностного натяжения CO_2 , способствует проникновению полимера в поверхностные поры и дефекты ткани, создавая при этом максимально однородные и бездефектные покрытия.

Сверхкритическая среда – это состояние вещества, при котором исчезает различие между жидкой и газовой фазой. Любое вещество, находящееся при тем-

температуре и давлении выше критической точки, является сверхкритической жидкостью. Наибольший интерес и распространение в связи с определенными свойствами получил сверхкритический диоксид углерода [166]. Углекислый газ переходит в сверхкритическое состояние при температуре 31 °С и давлении 7,38 МПа. Довольно подробно применение СК CO₂ описано в работе Эрика Дж. Бекмана [167]. Основные преимущества и недостатки СК CO₂ приведены в таблице 1.8.

Таблица 1.8 – Преимущества и недостатки СК CO₂ как среды для проведения реакций с полимерами

Преимущества	Недостатки
Не окисляется	Кислота Льюиса
При экстракции из смеси жидкость/жидкость использование CO ₂ приводит к образованию чистого продукта реакции	Может гидрироваться в присутствии катализаторов на основе благородных металлов для получения токсичного СО
Апротонный растворитель	Имеет низкую диэлектрическую проницаемость
Невосприимчив к химии свободных радикалов	Является слабым растворителем (низкая поляризуемость на единицу объема, низкая плотность энергии когезии)
Смешивается с газами во всех пропорциях выше 31° С	Использование установок, нагнетающих давление много большее чем атмосферное
Обладает свойствами растворителя, которые позволяют смешиваться как с фторсодержащими, так и с органическими материалами	Неконтролируемый выпуск большого количества углекислого газа может привести к удушью
Вязкость всего 1/10 от вязкости воды	Сжатый CO ₂ обладает низким рН (2,85) при контакте с водой
	Делает токсичными катализаторы полимеризации типа Циглера

Среди основных трудностей для широкого внедрения СК CO₂ в массовое производство является сложность оценки экономической эффективности. В работе [167] утверждается, что статистическая теория ассоциирующей жидкости (SAFT) дает хорошее описание фазового поведения системы с CO₂, однако корректность результатов подтверждается на данном этапе лишь для простых соединений. Усовершенствование и доработка этой теории позволит внедрить исполь-

зование программных комплексов для достоверного прогнозирования процессов синтеза полимеров в СК CO_2 .

Большой вклад в исследование СК CO_2 как активной среды для химических процессов с участием фторполимеров внесли отечественные ученые Л. Н. Никитин, М. О. Галлямов, Э. Е. Саид-Галиев, В. М. Бузник [165]. В частности, ими было определено, что из фторсодержащих полимеров в СК CO_2 растворимы полифторакрилаты, частично растворимы полиперфторпропиленоксид, перфторполиэфиры и т.п.

Растворимость полимеров в СК CO_2 зависит от давления и температуры и, как правило, увеличивается с ростом давления. Температурная зависимость растворимости имеет более сложный характер. Так, для ряда полимеров при давлениях до 15 МПа с повышением температуры растворимость снижается, а при увеличении давления и температуры она начинает расти. Такую зависимость растворимости от температуры принято объяснять конкуренцией двух процессов: снижением плотности среды с повышением температуры при постоянном давлении и увеличением давления насыщенных паров растворенного вещества при нагревании. При давлениях до 15 МПа преобладает первый процесс, а при повышенных давлениях – второй [168, 169], это характерно не только для фторполимеров.

Реактор на рисунке 1.21 с постоянным перемешиванием (CSTR) был разработан в университете Северной Каролины для полимеризации в СК CO_2 различных фторсодержащих мономеров [170]. Установка CSTR состоит из резервуара, где происходит интенсивное перемешивание исходных компонентов, после которого параллельно следуют два фильтра высокого давления, где собирается полимер. Диоксид углерода и мономер непрерывно подаются насосами высокого давления и смешиваются с помощью восьмизадаптивного статического устройства перед поступлением в реактор. Раствор инициатора закачивается насосом под высоким давлением в реактор в виде отдельного потока. Все линии подачи оснащены обратными клапанами для предотвращения обратного потока и разрывными устройствами для исключения аварийных ситуаций в случае избыточного давле-

ния. Установка может быть модифицирована путем добавления параллельных линий для сополимеризации.

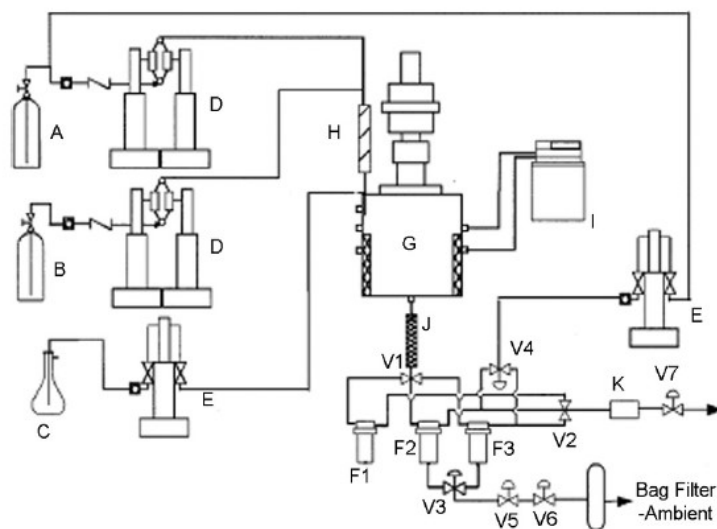


Рисунок 1.21 – Установка непрерывной полимеризации: (А) баллон с CO_2 ; (В) мономер; (С) раствор инициатора; (D) насосы непрерывного действия; (Е) насосы; (F1) статичный фильтр; (F2, F3) подвижные фильтры; (G) терморегулируемый автоклав; (H) статичный 8-элементный миксер; (I) охладитель / нагреватель; (J) охладитель потоков; (K) газовый хроматограф; (V1, V2) четырехповоротные клапаны; (V3, V4) трехповоротные клапаны; (V5, V6) двухповоротные клапаны; (V7) регулирующий нагрев клапан

Впервые установка была использована при полимеризации винилиденфторида в отсутствии ПАВ [170]. Позднее установка была модифицирована для синтеза сополимеров винилиденфторида и гексафторпропилена. При низких концентрациях гексафторпропилена (около 10 %) в результате полимеризации получались полукристаллические сополимеры. При гомогенной сополимеризации, когда использовались более высокие концентрации гексафторпропилена, полимеры получались аморфными.

В диссертации [166] проведено исследование процесса синтеза поливинилиденфторида (ПВДФ) в СК CO_2 , в качестве инициатора выступал ди-трет-бутилпероксид, а также выявлены особенности конформации цепи фторполимера. На рисунке 1.22 представлена фазовая диаграмма процесса перехода CO_2 в сверх-

критическое состояние. На фотографии *a* четко наблюдаются две фазы – до критической точки и вблизи критической точки, на фотографии *b* – две менее четкие фазы. Критическая точка находится в конце кривой равновесия газ-жидкость, а область сверхкритической жидкости обозначена закрашенной областью. Сверхкритическое состояние CO_2 представлено на фотографии *c*, на которой четко видна только одна фаза. Из рисунка видно, что, используя комбинацию изобарических изменений температуры с изотермическими изменениями давления, можно превратить чистый компонент из жидкости в газ (и наоборот) через сверхкритическую область. В результате эксперимента установлено, что при 141,3 МПа и 140 °С наблюдался фазовый переход для смеси ПВДФ и CO_2 .

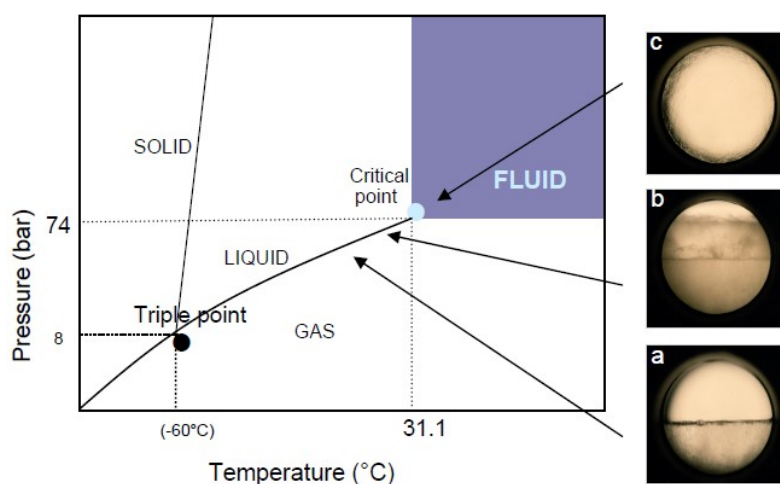


Рисунок 1.22 – Фазовая диаграмма CO_2

Для полимеров, содержащих боковые звенья с атомами водорода и фтора, например, поливинилиденфторид, установлено сильное влияние на их термическую стабильность и огнестойкость концевых групп, образующихся в присутствии различных инициаторов. Кроме того, использование СК CO_2 может повлиять на изомерию полимера. Молекула ПВДФ имеет спиральную конфигурацию, при воздействии на эту молекулу СК CO_2 происходит изменение ее конформации, как показано на рисунке 1.23.

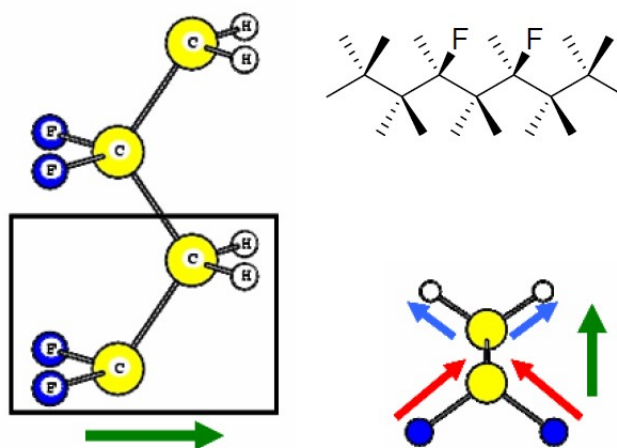


Рисунок 1.23 – Изменение конформации поливинилиденфторида под влиянием СК CO_2

Исследованию синтеза полифторакрилатов в среде СК CO_2 посвящена работа ученых из ИНЭОС и МГУ [171]. Синтез поли-2-перфторгексилэтилметакрилата осуществлялся по методу радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ – полимеризация). В качестве ОПЦ-агента использовался 2-циано-2-пропил-дитиобензоат, реакция протекала в гомогенных условиях при $60\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 33 МПа в течение 8 часов согласно фазовой диаграммы. При сравнении полимеризации 2-перфторгексилэтилметакрилата в трифтортолуоле и по флюидной технологии диоксид углерода показал большую эффективность за счет высокой активности 2-циано-2-пропил-дитиобензоата при распаде инициатора (динитрила азобисизомасляной кислоты – ДАК) в СК CO_2 .

В работах [172-178] предложен новый подход к получению антиадгезионных покрытий на волокнистых материалах с малой длиной фторалкильного радикала (С6). Для этого в среде сверхкритического CO_2 синтезированы сополимеры перфторгексилэтилметакрилата (С6) и винилпивалата (ВП), исследовано фазовое поведение полученных сополимеров в CO_2 , изучена морфология и смачиваемость покрытий, наносимых из растворов таких сополимеров в сверхкритическом CO_2 .

Гомополимеры С6 и ВП, а также сополимеры С6–ВП разного состава, химическая структура которых приведена на рисунке 1.24, получали методом ради-

кальной полимеризации в среде сверхкритического CO_2 с использованием ДАК в качестве инициатора. Смесь мономеров С6 и ВП с различным мольным соотношением помещали реактор вместе с 1 мас. % ДАК, после чего реактор заполняли CO_2 . Полимеризацию проводили при температуре 64 °С и давлении 33,43 МПа в течение 72 ч. Общая схема установки для синтеза полимеров в СК CO_2 одинакова во всех исследованиях и включает: реактор, в который закладываются исходные компоненты, установку для нагнетания и поддержания давления в реакторе, термостат и баллон с CO_2 .

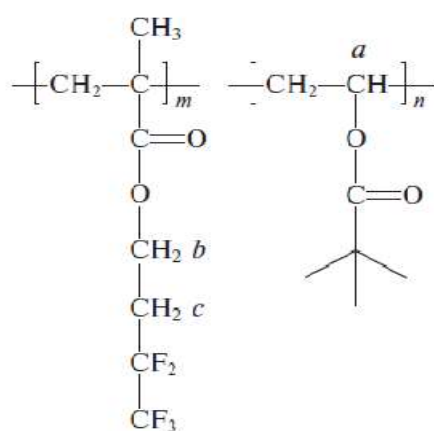


Рисунок 1.24 – Химическая структура сополимера С6–ВП

В результате получили твердые полимерные продукты с высоким выходом. Содержание звеньев ВП в сополимерах увеличивается пропорционально загрузке мономера ВП в реактор перед началом полимеризации. Молекулярные массы полученных сополимеров выше, чем молекулярная масса гомополимера С6, но ниже молекулярной массы гомополимера ВП, что может свидетельствовать о разнице в скоростях полимеризации мономеров С6 и ВП.

Сополимер С6–ВП (40:60) растворяется в сверхкритическом CO_2 при сравнительно мягких параметрах давления и температуры, поэтому этот сополимер был выбран для нанесения тонких пленок на волокна текстильного материала из раствора в сверхкритическом CO_2 [173]. Для этого образец ткани на основе волокон хлопка и полиэтилентерефталата помещали в реактор вместе с навеской сополимера С6–ВП (40 : 60) в количестве 2 % от массы ткани. После этого в реактор

закачивали CO_2 до давления 30,4 МПа и нагревали реактор до 50 °С. Кроме соотношения мономеров С6-ВП: 40 к 60, также рассмотрены 50 к 50 и 60 к 40, а также гомополимер С6.

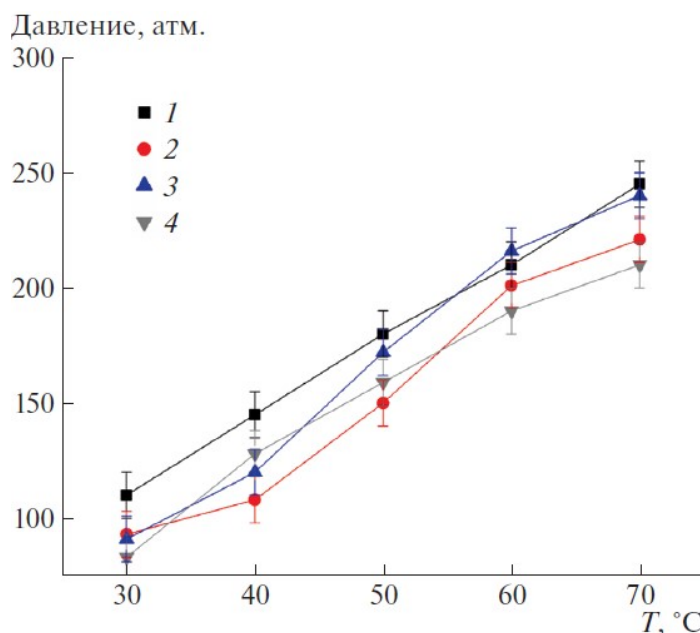


Рисунок 1.25 – Фазовая диаграмма системы CO_2 – мономеры С6-ВП(40 : 60) – 1, С6-ВП(50 : 50) – 2, С6-ВП(40 : 60) – 3 и для смеси CO_2 и гомополимера С6 – 4

При указанных параметрах, согласно фазовой диаграмме на рисунке 1.25, полимер полностью растворился в CO_2 и равномерно распределился в толще ткани благодаря высокой проникающей способности CO_2 и отсутствию капиллярных эффектов. После выдерживания в течение 3 ч при данных параметрах реактор медленно декомпрессировали (со скоростью около 0,5 МПа/мин) и извлекали ткань с образовавшимся полимерным покрытием.

Гидрофобные свойства довольно высокие, значения краевых углов смачивания для С6-ВП (40 : 60) составили $161^\circ \pm 4^\circ$. Такие высокие значения краевых углов смачивания обусловлены реализацией состояния Касси, когда линия контакта между жидкостью и поверхностью материала является прерывистой за счет прослойки воздуха, находящегося между особенностями поверхности, в настоящем случае – между волокнами ткани [175]. Образцы смачиваются *n*-октаном (поверхностное натяжение 20,8 мДж/м²), но не смачиваются *n*-деканом (поверхностное натяжение 22,97 мДж/м²).

В работе [179] волокнистому материалу придавали свойства нефте-, водоотталкивания. Синтез фторполимеров для этой цели осуществлялся по той же методике, что и в работе, с использованием флюидной технологии [172]. В эксперименте использовали фторсодержащие гомополимеры и сополимеры, представленные на рисунке 1.26.

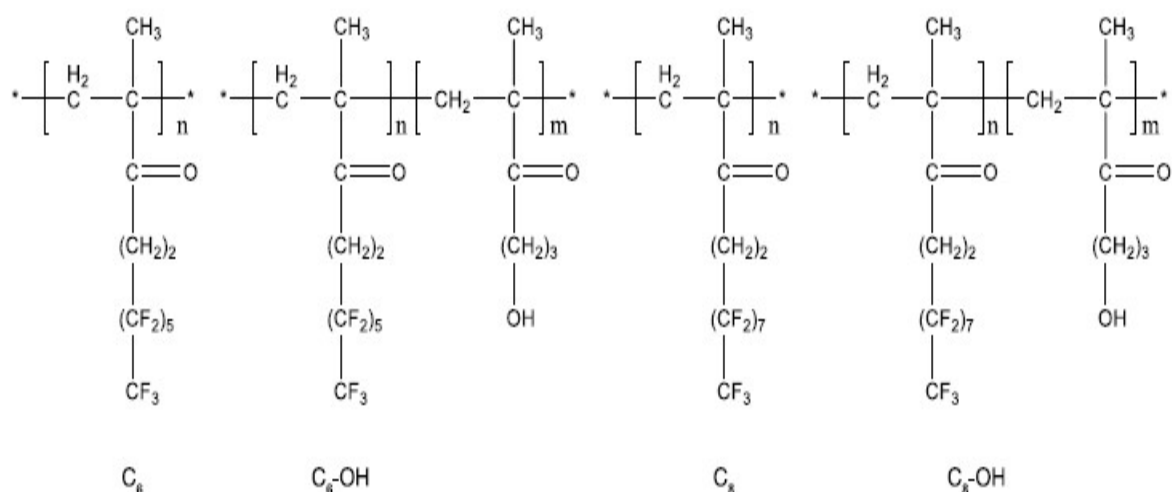


Рисунок 1.26 – Химическая структура гомополимеров и сополимеров, синтезированных и использованных для модификации текстильных материалов из растворов в СК CO_2 : полиперфторгексилэтилметакрилат (C_6), полиперфторгексилэтилметакрилат-со-гидроксипропилметакрилат ($\text{C}_6\text{-OH}$), полиперфтороктилэтилметакрилат (C_8), полиперфтороктилэтилметакрилатсогидроксипропил-метакрилат ($\text{C}_8\text{-OH}$)

Гомополимеры содержали только гидрофобные группы, сополимеры же включали как гидрофобные, так и гидрофильные гидроксильные группы, которые могут взаимодействовать с гидрофильными группами ткани-подложки с помощью сшивающего агента – гексаметилендиизоцианата (ГМДИ). Изоцианатные группы бифункциональной молекулы ГМДИ способны реагировать с гидроксильными группами сополимеров, а также с гидроксильными и аминогруппами тканей, что обеспечивает процесс сшивания.

В качестве текстильных материалов для модификации использовали полиамидную ткань, а также ткань, состоящую из смеси волокон хлопка и полиэфира.

Процесс модификации ткани аналогичен рассмотренному в работе [174]. Полученные свойства материала приведены в таблице 1.9. Все образцы характеризуются высокой степенью нефтеотталкивания, характеризуемой краевым углом смачивания нефтью, и показателем нефтеотталкивания (H_o), характеризуемым баллами. Однако покрытия на основе как гомополимеров, исключая реакцию присоединения к поверхности ткани, так и сополимеров в отсутствие ГМДИ как сшивающего агента, практически полностью исчезают после проведения стирки, причем независимо от длины фторуглеродного фрагмента в боковых цепях макромолекул (C6 или C8). В то же время сформированные в СК CO_2 покрытия из сополимеров обоих типов в присутствии ГМДИ как сшивающего агента демонстрируют исключительно высокую стабильность после 50 циклов стирки.

Таблица 1.9 – Нефтеотталкивающие свойства модифицированной ткани

Полимер	КУС, град.	Но, балл	КУС после 50 стирок, град.	Но после 50 стирок, балл
C6	133	5	0	1
C6-ОН	149	5	0	1
C6-ОН+ГДМИ	129	5	143	5
C8	107	5	0	1
C8-ОН	150	5	0	1
C8-ОН+ГДМИ	152	5	102	5

В работе [180] путем гомогенной радикальной сополимеризации перфторгексилэтилметакрилата – C6 и монометакрилоксипропил, терминированный полидиметилсилоксаном, в среде СК CO_2 получены гребнеобразные сополимеры. Показано, что такие сополимеры обладают хорошей растворимостью в СК CO_2 . Покрытия на основе этих сополимеров имеют улучшенные по сравнению с покрытиями на основе гомополимера полиперфторгексилметакрилата гидрофобные свойства: ткани с нанесенным из растворов сополимеров в СК CO_2 покрытиями демонстрируют в среднем более высокие значения краевого угла смачивания водой (149°), чем ткани с покрытием на основе гомополимера, нанесенного по аналогичной методике (145°).

В работах [181-187] предлагается нанесение на волокнистые материалы фторсодержащего препарат из раствора низкомолекулярной фракции ультрадисперсного политетрафторэтилена (ПТФЭ) в сверхкритическом диоксиде углерода. Осаждение ПТФЭ на тканях позволяет придать их поверхностям сверхгидрофобные свойства: значение угла смачивания водой 137° . Кроме того, для модифицированных поверхностей характерен малый гистерезис угла смачивания (несколько градусов), что обеспечивает легкость удаления водных капель с поверхностей вместе с частицами возможных загрязнений.

Сформированная на волокнах в результате обработки полиэфирной ткани раствором препарата «Форум» (ФторОрганический Ультрадисперсный Материал – фторполимерный порошок, полученный пиролизом блочного ПТФЭ) в СК CO_2 пленка обладала гладкой поверхностью, при этом её средняя толщина составляла лишь 20 нм [186]. Благодаря наноразмерности покрытие повторяло микрорельеф волокон, образующих ткань. Это способствовало достижению ультрагидрофобности текстильного материала и чрезвычайно низкому водопоглощению (3,7 %). В результате обработки поверхностная энергия ПТФЭ пленки снизилась с (50 ± 5) до (29 ± 5) мДж/м².

На структуру покрытия, формируемого из раствора ПТФЭ в СК CO_2 , оказывает влияние введение в СК CO_2 соразтворителей (алифатических спиртов) – их наличие позволяет регулировать степень микрошероховатости образующейся пленки. Адсорбируясь на поверхности полиэфирной подложки, соразтворители препятствуют формированию упорядоченной пленки фторполимера. В таблице 1.10 показано, что указанная тенденция проявляется сильнее с увеличением числа CH_2 -групп в линейных частях молекул спиртов: чем длиннее линейная гидрофобная часть молекулы спирта, тем больше размеры появляющихся на покрытии выпуклостей, и тем значительнее снижение гидрофобности этого покрытия. Увеличение количества соразтворителя с 5 до 10 % приводит к возрастанию размеров поверхностных образований. Это означает, что при высоком содержании соразтворителя краевые углы смачивания становятся выше за счет роста микрошероховатости покрытия.

Таблица 1.10 – Характеристики гидрофобности полиэфирной ткани (краевой угол смачивания и водопоглощение), обработанной «Форумом» из раствора в СК CO₂ (20 МПа, 90 °С) с добавками сорастворителей

Сорастворитель	Краевой угол смачивания, °		Водопоглощение, %	
	5%	10%	5%	10%
Без растворителя	137		3,7	
Метанол	119	140	16,6	3,6
Этанол	121	139	15,7	5,1
Бутанол	118	139	14,4	7,2
Изобутанол	119	132	15,8	8,2

Исследованию процесса модифицирования полиэфирной ткани фторполимером посвящена работа [188]. Процесс обработки проходил при следующих параметрах – 110 °С и 26 МПа. Краевые углы смачивания водой и n-гексадеканом для обработанных тканей составили 147,58 ° и 143,78 ° соответственно.

Создание покрытий, не смачиваемых как водой, так и жидкостями с более низким поверхностным натяжением, является одной из актуальных прикладных задач физической химии поверхностей. Рассмотренные способы с использованием экологически благоприятной технологии СК CO₂ позволяют придавать ткани высокие значения по масло-, водоотталкиванию. Поэтому внедрение СК CO₂ в промышленность является актуальной задачей для нашей страны. В данный момент эта технология широко используется крупной американской химической компанией DuPont [189]. Среди российских предприятий на начальном этапе производство имеется в городах Дубна (ОИЯИ), Санкт-Петербурге (ФГУП НИИСК) и Москве (ЗАО «ШАГ», Промэнерголаб), однако самым успешным примером промышленного внедрения СК технологии является ООО НИЦ ЭР «ГОРО» в г. Ростов-на-Дону [190]. На этом предприятии установлено оборудование собственной разработки, в том числе СК технология производства экстрактов природного сырья. Также подобные установки встречаются в крупных научно-исследовательских центрах – МГУ, ИНЭОС, ИМЕТ и др., однако в связи большими перспективами этой технологии необходимо наладить ее широкое применение.

На основании проведенного литературного обзора можно сделать следующие выводы:

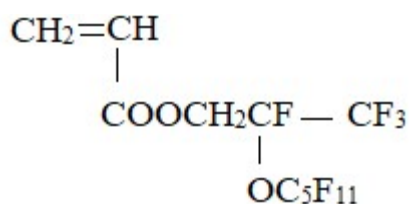
- Для сообщения текстильному материалу масло-, водоотталкивающих свойств необходимо уменьшить его поверхностную энергию путем пропитки латексами на основе полифторалкилакрилатов. Для их получения используют перспективный с точки зрения экологической безопасности, доступности и простоты получения мономер 2-перфтопентокситетрафторпропилакрилат, так как для его производства используется производимая в промышленном масштабе окись гексафторпропилена.
- Для придания огнезащитного эффекта ткань обрабатывают антипиреном на основе фосфорорганических соединений. Это изменяет направление реакции пиролиза, предшествующей горению полимера, в сторону образования меньшего количества летучих органических соединений и увеличения выхода карбонизованного продукта.
- Для осуществления одностадийного способа обработки волокнистого материала с целью образования многофункционального защитного покрытия требуется создание композиции, в состав которой должен входить фторполимерный латекс и антипирен. Они должны смешиваться между собой в определенной концентрации, так как антипирены по своей природе являются электролитами, которые вызывают коагуляцию латексных систем. Антимикробные свойства сообщаются материалу за счет добавления в пропиточный раствор производных гуанидина.
- Экологически безопасная технология синтеза полимеров и нанесения их на ткань в среде СК CO_2 является перспективной, обладает рядом преимуществ по сравнению со стандартной технологией пропитки и требует дальнейшей разработки. Для этого необходимо провести сравнение защитных свойств текстильных материалов, полученных с использованием разных технологий – пропитки и активной среды СК CO_2 , а также проанализировать фторполимеры, синтезированные методом эмульсионной полимеризации и полимеризацией в среде СК CO_2 .

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

Мономер:

2-перфторпентокситетрафторпропилакрилат, опытный образец производства ЗАО НПО «Пим-Инвест» – плотность 1631 кг/м³, чистота продукта – 99 %, молекулярная масса – 470, содержание фтора – 60,6 %.



Волокнистые материалы:

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

Ткань смежная из вискозных волокон (поверхностная плотность 140 г/м²) ГОСТ 27887-88.

Хлопколавсановая ткань (поверхностная плотность 240 г/м²) ГОСТ 332-91.

Вискозная текстильная нить (линейная плотность – 16,6 текс) ГОСТ 8871-84.

Вспомогательные материалы:

Ацетон ГОСТ 2768-84.

Гептан ГОСТ 25828-83.

Гексадекан ГОСТ 12525-85.

Тетрадекан ТУ 6-09-3705-74.

Додекан ТУ 6-09-3730-74.

Декан ТУ 6-09-3614-74.

Октан ТУ 6-09-3748-74.

Изопропанол ГОСТ 9805-84.

Диметилсульфоксид ТУ 6-09-3818-88.

Глицерин ГОСТ 6824-96.

Этиленгликоль ГОСТ 19710-2019.

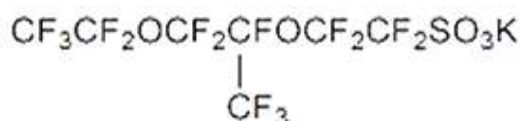
Дистиллированная вода ГОСТ Р 58144-2018.

Вазелиновое масло ГОСТ 3164-78.

Сверхкритический диоксид углерода ГОСТ 8050-85.

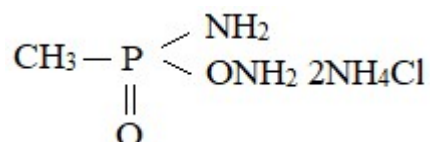
Поверхностно-активное вещество:

калий перфтор(4-метил-3,6-диоксаоктан)сульфонат $C_7F_{15}KO_5S$, опытный образец производства ЗАО НПО «ПиМ-Инвест», чистота продукта – 97 %, молекулярная масса – 520,21.

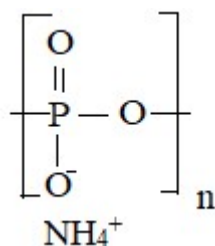


Антипирены:

Антипирен Т-2, выпускаемый под торговой маркой «Нофлан» ООО «ВНПК» (брутто формула – $CH_{15}Cl_2N_4PO$) ТУ 2433-302-05763458-03. Представляет собой аморфный порошок белого или кремового цвета с массовой долей хлорона не более 37,5 %, азота общего не менее 25 %, азота амидного не менее 8 %, фосфора общего не менее 13,5 %, метиленхлорида не более 1,0 %.

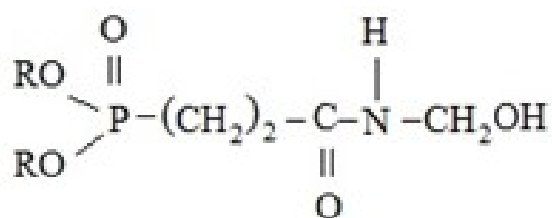


Антипирен полифосфат аммония – неорганическая (аммонийная) соль фосфорной кислоты, представляющей собой мелкодисперсный порошок белого цвета с массовой долей фосфора > 31 % и азота > 14 % (брутто формула – $(NH_4PO_3)_2$). ТУ: 20.13.42.130-033-67017122-2019.

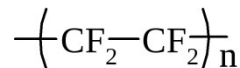


Антипирен Flamatic DM-3088 – высокоэффективный перманентный замедлитель горения на основе сложного эфира фосфорной кислоты, поставляется в виде высоковязкой жидкости.

Антипирен Aflammit KWB (Афламмит KWB) – замедлитель горения перманентного действия для целлюлозных волокон, диалкилфосфонопропиониламид-N-метил, реактивное органическое соединение фосфора, бесцветная либо слегка желтоватая жидкость, pH: 3,0 – 5,5, удельный вес: 1,27 г/м³, содержание твердого вещества в растворе 80 %, растворим в холодной воде в любом соотношении, устойчив к жесткой воде и кислотам, стабилен при хранении в закрытой таре не менее 12 месяцев, морозоустойчив.

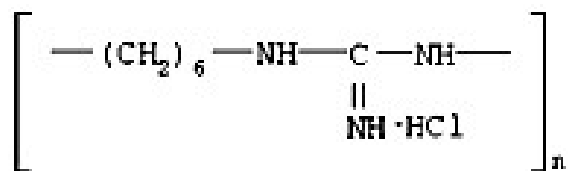


Политетрафторэтилен (ПТФЭ) – полимер, получаемый в процессе полимеризации тетрафторэтилена. Продукт характеризуется уникальными химическими и антифрикционными свойствами, особым сочетанием свойств электрических и физических, в частности кислородный индекс ПТФЭ равен 95 % [191].



Антимикробная добавка:

Полигексаметиленгуанидин (ПГМГ) — производное гуанидина, используемого в качестве биоцидного дезинфектанта. Наибольшее распространение получил в форме солей полигексаметиленгуанидин фосфата (ПГМГ-Ф) или полигексаметиленгуанидин гидрохлорида (ПГМГ-ГХ, метацид).



2.2. Методы синтеза фторполимеров

Синтез поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакралата проводили методами эмульсионной полимеризации и в среде СК СО₂.

При синтезе полиПФП методом эмульсионной полимеризации (МЭП) в трехгорлую колбу помещали мономер 2-перфторпентокситетрафторпропилакрлат, поверхностно-активное вещество – калий перфтор (4-метил-3,6-диоксаоктан) сульфонат, дистиллированную воду и ацетон. Установка для синтеза показана на рисунке 2.1, а соотношение компонентов представлено в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Компоненты для синтеза полиПФП методом МЭП

Компонент	Дистиллированная вода	ПАВ	Ацетон	Мономер
Количество в смеси, %	70,5-76,4	1,6-2	2-2,5	20-25

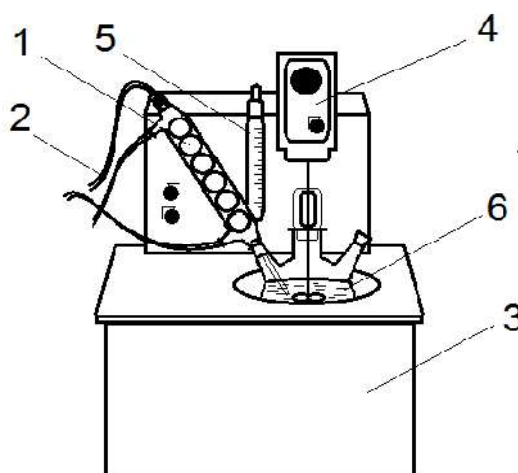


Рисунок 2.1 – Схема установки для проведения эмульсионной полимеризации: 1 – обратный холодильник, 2 – трубка для подачи азота, 3 – термостат, 4 – механическая мешалка, 5 – термометр, 6 – трехгорлая колба

Смесь с компонентами подлежала механическому перемешиванию при температуре 20 °С продолжительностью 5 минут, после чего ее обрабатывали ультразвуком на установке УЗУ-0,25 в течение 2 минут. Выходная мощность УЗУ-0,25 – 270 Вт, рабочая частота – 18 кГц. Затем включали термостат и повышали температуру смеси до 75 °С, при этом продолжая перемешивание с помощью механической мешалки в токе инертного газа – азота. После достижения требуемой температуры в смесь добавляли инициатор – персульфат калия в количестве 2 % от массы мономера. Следующие 3,5-4 часа в реакторе протекает синтез фторполиме-

ра, для контроля за которым каждые 5-20 минут отбирали пробы для определения количества образовавшегося полимера [192]. С помощью этих проб изучали кинетику образования полимерной дисперсии (скорость полимеризации V и выход полимера) по формуле [193]:

$$V = \frac{C_m \cdot B}{100 \cdot \tau \cdot 60}, \quad (2.1)$$

где C_m – исходная концентрация мономера, моль/л;

B – конверсия мономера в момент времени τ , %;

τ – продолжительность реакции, мин.

Метод радикальной полимеризации в СК CO_2 осуществляли на установке, представленной на рисунке 2.2. Предельные значения давления и температуры, достигаемые в реакторе – 1000 атмосфер и 300 °С соответственно. Температуру регулировали с помощью термостата, точность которого составляет $\pm 0,2$ °С.

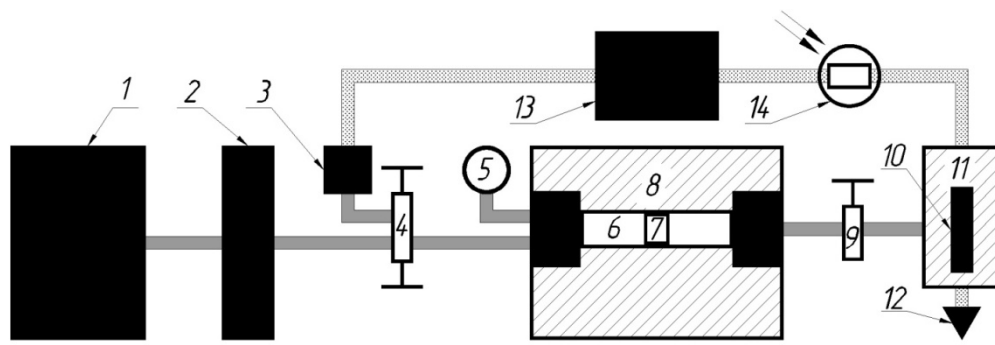


Рисунок 2.2 – Схема экспериментальной установки для проведения процессов в среде сверхкритического диоксида углерода: 1 – баллон со сжиженным CO_2 ; 2 – генератор высокого давления; 3 – регулятор давления после выхода из системы; 4 – выпускной клапан высокого давления; 5 – манометр; 6 – реактор высокого давления с поршнем; 7 – поршень; 8 – термостат; 9 – соединительный клапан высокого давления; 10 – реактор высокого давления с прозрачным стеклом; 11 – термостат; 12 – светодиод; 13 – персональный компьютер; 14 – фоторезистор

Для осуществления процесса синтеза мономер и инициатор ДАК (азобисизобутиронитрил – 1 % от массы мономера) поместили в реактор. Также в реактор

загружали магнитную мешалку для равномерного смешения компонентов. После герметизации и продувки сжатым газообразным CO_2 реактор помещали в термостат. Через некоторое время, необходимое для установления в реакторе температуры ($40\text{ }^\circ\text{C}$), с помощью генератора высокого давления устанавливали требуемое давление (240 атм), для перехода CO_2 в сверхкритическое состояние. Данные параметры выбраны с учетом экспериментов, проводимых с подобными мономерами [170]. После окончания синтеза полимера нагрев кюветы отключали и медленно сбрасывали давление в системе [194].

2.3. Методы исследования коллоидно-химических свойств латексов

Гравиметрический метод определения сухого остатка латексов заключается в измерении массы латекса на аналитических весах (точность 0,0001 г) до его сушки в термощкафу и после нее. Сухой остаток представляет собой смесь полимера и примесей, которые остались после распада ПАВ и инициатора. Сухой остаток латекса рассчитывали по формуле [195]:

$$\text{С. О.} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100\%, \quad (2.2)$$

где m_1 – масса бюкса, г;

m_2 – масса бюкса с латексом, г;

m_3 – масса бюкса с латексом после сушки, г.

Метод определения дзета-потенциала основан на передвижении границы между латексом и «боковой жидкостью» под действием электрического поля (метод макроэлектрофореза) [196]. Для измерения скорости электрофореза в отверстия U-образной трубки, показанной на рисунке 2.3, с помощью пипетки заливали латекс. Затем медленно добавляли «боковую жидкость», представляющую собой воду по ГОСТ 51232-98 [197], таким образом, чтобы между латексом и водой сформировалась четкая граница раздела, и чтобы уровень воды в коленях U-образной трубки был одинаковым.

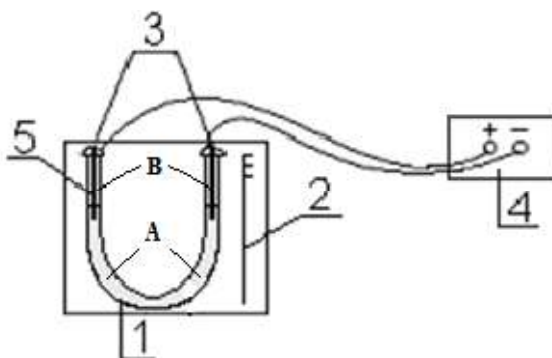


Рисунок 2.3 – Прибор для определения дзета-потенциала: 1 – U-образная трубка; 2 – измерительная шкала; 3 – электроды; 4 – источник постоянного тока; 5 – боковая жидкость

От источника постоянного тока Б5-50 ЕЮ3.233.029ТУ протягивали платиновые электроды и опускали их «боковую жидкость», фиксируя полюса в коленях U-образной трубки. Под действием электрического тока граница раздела латекс – «боковая жидкость» смещается, через 5 минут это значение смещения измеряли в обоих коленях, и по уравнению Гельмгольца-Смолуховского с соблюдением закона Генри определяли электрокинетический потенциал [196]:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta U' \cdot (300)^2 \cdot 10^3}{\varepsilon H}, \quad (2.3)$$

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

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

H – градиент потенциала, В/см;

$$H = U/l, \quad (2.4)$$

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

l – расстояние между электродами, см ($l = 15$ см).

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

$$U' = \frac{h_{cp}}{\tau \cdot 60}, \quad (2.5)$$

где τ – интервал времени, по истечении которого фиксируют перемещение границы раздела латекс – «боковая жидкость», мин (5 минут);

h_{cp} – среднее перемещение границы раздела, мм;

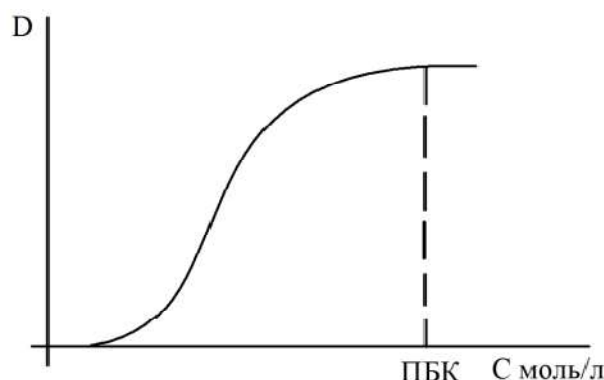
$$h_{cp} = \frac{h_1 + h_2}{2}, \quad (2.6)$$

где $h_{1,2}$ – смещение границы раздела к отрицательно и положительно заряженным электродам соответственно, мм.

После учета значения всех коэффициентов в уравнении для расчета ζ -потенциала (мВ) получаем:

$$\zeta = 12,8 \cdot h_{cp} \quad (2.7)$$

Порог быстрой коагуляции (ПБК) находили ускоренным методом. Для этого в латекс вводили электролит, и измеряли оптическую плотность D в дисперсной системе в зависимости от концентрации C этого электролита [198]. Раствор $BaCl_2$ выступал в качестве электролитов. Исходный объем 1 % латекса – 0,4 мл, его перемешивали с электролитом разной концентрации и через минуту на установке ЮНИКО 1201 (производитель UNITED PRODUCTS & INSTRUMENTS, США), показанной на рисунке 2.4.б, находили D при чувствительности 2 и длине волны 490 нм. Кривая зависимости концентрации электролита от оптической плотности раствора представлена на рисунке 2.4.а. Момент, при котором оптическая плотность смеси дисперсной системы и электролита стала постоянной, находили по графику $D = f(C)$, является ПБК латекса.



а



б

Рисунок 2.4 – Зависимость оптической плотности от концентрации электролита (а) и Спектрофотометр ЮНИКО 1201 (б)

Метод оптического светорассеивания (ОСР) для определения размера латексных частиц основан на рассеивании света при его прохождении через дисперсную систему. Для характеристики этого процесса вводятся два безразмерных параметра – A и Z [195]. Интенсивность светорассеяния определяли на установке ЮНИКО 1201, показанной на рисунке 2.4.б.

Для исследования размеров частиц отбирали несколько образцов латекса, незначительно отличающиеся концентрациями. Концентрации этих разбавленных образцов были в 100-1000 раз меньше, чем концентрация исходного латекса. С помощью светофильтров и переменной щелевой диафрагмы установки ЮНИКО 1201 определяли оптическую плотность D , используя принцип уравнивания интенсивностей двух световых пучков. После этого строили зависимость между логарифмами оптической плотности и длины волны λ и по данному графика находили значение параметра A , как тангенс угла наклона полученных прямых. Далее по таблице 2.2 находили соответствующее значение параметра Z , а радиус частиц определяли по формуле [195]:

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

где r – радиус частиц латекса, нм;

$\lambda_{\text{ср}}$ – среднее значение длин волн света для светофильтров, используемых при измерении оптической плотности, нм (554 нм).

Таблица 2.2 – Зависимость Z от значений тангенсов углов наклона прямых [195]

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

Метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) использовали для определения формы и размера латексных частиц. Он основан на взаимодействии поверхности образца и иглы кантилевера, выступающей в качестве зонда. Кантилевер входит в состав конструкции атомно-силового микроскопа, который показан на рисунке 2.5.

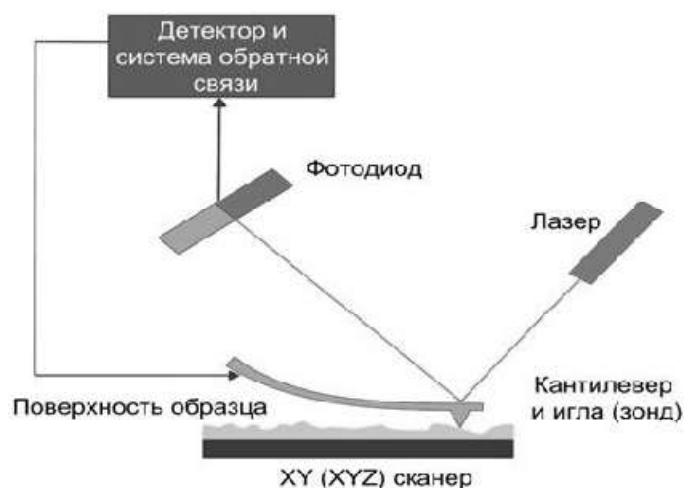


Рисунок 2.5 – Принцип работы атомно-силового микроскопа

В исследовании использовали микроскоп NTEGRA и кантилевер NSG10 производства фирмы NT-MDT, Россия. В качестве подложки выступала слюда, так как она имеет шероховатостью порядка 4-5 нм, и поэтому является атомарно-гладким материалом, подходящим для исследования. Двигаясь по поверхности исследуемого образца, игла, радиус кончика которой 10 нм, смещалась, что вызывало изгиб механического кантилевера. Этот изгиб считывался с помощью позиционно-чувствительного фотоприемника, в который поступал отраженный от кантилевера луч лазера. Компьютер, анализируя сигнал, полученный с фотоприемника, рисовал рельеф исследуемой поверхности [199, 200]. Зондовый датчик CSG01, используемый при измерении, имеет размеры $3,4 \times 1,6 \times 0,3$ мм и жесткость 0,03 Н/м.

Ранее проведенные исследования [59] показали, что концентрация латекса 0,01 % позволяла наблюдать частицы латекса, при большей концентрации на поверхности подложки формировалась сплошная пленка, из которой невозможно дефрагментировать частицы латекса. Затем пленки высушивали около трех дней и обрабатывали полученные изображения рельефа с помощью модуля IMAGE ANALYSIS (IA), используя функцию Statistic – Roughness analysis [200].

Метод отрыва платинового кольца от поверхности жидкости использовали для определения поверхностного натяжения жидкости [195]. Измерения осуществляли на тензиометре Дю Нуи, показанном на рисунке 2.6. Металлическую нить закрепляли на устройстве в горизонтальном положении, к ее концу подвели коромысло с крюком, а на этот крюк подвешивали платиновое кольцо. В стакан наливали тестовую жидкость, например, воду или этиленгликоль, с известным поверхностным натяжением (для воды – 72,2 мН/м, этиленгликоля – 48,3 мН/м). С помощью поворотного винта поднимали стол таким образом, чтобы кольцо коснулось поверхности тестовой жидкости. Отрывающее усилие оценивали на отсчетном лимбе, который соединен с нитью, и перед началом эксперимента его привели в нулевое положение.

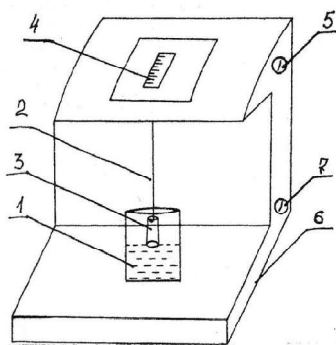


Рисунок 2.6 – Устройство тензиометра Дю Нуи: 1 – стакан; 2 – коромысло с крюком; 3 – кольцо; 4 – отсчетный лимб; 5 – ручной винт; 6 – подвижной стол; 7 – винт для подъема стола

При медленном вращении ручного винта создавали усилие, которое при достижении определенного значения заставило кольцо оторваться от жидкости. Это усилие при пересчете с учетом постоянной прибора K , найденной по формуле 2.9, равно поверхностному натяжению исследуемой жидкости. Эксперимент повторяли 5 раз и определяли среднее арифметическое полученных результатов $F_{\text{ср}}$.

$$K = \frac{\sigma_{\text{ЭГ}}}{F_{\text{ЭГ}}}, \quad (2.9)$$

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

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

Аналогично постоянная прибора может быть найдена с использованием воды в качестве тестовой жидкости вместо этиленгликоля. Для исследуемой жидкости поверхностное натяжение σ рассчитывали по формуле:

$$\sigma = K \cdot F_{\text{ср}}, \quad (2.10)$$

Для определения энергии взаимодействия частиц латекса и волокна вводили следующие допущения: частицы латекса рассматривали как сферы с одинаковым радиусом r , а поверхность волокон принимали за плоскую поверхность. Общая энергия взаимодействия рассчитывали как сумму энергий межмолекулярного притяжения частиц латекса к волокну V_m и их электростатического отталкивания V_e [202]:

$$V(h) = V_m + V_e, \quad (2.11)$$

Энергию межмолекулярного притяжения находили не только между частицами латекса и волокном (2.12), но и для частиц латекса между собой (2.13):

$$V_m = -\frac{A \times r}{6h}, \quad (2.12)$$

$$V_m = -\frac{A_1 \times r}{12h}, \quad (2.13)$$

где h – наименьшее расстояние между исследуемыми поверхностями, нм;

A – сложная константа Гамакера, находили по формуле [196, 203]:

$$A = \sqrt{A_1 \times A_2}, \quad (2.14)$$

где A_1 – константа Гамакера для частиц латекса, вычисляли по формуле:

$$A_1 = 2,83 \times 10^{-15} \frac{\zeta^2}{z \sqrt{C_{\text{кр}}}}, \quad (2.15)$$

где ζ – дзета-потенциал латекса;

z – значение валентности электролита, который применяли при нахождении порога быстрой коагуляции (ПБК);

$C_{\text{кр}}$ – ПБК, ммоль/л;

A_2 – константа Гамакера для волокна, для вискозных волокон $A_2 = 4,5 \times 10^{-20}$ Дж [13].

Энергию электростатического отталкивания также находили не только между частицами латекса и волокном (2.16), но и для частиц латекса между собой (2.17):

$$Ve = 9 \times 10^{-17} \times r \times \zeta \times \zeta_b \times e^{-\chi \times h}, \quad (2.16)$$

$$Ve = 9 \times 10^{-17} \times r \times \zeta^2 \times e^{-\chi \times h}, \quad (2.17)$$

где ζ_b – значение дзета-потенциала для волокна, для вискозных волокон $\zeta_b = -19$ мВ [13];

χ – параметр Дебая, который определяли по формуле:

$$\chi = \chi_1 + \chi_2, \quad (2.18)$$

где χ_1 – параметр электролита, смешанного с латексом, находили по формуле:

$$\chi_1 = 3,27 \times z_1 \sqrt{C}, \quad (2.19)$$

где z_1 – значение валентности электролита, смешанного с латексом;

C – концентрация электролита в смеси с латексом, моль/л.

Значение параметра одновалентного электролита χ_2 определяли по формуле:

$$\chi_2 = 3,27 \times z_2 \sqrt{C_{эл}}, \quad (2.20)$$

где z_2 – значение электропроводности одновалентного электролита;

C – концентрация одновалентного электролита, моль/л.

Общее выражение для нахождения энергии взаимодействия частиц латекса и волокна получили в следующем виде:

$$V(h) = -r \left[\frac{A}{6h} - 9 \times 10^{-17} \times \zeta \times \zeta_b \times e^{-\chi \times h} \right] \quad (2.21)$$

2.4. Методы модифицирования волокнистых материалов и исследования их свойств

Метод модифицирования волокнистых материалов латексом фторсодержащего полимера состоял из нескольких этапов. Сначала с ткани удаляли шлихту и замасливатель, путем двукратной промывки дистиллированной водой

при температуре около 100 °С с последующей сушкой. Затем получали дисперсии фторсодержащего полимера определенной концентрацией либо композиции с огнезащитными или антимикробными добавками и пропитывали ими материалы в течение 1-2 минут, после чего проводили отжим до 100 %, сушку в термошкафу при температуре 100 °С в течение 10-15 минут, и термофиксацию при температуре 150 °С в течение 5-8 минут [204].

Технология **обработки антипиренами Aflammit KWB и Flamatic DM-3088** также основана на пропитке ими волокнистых материалов в водном растворе, отличия заключаются в температуре и времени обработки [101]. Для модифицирования ткани Flamatic DM-3088 проводили следующие операции: пропитка – отжим – сушка (120-140 °С в течение 1 минуты) – термофиксация (185-205 °С в течение 1 минуты) – промывка водой. Для модифицирования ткани Aflammit KWB – пропитка – отжим (70-100 %) – сушка (100-130 °С до влажности 8 %) – термофиксация (150-170 °С в течение 2-5 минуты) – промывка водой.

При нанесении **антиадгезионных покрытий на волокнистые материалы в среде СК СО₂** использовали установку, представленную на рисунке 2.2 [194]. Перед модифицированием определяли при каких параметрах температуры и давления в реакторе фторполимерная композиция под действием СК СО₂ начнет растворяться. Для этого в реактор высокого давления с прозрачным стеклом закладывали полимер в количестве 0,5 % от массы СО₂ (18 мг), который также закачивали в реактор. Затем реактор нагревали до 35 °С и нагнетали давление до 600 атмосфер, необходимое для перехода СО₂ в сверхкритическое состояние при данной температуре. При таких параметрах реактор выдерживали в течение 40-50 минут для достижения термодинамического равновесия. После чего начинали понижать давление в реакторе со скоростью 0,5 атм/с и наблюдали через стекло реактора за процессом растворения. Момент потери прозрачности системы вследствие фазового расслоения и формирования жидкой фазы фиксировали на фазовой диаграм-

ме, затем процесс повторяли при температурах 45, 55, 65, 75 °С и также отмечали полученные значения на фазовой диаграмме [205].

На ткань наносили фторполимер или его композицию в количестве 2 % от массы ткани, материал помещали в цилиндрический реактор (высота – 17 см, диаметр – 4 см). Затем в реактор подавали CO₂, нагнетали давление до 300 атмосфер и поддерживали температуру выше, чем на фазовой диаграмме. По истечении трех часов температуру и давление медленно со скоростью около 5 атмосфер в минуту возвращали к нормальным условиям. При этих условиях происходило осаждение фторполимера на ткань и формирование антиадгезионного покрытия [206].

Для оценки **водоотталкивающих свойств по капельному методу** на текстильный материал наносили нескольких капель тестовых жидкостей, представляющих собой смесь изопропилового спирта с водой при различном соотношении.

Таблица 2.3 – Соотношение воды и изопропилового спирта в составе тестовой жидкости для определения водоотталкивания

Концентрация изопропилового спирта, %	Концентрация воды, %	Водоотталкивание (Bo), баллы
2,0	98,0	1
5,0	95,0	2
10,0	90,0	3
20,0	80,0	4
30,0	70,0	5
50,0	50,0	6
100,0	0,0	7

Если по истечении 2 минут ткань не смачивается каплями, то ей по таблице 2.3 присваивали определенный балл в соответствии с концентрацией изопропилового спирта в воде [207].

Для оценки **маслоотталкивающих свойств по капельному методу** на текстильный материал наносили 5 капель тестовых жидкостей, представляющих собой смесь вазелинового масла с гептаном различной концентрации. Если по истечении 3 минут ткань не смачивалась каплями, то ей по таблице 2.4 в зависимости от концентрации n гептана в смеси присваивали определенное значение маслоотталкивающих свойств, выраженное в условных единицах в соответствии с формулой (2.22) [208]:

$$M_y = 50 + n, \quad (2.22)$$

Таблица 2.4 – Соотношение гептана и вазелинового масла в составе тестовой жидкости для определения маслоотталкивания

Концентрация гептана, %	Концентрация вазелинового масла, %	Маслоотталкивание (M_y), усл. ед.
0,0	100,0	50
10,0	90,0	60
20,0	80,0	70
30,0	70,0	80
40,0	60,0	90
50,0	50,0	100
60,0	40,0	110
70,0	30,0	120
80,0	20,0	130
90,0	10,0	140
100,0	0,0	150

Для оценки **маслоотталкивающих свойств** по ГОСТ 11209-2014 на текстильный материал наносили несколько капель неполярных органических жидкостей с разным поверхностным натяжением [209]. Если ткань не смачивалась каплями в течение 30 с, то ей в соответствие с таблицей 2.5 присваивали определенный балл, соответствующий уровню маслоотталкивания.

Таблица 2.5 – Неполярные органические жидкости для определения маслоотталкивания

Состав	Маслоотталкивание (Мо), баллы
белое неорганическое масло	1
белое неорганическое масло и n-гексадекан в пропорции 65/35	2
n-гексадекан	3
n-тетрадекан	4
n-додекан	5
n-декан	6
n-октан	7
n-гептан	8

Для определения краевого угла смачивания использовали метод «сидячей» капли [204]. Образцы ткани располагали на ровной гладкой поверхности, слегка натягивая ее по краям. Перед тканью фиксировали фото-, видеокамеру таким образом, чтобы ткань и главная оптическая ось фото-, видеокамеры лежали в одной плоскости. Микрошприцом наносили капли тестовой жидкости объемом 0,5 мкл на волокнистый материал и фотографировали полученные изображения. В программном комплексе AutoCad строили касательные в точке контакта смачивающей жидкости с поверхностью ткани и находили краевые углы смачивания θ , как показано на рисунке 2.7 [210]. Испытания проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении, количество опытов для каждого образца – не менее 10.

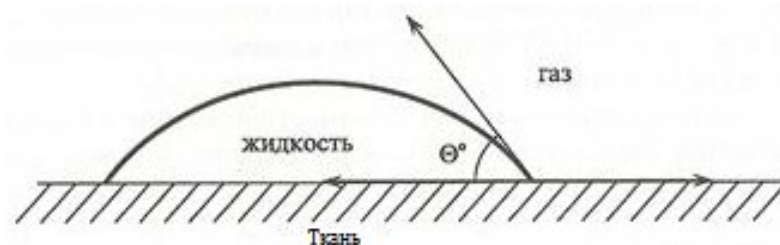
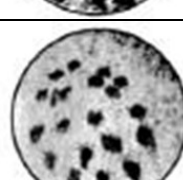


Рисунок 2.7 – Построение краевого угла смачивания

Определение стойкости к поверхностному смачиванию (метод испытания разбрызгиванием) выполняли согласно ГОСТ Р ИСО 4920-2014 (AATCC Test

Method 22-2005) [211]. Общая схема установки представлена на рисунке 2.8. Дистиллированную воду объемом 250 мл заливали в воронку, образец ткани диаметром более 180 мм закрепляли в хомуте, расположенном под углом 45° к оси воронки. Через разбрызгивающее сопло капли воды падали на образец. После того, как вся вода истекала из воронки, ткань с хомутом открепляли от установки и ударяли несколько раз по любому неподвижному закреплённому массивному предмету. Затем на свету сравнивали смоченную лицевую поверхность образца с эталонами и присваивали баллы по таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Эталонные для сравнения смачиваемости образцов по методу дождевого разбрызгивания

Вид лицевой поверхности образца	Оценка разбрызгивания по ГОСТ Р ИСО 4920-2014 (AATCC Test Method 22-2005), усл. ед.	Характеристика лицевой поверхности образца
	ИСО 0 (AATCC 0)	Смачивание всей поверхности
	ИСО 1 (AATCC 50)	Смачивание всей поверхности за пределами попадания капель воды
	ИСО 2 (AATCC 70)	Частичное смачивание поверхности за пределами попадания капель воды
	ИСО 3 (AATCC 80)	Смачивание поверхности только в местах падения капель воды
	ИСО 4 (AATCC 90)	Незначительное смачивание каплями воды
	ИСО 5 (AATCC 100)	Отсутствие смачивания каплями воды

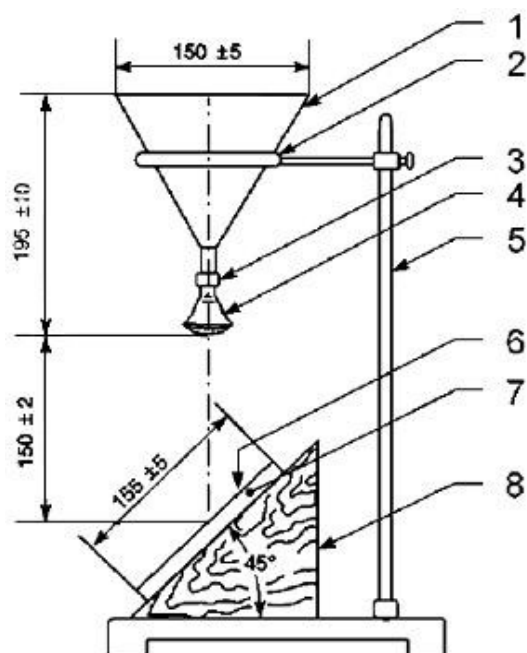


Рисунок 2.8 – Конструкция установки для испытания по методу разбрызгивания:
1 – воронка; 2 – удерживающее кольцо; 3 – резиновое кольцо; 4 – разбрызгивающее сопло; 5 – штатив; 6 – образец; 7 – хомут; 8 – опора

Кислородный индекс текстильного материала определяли по ГОСТ 12.1.44-089 при температуре 23 ± 2 °C на установке, принципиальная схема которой показана на рисунке 2.9 [212]. Сущность метода заключается в определении наименьшей концентрации кислорода в смеси его с азотом, при которой образец, закрепленный вертикально, начинает поддерживать горение при его поджоге горелкой сверху. Первоначально проверяли горение образца ткани на воздухе: если образец горел, то эксперимент начинали при содержании кислорода в смеси 18 %, если же не горел – 25 %. Образец ткани закрепляли вертикально на установке, которую предварительно продували 30 с газовой смесью. После этого его поджигали и засекали время до окончания горения. Горение происходило при постоянной концентрации кислорода. При нахождении наименьшей концентрации кислорода, при которой образец горел в течение 3 минут, или при горении менее 3 минут сгорала половина образца, испытания прекращали. Если длительность горения превышала 3 минуты или сгорало более половины образца, то уменьшали содержание кислорода. И наоборот, если длительность горения не превышала 3 минуты

или сгорало менее половины образца, то увеличивали содержание кислорода. Испытания повторяли еще на 4 образцах и рассчитывали кислородный индекс [212].

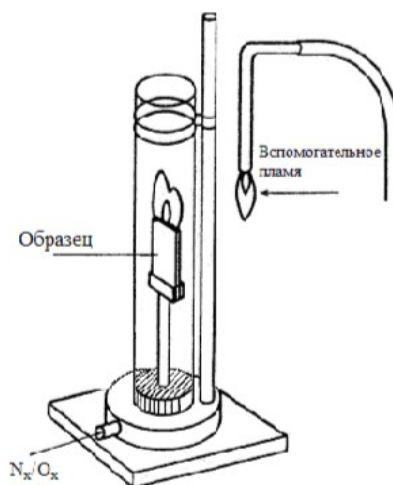


Рисунок 2.9 – Схематическая изображение установки для нахождения КИ

Для определения **остаточного горения** брали 5 образцов ткани 50x200 мм согласно ГОСТ 11209-2014 [209]. Эксперимент проводили с работающей вытяжкой. Верхний край образца фиксировали, и снизу подносили горелку таким образом, чтобы 20 мм образца находились в пламени в течение 30 с. После чего гасили пламя горелки и засекали время остаточного горения и тления ткани. По их величине оценивали огнестойкость ткани.

Для определения **коксового остатка (КО)** образец предварительно взвешивали, а затем нагревали до 400 °С и выдерживали в течение 0,5 часа [204]. После чего образец повторно взвешивали и вычисляли КО по формуле:

$$КО = \frac{m_1}{m_2} \times 100\%, \quad (2.23)$$

где m_1 – масса образца после нагрева;

m_2 – масса образца до нагрева.

Термогравиметрический анализ (ТГА) волокнистых материалов проводили согласно ГОСТ 29127-91 [213]. Метод основан на выявлении зависимости изменения массы ткани от температуры, при ее повышении в материале происходят

термические превращения, фиксируемые на термограмме. Образец ткани, предварительно выдержанный в течение 3 часов при температуре 23 ± 2 °C и относительной влажности 50 ± 5 %, помещали в установку SDTQ50 (Thermo, США) для проведения испытаний, определяли исходную массу, после чего образец нагревали с постоянной скоростью. Испытания продолжали до прекращения потери массы или достижения максимальной температуры установки. На протяжении всего процесса испытаний программа строит термограмму. Данные термогравиметрического анализа (привес массы образца, ее потеря, остаток и температуры разложения) откладываются на графике по оси ординат, а температура – по оси абсцисс.

Для оценки **антимикробной защиты** использовали метод двух слоев [214, 215]. Первый слой представляет собой расплавленный чистый жидкий мясопептонный агар (МПА). Второй слой готовили из суспензии клеток тест-культуры *Bacillus subtilis* (сенная палочка). Питательную среду охладили до 45-50 °C, но при этом она осталась жидкой. Горлышко колбы с горячей питательной средой обжигали в пламени горелки. На дно чашки Петри вылили определенное количество среды, высота среды – 1-2 мм. Оставили чашку Петри на столе до застывания среды, после чего в нее добавили физраствор. Прокаленным и остывшим шпателем «соскребли» культуру. Затем перенесли культуру в питательную среду и перемешали. Повторяя все действия, налили уже зараженную среду вторым слоем в чашку Петри, общая высота среды – 3-5 мм. После на чашки Петри выложили образцы ткани. Все действия проводили в стерильной камере с работающим вытяжным шкафом.

Также выделили одну чашку Петри с чистой средой – контроль среды, и с зараженной средой – это контроль культуры. Оценку бактерицидного воздействия проводили после инкубации чашек Петри с посевным материалом и разложенными образцами в термостате при температуре 37 °C на протяжении суток. По истечении отведенного времени чашки вынимали и измеряли зоны подавления роста микроорганизмов вокруг образца. Измерение проводили от края образца перпен-

дикулярно к краю зоны подавления в мм канцелярской линейкой со стороны доннышка чашки Петри.

Критическую поверхностную энергию волокнистых материалов находили по **методу Зисмана**, предполагая, что поверхностное натяжение капель тестовых жидкостей на ткани прямо пропорционально свободной энергии самой ткани [216]. Косинусы краевых углов смачивания ($\cos \theta$) различных тестовых жидкостей, полученные методом «сидячей» капли, откладывали на графике в соответствии с поверхностным натяжением этих жидкостей. Через полученные точки на графике экстраполировали прямую, используя метод наименьших квадратов, до пересечения с линией $\cos \theta = 1$. Значение поверхностной энергии в точке пересечения и является для данного материала критическим.

Поверхностная энергия также оценивали по **методу Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле**. Суть этого метода заключается в разделении поверхностной энергии жидкости и твердого тела на полярные и дисперсионные компоненты. Полярный компонент характеризует водородные связи, а также сильные взаимодействия, дисперсионный компонент отвечает за Ван-дер-Ваальсовы и лондоновские силы и другие силы межмолекулярного взаимодействия [217]. По этому методу на ткань методом «сидячей» капли наносили тестовые жидкости, в качестве которых выступали глицерин, вода, этиленгликоль, диметилсульфоксид. Поверхностное натяжение тестовых жидкостей представлено в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Поверхностное натяжение тестовых жидкостей [218]

Жидкость	Дисперсионный компонент СЭП, мДж/м ²	Полярный компонент СЭП, мДж/м ²	СЭП, мДж/м ²
Глицерин	34	30	64
Вода	22	50,2	72,2
Этиленгликоль	29,3	19	48,3
ДМСО	36	8	44

Для нахождения свободной энергии поверхности образцов ткани и ее компонентов решали уравнение с использованием двух тестовых жидкостей [217]:

$$\frac{\sigma_L(1+\cos\theta)}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = \frac{\sqrt{\sigma_S^P} \cdot \sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}} + \sqrt{\sigma_S^D}, \quad (2.24)$$

где σ_L - поверхностная энергия тестовой жидкости, мДж/м²;

σ_L^P и σ_L^D – полярный и дисперсионный компоненты поверхностной энергии тестовой жидкости соответственно,

σ_S^P и σ_S^D – полярный и дисперсионный компоненты поверхностной энергии волокнистого материала соответственно

Для учета большего числа тестовых жидкостей строился **график Оунса-Уэндта**, примерный вид которого показан на рисунке 2.10.

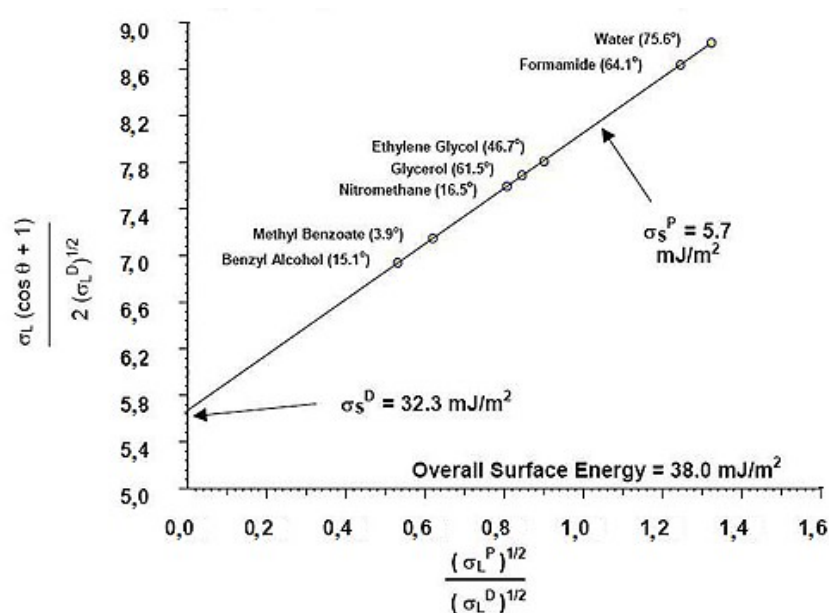


Рисунок 2.10 – График Оунса-Уэндта для полиметилметакрилата

Дисперсионный компонент поверхностной энергии ткани находили как квадрат значения, полученного пересечением прямой, аппроксимирующей все точки графика с осью ординат. Полярный компонент вычисляли как квадрат тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс.

Устойчивость модифицированных волокнистых материалов **к стирке** оценивали по ГОСТ Р ИСО 6330-2014 [221]. Стирку в течение 20 минут проводили в стиральной машине с использованием эталонного моющего средства при температуре 40 °С, отжим 600 об./мин. в течение 20 минут. Концентрация моющего средства – 4 г/л. После чего материал полоскали 5 минут, высушивали, гладили и проверяли изменение свойств.

Для определения **линейной плотности** нити ее предварительно выдерживали при комнатной температуре в течение 2 часов [219]. Затем измеряли длину нити и определяли ее массу путем их взвешивания на весах. Отношение массы (г) нити к ее длине (км) является линейной плотностью, мерой измерения которой является текс. Число параллельных измерений не менее 5.

Для определения **прочности нити на разрыв** использовали установку РМ-3-1, показанную на рисунке 2.11, с максимальной разрывной нагрузкой около 3 МН. Испытания проводили согласно ГОСТ 6611.2-73 [220].

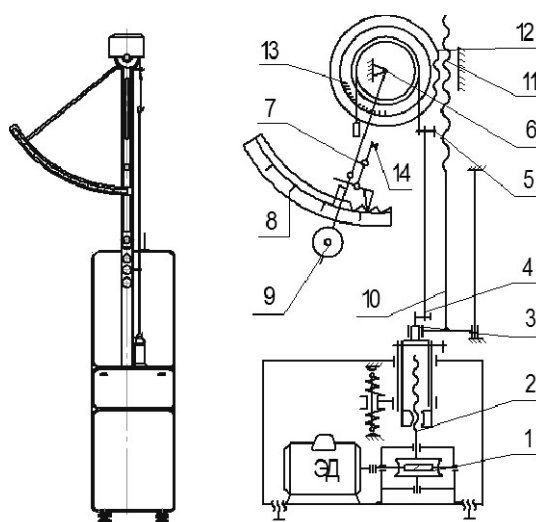


Рисунок 2.11 – Устройство установки РМ-3-1: 1 – червячная передача; 2 – винт; 3 – нижний захват; 4 – нить; 5 – верхний захват; 6 – вращающийся барабан; 7 – маятник; 8 – шкала с диапазоном разрывной силы; 9 – груз; 10 – механизм тяги; 11 – зубчатая рейка; 12 – зубчатое колесо; 13 – шкала удлинений

Нить помещали между нижними и верхним зажимами, после чего верхний зажим ослабляли и включали механизм тяги, который двигал нижний захват горизонтально вниз. Усилие, при котором происходил обрыв нити, равнялось ее разрывной прочности. После обрыва установку возвращали в исходное положение, и повторяли эксперимент с другим образцом той же нити. Число параллельных измерений – не менее 5.

2.5. Математическая обработка результатов эксперимента

Для проведения исследования, в том числе построения графиков, использовали аппроксимацию: интерполяцию, экстраполяцию и метод наименьших квадратов. Под аппроксимацией в текущей работе понимается подход, с помощью которого для набора дискретных значений подбирали такую функцию, значения которой равнялись исходным дискретным с заданной степенью точности. Если интервал такой функции лежал в пределах дискретных значений, то подход назывался интерполяцией, а если вне – экстраполяцией. При методе наименьших квадратов находили такую функцию, у которой разность квадратов аппроксимированных значений найденной функции и дискретных значений, полученных в результате эксперимента, являлась минимальной [222].

Полученные в результате экспериментов значения подвергали анализу с использованием основных положений **метода планирования эксперимента** [223].

Дисперсию случайной величины D вычисляли по формуле:

$$D = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}, \quad (2.25)$$

где n – количество экспериментов;

x – значение, полученное в эксперименте;

$\bar{x}$ – среднее арифметическое значений, полученных в эксперименте;

Среднеквадратичное отклонение выборки S находили по формуле:

$$S = \sqrt{\frac{D}{n-1}}, \quad (2.26)$$

В зависимости от степени свободы и доверительной вероятности ($P = 0,95$) находили коэффициент Стьюдента t_s , после чего вычисляли абсолютную $\xi_{\text{АБС}}$ и относительную $\xi_{\text{ОТН}}$ погрешности эксперимента по формулам:

$$\xi_{\text{АБС}} = S \cdot t_s, \quad (2.27)$$

$$\xi_{\text{ОТН}} = \frac{\xi_{\text{АБС}}}{\bar{x}} \times 100\%, \quad (2.28)$$

По этому методу находили погрешность всех значений, полученных в экспериментах. Примеры результатов, полученных математической обработкой данных, приведены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Математическая обработка результатов некоторых экспериментов

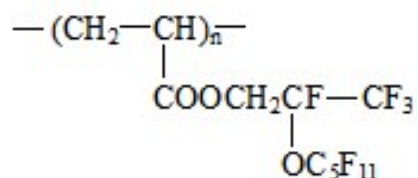
Наименование	n	$\bar{x}$	D	S	t_s	$\xi_{\text{АБС}}$	$\xi_{\text{ОТН}}, \%$
КУС водой вязкой ткани, модифицированной полиПФП, полученным миниэмульсионной полимеризацией, в среде СК CO_2 , градусы	24	120,5	15,91	0,81	2,07	1,68	1,39
Относительная прочность исходной хлопколавсановой нити, сН/Текс	10	19,34	0,003	0,02	2,26	0,05	0,27

ГЛАВА 3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как указано в литературном обзоре, снижение смачиваемости волокнистых материалов различными жидкостями (водой, маслом и т.д.) может быть достигнуто за счет применения гидро-, олеофобизаторов – препаратов, обладающих низким поверхностным натяжением, к ним относятся кремнийорганические и фторорганические соединения. При модифицировании на поверхности волокнистых материалов образуется защитное покрытие, которое снижает адгезию ткани к различным веществам и снижает ее смачиваемость. Фторполимеры, в отличие от силиконов, могут при обработке ими волокнистых материалов придавать им кроме водоотталкивающих еще и маслоотталкивающие свойства.

Среди фторполимеров с технологичной точки зрения наиболее подходящими являются латексы – водные дисперсии полифторалкилакрилатов. Эффективность защитного покрытия зависит от строения полифторалкилакрилата – длины и природы перфторалкильного радикала, также важную роль играют коллоидно-химические свойства латекса [3, 10, 57]. Современные требования к препаратам для антиадгезионной обработки волокнистых материалов заключаются в использовании препаратов с меньшей длиной фторалкильного радикала C6, так как по данным комиссии Европейского Союза препараты с C8 оказывают губительное действие на здоровье людей и окружающую среду [31].

Разработанный российскими учеными препарат ЛФМ-3 (поли-1,1-дигидроперфторгептилакрилат) полностью соответствует всем указанным ранее требованиям, однако сложность его производства, трудоемкость, низкая конверсия, а значит, и высокая стоимость снижают вероятность его серийного производства [49, 50]. Альтернативой ЛФМ-3 может служить более доступный латекс ЛФМ-Н-У на основе поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата (полиПФП), содержащий частицы нанометрового диапазона [56-58]:



Данный полимер имеет перфторалкильный радикал C6, что удовлетворяет требованиям по экологической безопасности. Обработанные латексом ЛФМ-Н-У текстильные материалы обладают высоким уровнем масло-, водоотталкивающих свойств [57].

Для устойчивости волокнистых материалов к воздействию огня необходимо изменить направление реакции пиролиза, предшествующей горению полимера, в сторону образования меньшего количества летучих органических соединений и увеличения выхода карбонизованного продукта. Этого можно добиться с помощью пропитки материала антипиренами. В качестве замедлителей горения наиболее распространены фосфорсодержащие соединения, такие как полифосфат аммония, антипирен Т-2 (известный под торговой маркой Нофлан) [127-131]. Кроме того, разрабатываются новые перспективные антипирены, такие как Aflammit KWB и Flamatic DM-3088 [102].

Антипирены по своей природе являются электролитами, которые вызывают коагуляцию латексных систем. Поэтому большое значение имеет определение пределов смешивания водных дисперсий латекса с антипиренами, а также нахождения такой их концентрации, при которой волокнистому материалу будет сообщаться максимальный уровень масло-, водоотталкивающих и огнезащитных свойств.

Для придания тканям антимикробных свойств в состав композиций вводят производные гуанидина, которые характеризуются значительной селективной и биологической активностью, благодаря чему применяются в качестве бактерицидных, бактериостатических и фунгицидных средств.

Все указанные препараты могут составить основу композиции для модифицирования волокнистых материалов с целью формирования на их поверхности

многофункционального покрытия, обладающего антиадгезионными, огнезащитными и биоцидными свойствами.

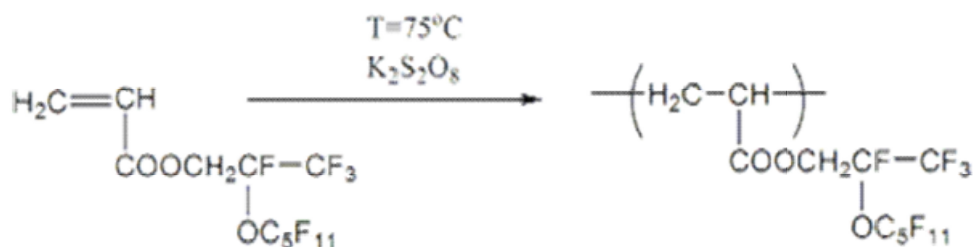
3.1. Получение новых дисперсий поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата в присутствии фторированного ПАВ

Разработанный ранее [59] способ получения нанодисперсии фторполимера, основанный на использовании метода миниэмульсионной полимеризации с использованием ультразвука, позволил получить высокоэффективный гидро-, олеофобный препарат – латекс ЛФМ-Н-У. Благодаря снижению размера частиц достигается более рациональное использование дорогостоящего фторсодержащего препарата за счет снижения расхода полимера-модификатора на 40 % и температуры термофиксации – на 25 °С.

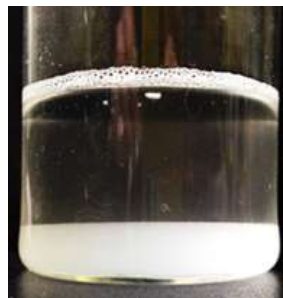
Способ получения латекса оказывает большое влияние на его коллоидно-химические свойства, а, следовательно, и на эффективность его применения. Использование близкого по химической природе к мономеру 2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата фторированного ПАВ – калий перфтор(4-метил-3,6-диоксаоктан)сульфоната (2-8 % от массы мономера) вместо использованного в работе [59] ПАВ С-10 может значительно улучшить коллоидно-химические свойства синтезированного латекса.

Синтез проводили по методу миниэмульсионной полимеризации. Инициатором служил пероксодисульфат калия $K_2S_2O_8$ в количестве 2 % от массы мономера. Ультразвуковая обработка эмульсии мономера способствует ее гомогенизации, что приводит к образованию микрокапель мономера, в которых осуществляется синтез полимера. Перед интенсивным перемешиванием, наблюдалось четкое разделение эмульсии на две фазы, после перемешивания нижняя фаза стала мутной, а после ультразвуковой обработки эмульсия становилась мутно-белой, без разделения на фазы (рисунок 3.1). Затем реакционную смесь загружали в трехгор-

лую колбу и проводили полимеризацию при повышенной температуре в токе инертного газа – азота:



Эмульсия, после смешения
всех компонентов



Эмульсия, после механи-
ческого перемешивания



Эмульсия, после ультразву-
ковой обработки



Латекс ЛФМ-НФ, после
завершения синтеза

Рисунок 3.1 – Эмульсия мономера до и после ультразвуковой обработки

Также проведены исследования с другими процентным содержанием ПАВ (2, 4, 6 %). Графическая зависимость выхода полимера от количества ПАВ и продолжительности эмульсионной полимеризации приведена на рисунке 3.2.

Из данных о кинетике эмульсионной полимеризации видно, что с повышением количества ПАВ в системе увеличивается скорость процесса и выход полимера. Использование 8 % фторсодержащего ПАВ обеспечивает 100 % выход полимера уже через 40-50 минут от начала реакции. Следует отметить, что стабиль-

ность образующихся водных дисперсий после достижения максимальных значений сухого остатка не изменяется, что говорит о высокой эмульгирующей способности фторированного ПАВ.

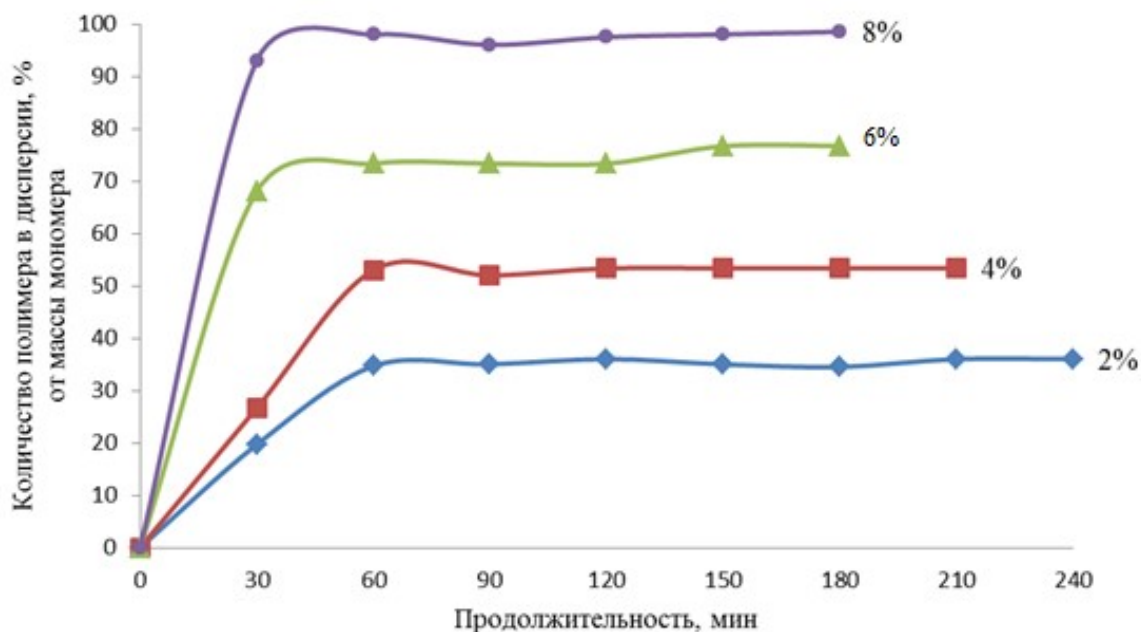


Рисунок 3.2 – Кинетика эмульсионной полимеризации 2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата при различном содержании фторПАВ

Для проведенного синтеза была рассчитана скорость реакции (таблица 3.1) и определен порядок реакции по эмульгатору.

Таблица 3.1 – Зависимость скорости полимеризации от концентрации фторПАВ

Содержание ПАВ от массы мономера, %	Скорость полимеризации ($V \cdot 10^{-5}$), моль/л·с	$\lg(V)$
8	27,77	-3,556
6	9,752	-4,011
4	7,388	-4,131
2	4,876	-4,312

Далее значение скорости полимеризации использовали для расчета порядка реакции (таблица 3.2). На основании данных рисунка 3.3 и расчета тангенса угла наклона α прямой зависимости $\lg(V)=f\lg(C)$ установлено, что порядок реакции составляет 1,9. Найденное значение порядка реакции выше по сравнению с таким же показателем, установленным в работе [59] для эмульгатора С-10 (1,541) и зна-

чительно выше (в 9 раз), чем без ультразвукового воздействия 0,2049 [57]. Анализируя эти данные видно, что более значительный вклад в повышение скорости реакции вносит ультразвук. Замена эмульгатора С-10 на фторсодержащий ПАВ увеличивает порядок реакции на 23,3 %. Полученный в указанных выше условиях латекс получил название ЛФМ-НФ.

Таблица 3.2 – Концентрации фторПАВ, использованные для синтеза

Содержание ПАВ от массы мономера, %	С (ПАВ), моль/л	lg (C)
8	0,1639	-0,785
6	0,1229	-0,91
4	0,08196	-1,086
2	0,04098	-1,386

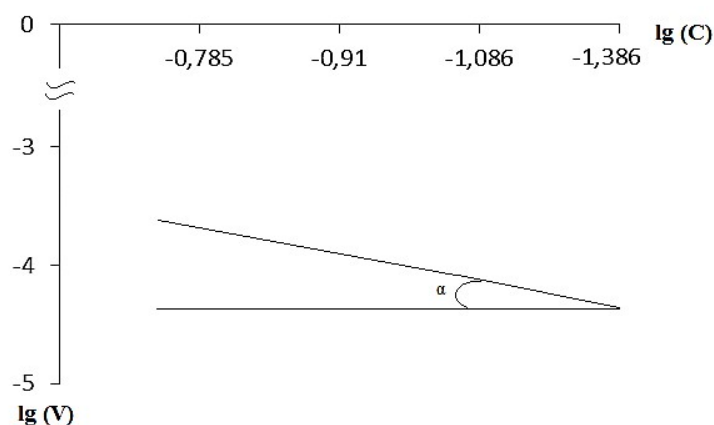


Рисунок 3.3 – Зависимость логарифма скорости полимеризации от логарифма концентрации ПАВ

Водные дисперсии латексов представляют собой коллоидные системы, свойства этих систем зависят от размера частиц, величины ζ -потенциала, поверхностного натяжения и т.д. Поэтому оценка их поведения при смешении с другими препаратами может быть дана на основании изучения коллоидно-химических свойств. Как видно из данных таблицы 3.3 синтезированные латексы состоят из наночастиц, средний радиус которых меньше 120 нм, а значение дзета-потенциала отрицательное, так как использовался анионоактивный фторПАВ, причем для латекса, полученного с ультразвуковой обработкой, он примерно в 1,5 раза больше,

что вероятно связано с малыми размерами частиц. Различие в значениях поверхностного натяжения обусловлено разными условиями получения, при этом латекс ЛФМ-НФ является более прозрачным (рисунок 3.1), чем тот же латекс ЛФМ-НФ, полученный без использования ультразвука, а также латекс ЛФМ-Н-У [59, 224].

Таблица 3.3 – Основные коллоидно-химические свойства латексов

Латекс	Средний радиус частиц, нм		ζ- потенциал, мВ	Поверхностное натяжение, мН/м
	Метод АСМ	Метод ОСР		
ЛФМ-НФ	43	54	- 46	43
ЛФМ-НФ (без УЗ)	50-120	-	- 33	50
ЛФМ-Н-У (С-10)	44	-	- 26	37

Для определения точных размеров частиц полученных латексов ЛФМ-НФ использовали метод оптического светорассеяния (ОСР) и метод атомно-силовой микроскопии (АСМ). Из данных приведенных на рисунке 3.4 видно, что латекс, полученный с использованием ультразвуковой обработки, состоит из частиц, размер которых составлял 5-100 нм. Методом атомно-силовой микроскопии (рисунок 3.5) установлено, что частицы латекса, полученного без УЗ обработки, характерны более крупные частицы с радиусом частиц от 50 до 120 нм. Размер частиц латекса ЛФМ-НФ, полученного с использованием близкого по химической природе фторПАВ, практически идентичен латексу, синтезированному с использованием ПАВ С-10 [59]. Однако у него выше значения поверхностного натяжения, что говорит о большей силе электростатического отталкивания между ионами в адсорбционном слое, вследствие чего снижается плотность их упаковки на поверхности раздела. Большее значение дзета-потенциала объясняется увеличением эффективной степени ионизации ПАВ на поверхности частицы и снижением доли противоионов, связанных с поверхностью мицелл.

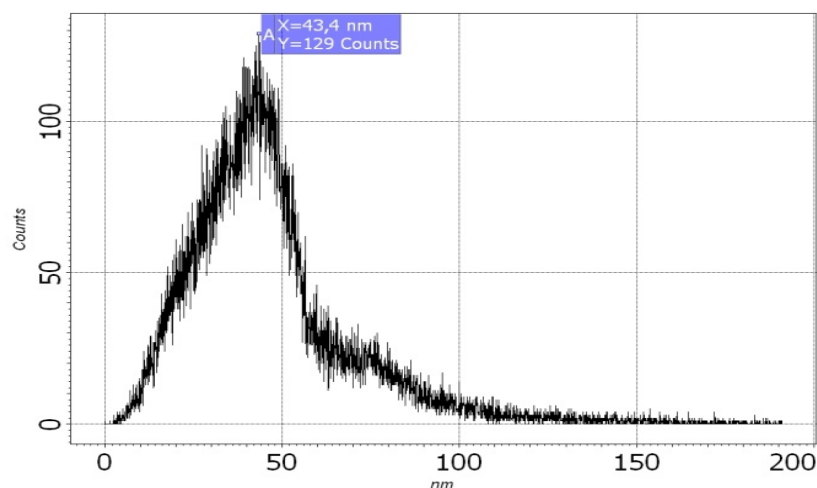


Рисунок 3.4 – Среднее распределение частиц по размерам латекса ЛФМ-НФ

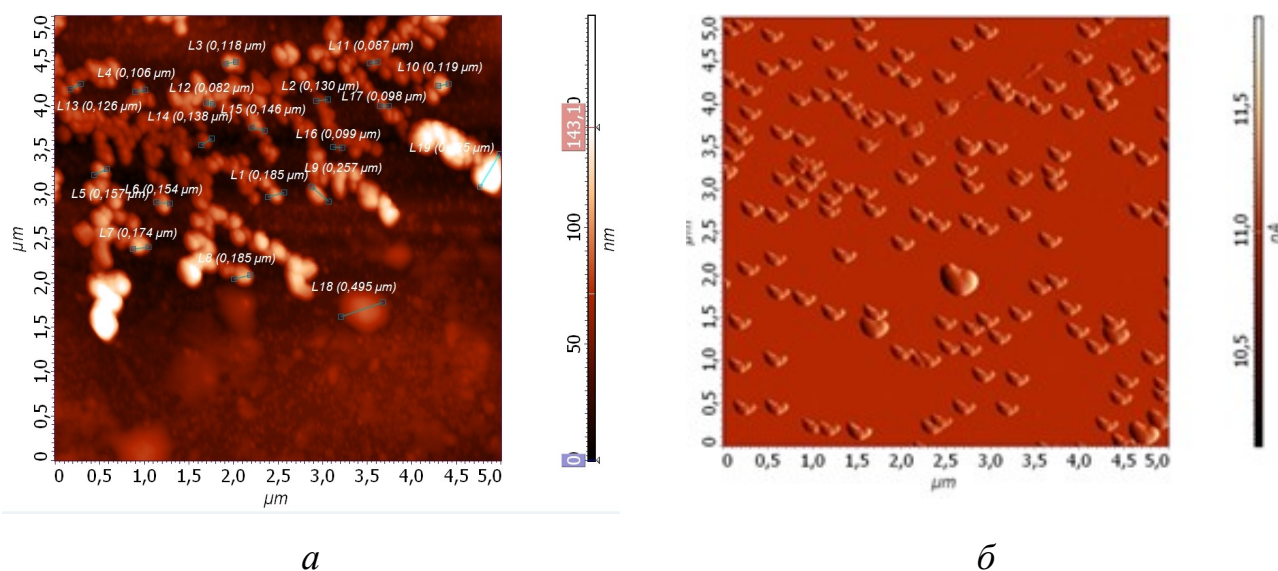


Рисунок 3.5 – Результаты определения размеров частиц латексов ЛФМ-НФ (с УЗ – *а* и без УЗ – *б*) методом атомно-силовой микроскопии

Таким образом, с использованием современных методов исследования (таблица 3.3), удалось установить истинный размер частиц латексов. Латекс ЛФМ-НФ, полученный с использованием ультразвука методом миниэмульсионной полимеризации ПФП в присутствии близкого по химической природе фторированного ПАВ, является нанодисперсной системой (размер частиц ≤ 50 нм), поэтому его эффективность ожидается более высокой. Этот латекс был использован для получения композиций с антипиренами и антимикробными добавками для придания волокнистым материалам комплекса защитных свойств.

3.2. Получение и исследование коллоидно-химических свойств композиций на основе нового фторполимерного латекса

Поскольку антипирены и антимикробные препараты являются полиэлектролитами, вызывающими коагуляцию латексных систем, то необходимо определить в каких соотношениях они могут смешиваться с латексом с образованием устойчивой однородной структуры композиции. На первом этапе определяли совместимость двойных композиций латекса и антипирена, а затем рассматривали тройную композицию, в которую добавляли биоцидный препарат.

Композиции готовили на основе латекса ЛФМ-НФ путем его разбавления дистиллированной водой до заданной концентрации (1,5 %) с последующим добавлением антипиренов, в качестве которых выступали:

- полифосфат аммония (ПФА) – неорганическая (аммонийная) соль фосфорной кислоты, содержащий в своем составе фосфор, азот;
- препарат Нофлан, основой которого антипирен Т-2 (аммонийная соль амида метилфосфоновой кислоты), в состав которого входит фосфор, азот и хлор-ион;
- антипирен Flamatic DM-3088 – высокоэффективный перманентный замедлитель горения на основе сложного эфира фосфорной кислоты.
- антипирен Aflammit KWB (Афламмит KWB) – замедлитель горения перманентного действия для целлюлозных волокон, диалкилфосфонопропиониламид-N-метил, реактивное органическое соединение фосфора.

Совместимость компонентов оценивали визуально по образованию осадка при смешении. При содержании в составе композиции ПФА, Нофлана, Flamatic DM-3088, Aflammit KWB более 10 % образуется осадок вследствие того, что антипирены являются полиэлектролитами [195]. Для придания ткани антимикробных свойств в композицию добавляли полигексаметиленгуанидин гидрохлорид в концентрации 2,5 %, рекомендованной в работе [51]. При концентрации ПГМГ-ГХ 5 % в составе композиции происходит коагуляция, вызванная теми же причинами, что и у антипиренов.

Для изучения взаимодействия фторполимерного латекса с замедлителями горения были исследованы основные коллоидно-химические свойства композиций. Как видно из таблицы 3.4 повышение в составе композиции концентрации антипирена от 3 до 9 % приводит к изменению всех показателей коллоидно-химических свойств. Повышается размер латексных частиц, особенно значительно (в 6 раз) для композиции с ПФА [225, 226]. Увеличение размера частиц показывает, что происходит их агрегация, вероятно связанная с изменением дзета-потенциала частиц. Представленные данные показывают, что с повышением концентрации антипирена происходит снижение дзета-потенциала композиции. Этот факт объясняется уменьшением эффективной степени ионизации ПАВ на поверхности частицы и возрастанием доли противоионов, связанных с поверхностью мицелл, что способствует уменьшению или полному исчезновению защитного барьера, который определяет агрегирование частиц и улучшает гетерокоагуляцию при контакте латексных частиц с поверхностью волокна.

Таблица 3.4 – Коллоидно-химические свойства двойных композиций на основе латекса ЛФМ-НФ и антипиренов

Антипирен	Концентрация, %	Радиус частиц, нм	Дзета- потенциал, мВ	Поверхностное натяжение, мН/м
-	-	54	-46	43
ПФА	3	174	-35	37
	5	164	-34	35
	9	320	-33	23
Нофлан	3	121	-64	41
	5	143	-58	40
	9	176	-51	39
Flamatic DM-3088	3	170	-41	23
	5	190	-35	22
	9	202	-17	21
Aflammit KWB	3	173	-41	24
	5	197	-35	24
	9	276	-23	23

Отмечается незначительное снижение поверхностного натяжения композиций, такое действие антипиренов вызывается главным образом противоионами –

ионами электролита, которые имеют заряд, противоположный по знаку заряду латекса. Влияние противоионов на поверхностную активность латекса можно объяснить их воздействием на электрические свойства адсорбционного слоя. Увеличение концентрации электролита подавляет диссоциацию латексных частиц как в объеме, так и в поверхностном слое. Это уменьшает силу электростатического отталкивания между ионами в адсорбционном слое, вследствие чего повышается плотность их упаковки на поверхности раздела, что приводит к снижению поверхностного натяжения.

При добавлении в состав латекса антимикробного компонента (таблица 3.5) радиус частиц композиции возрастает. Частицы тройной композиции по сравнению с двойной (латекс + замедлитель горения) имеют меньший радиус благодаря поверхностно-активным свойствам ПГМГ-ГХ. Снижение дзета-потенциала у тройной композиции с ПФА происходит из-за повышения количества коагулирующих ионов композиции при добавлении ПГМГ-ГХ.

Таблица 3.5 – Коллоидно-химические свойства композиций на основе латекса ЛФМ-НФ (1,5 %), ПГМГ-ГХ (2,5%) и антипиренов (9 %)

Состав композиции	Радиус частиц, нм	Дзета-потенциал, мВ	Поверхностное натяжение, мН/м
ЛФМ-НФ + ПГМГ-ГХ	218	-37	29
ЛФМ-НФ + ПФА + ПГМГ-ГХ	315	-17	25
ЛФМ-НФ + Aflammit KWB + ПГМГ-ГХ	216	-41	26
ЛФМ-НФ + Flamatic DM-3088 + ПГМГ-ГХ	197	-29	26

У композиций, включающих Aflammit KWB и Flamatic DM-3088, наблюдается повышение электрофоретической подвижности, что может быть вызвано частичной перезарядкой частиц композиции за счет введения поликатионного ПГМГ-ГХ.

Введение в состав композиции ПГМГ-ГХ привело также к некоторому увеличению поверхностного натяжения тройных композиций с ПФА, Aflammit KWB

и Flamatic DM-3088 за счет небольшого увеличения диссоциации ПАВ как в объеме, так и в поверхностном слое, что повысило отталкивание между ионами в адсорбционном слое и снизило их плотность упаковки на поверхности раздела.

Размер частиц композиций определяли с использованием как атомно-силового микроскопа, так и спектрофотометра. Результаты исследований представлены на рисунках 3.6-3.10 и в таблице 3.6. Сравнивая полученные значения между собой, можно сделать вывод, что размеры частиц композиций, определенные разными методами, довольно близки.

Таблица 3.6 – Средний радиус частиц композиции на основе латекса ЛФМ-НФ

Состав композиции	Средний радиус частиц, нм	
	Метод ОСР	Метод АСМ
ЛФМ-НФ	54	43,4
ЛФМ-НФ + ПФА	320	319,7
ЛФМ-НФ + Нофлан	176	170
ЛФМ-НФ + ПГМГ-ГХ	218	246,6
ЛФМ-НФ + ПФА + ПГМГ-ГХ	315	349,5

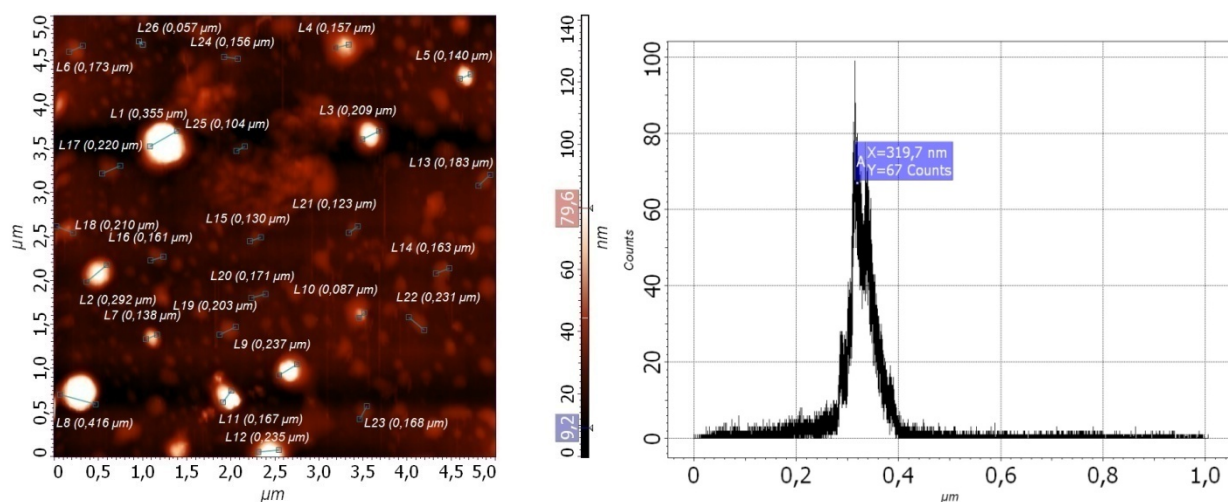


Рисунок 3.6 – АСМ изображение композиции ЛФМ-НФ (1,5 %) и ПФА (9 %) на слюде и гистограмма распределения частиц по размерам

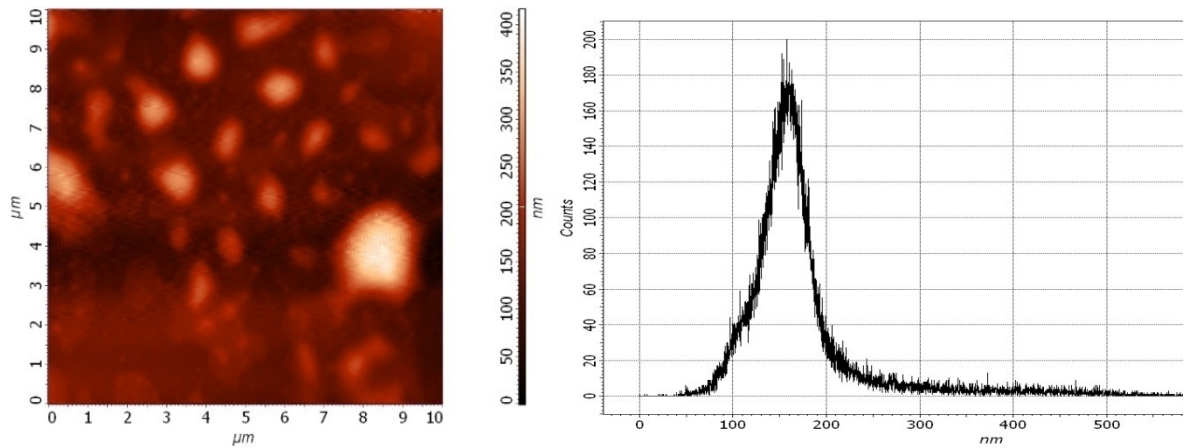


Рисунок 3.7 – АСМ изображение композиции ЛФМ-НФ (1,5 %) и Нофлан (9 %) на слюде и гистограмма распределения частиц по размерам

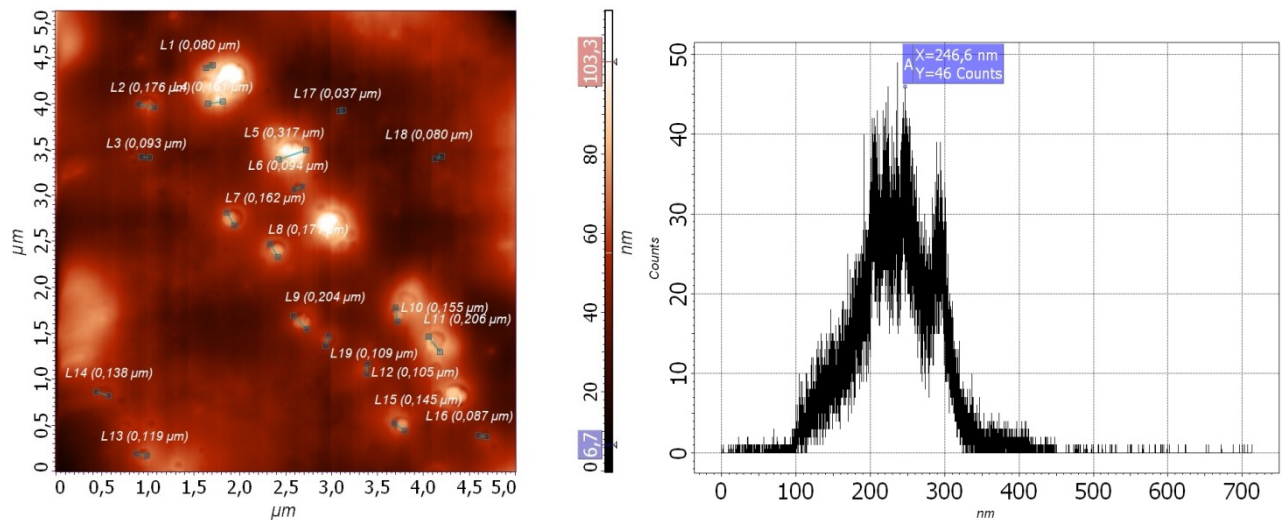


Рисунок 3.8 – АСМ изображение композиции ЛФМ-НФ (1,5 %) и ПГМГ-ГХ (2,5 %) на слюде и гистограмма распределения частиц по размерам

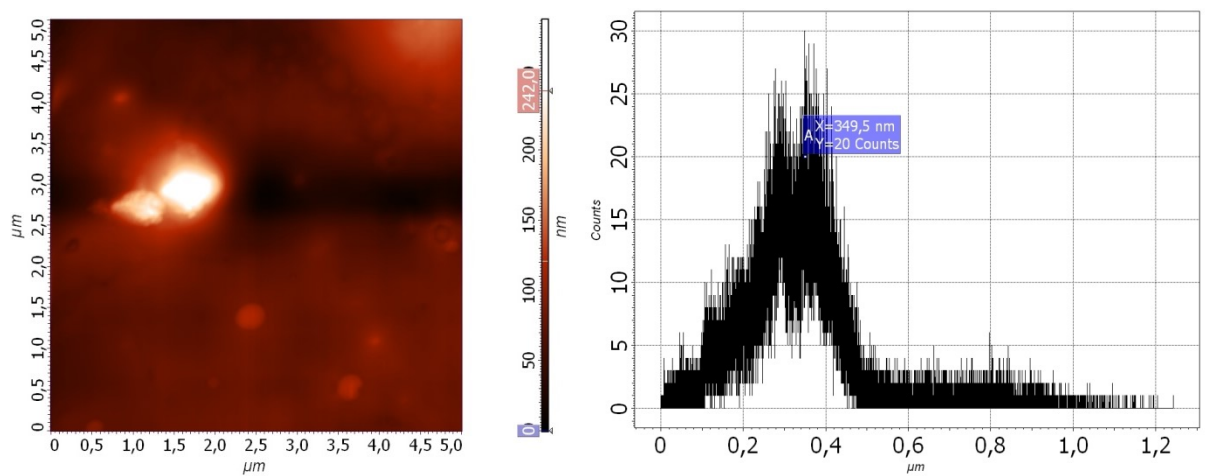


Рисунок 3.9 – АСМ изображение композиции ЛФМ-НФ (1,5 %), ПФА (9 %) и ПГМГ-ГХ (2,5 %) на слюде и гистограмма распределения частиц по размерам

Для определения устойчивости системы в процессе эксплуатации необходимо определить порог быстрой коагуляции (ПБК), который находили ускоренным методом. В латекс вводился электролит, и измерялось рассеяние света (оптическая плотность D) в дисперсной системе в зависимости от концентрации C этого электролита. Раствор $BaCl_2$ выступал в качестве электролита. Кривые зависимости концентрации электролита от оптической плотности раствора композиций представлены на рисунках 3.10-3.13.

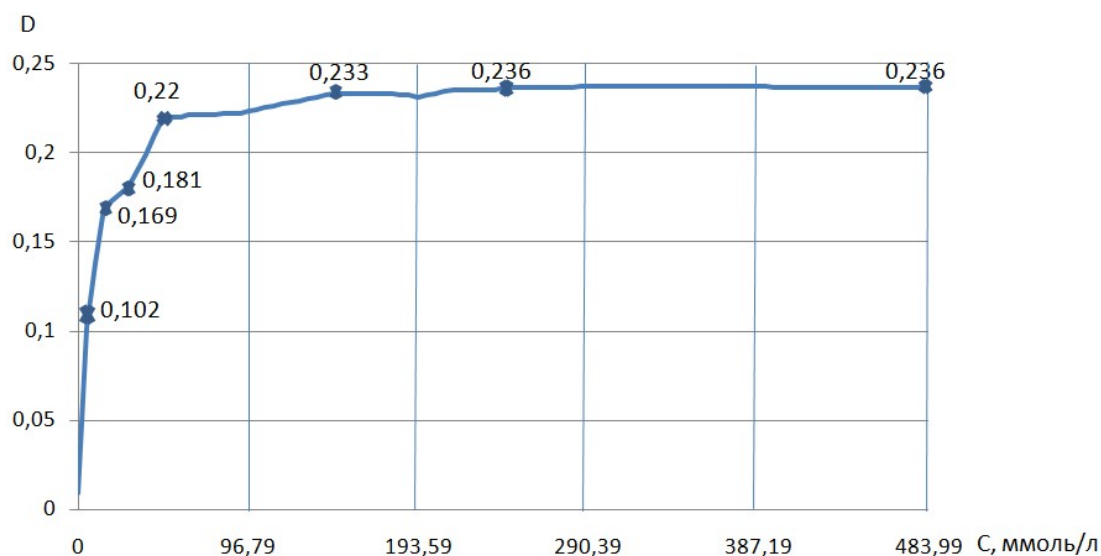


Рисунок 3.10 – Зависимость оптической плотности от концентрации электролита для латекса ЛФМ-НФ

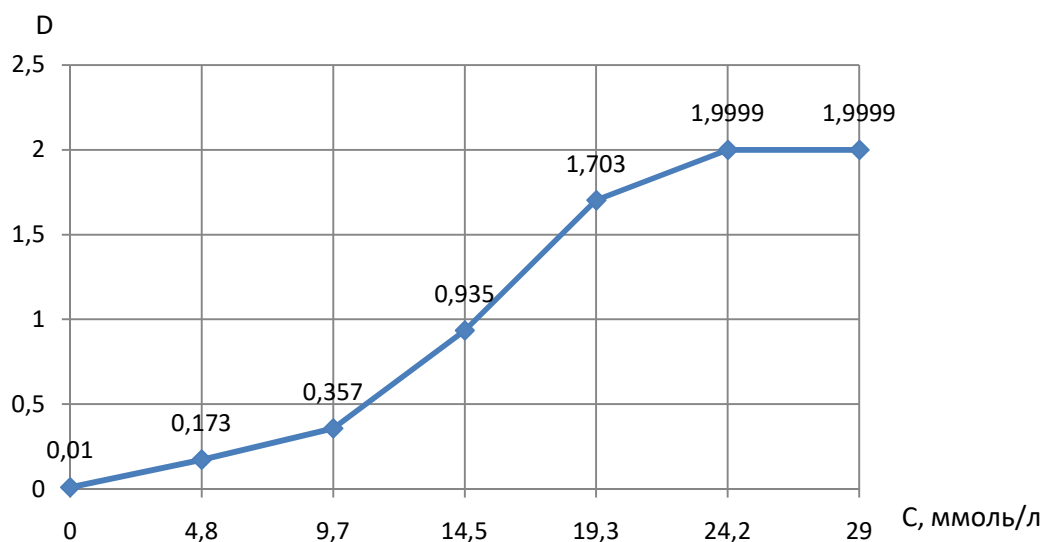


Рисунок 3.11 – Зависимость оптической плотности от концентрации электролита для композиции латекса ЛФМ-НФ и ПФА

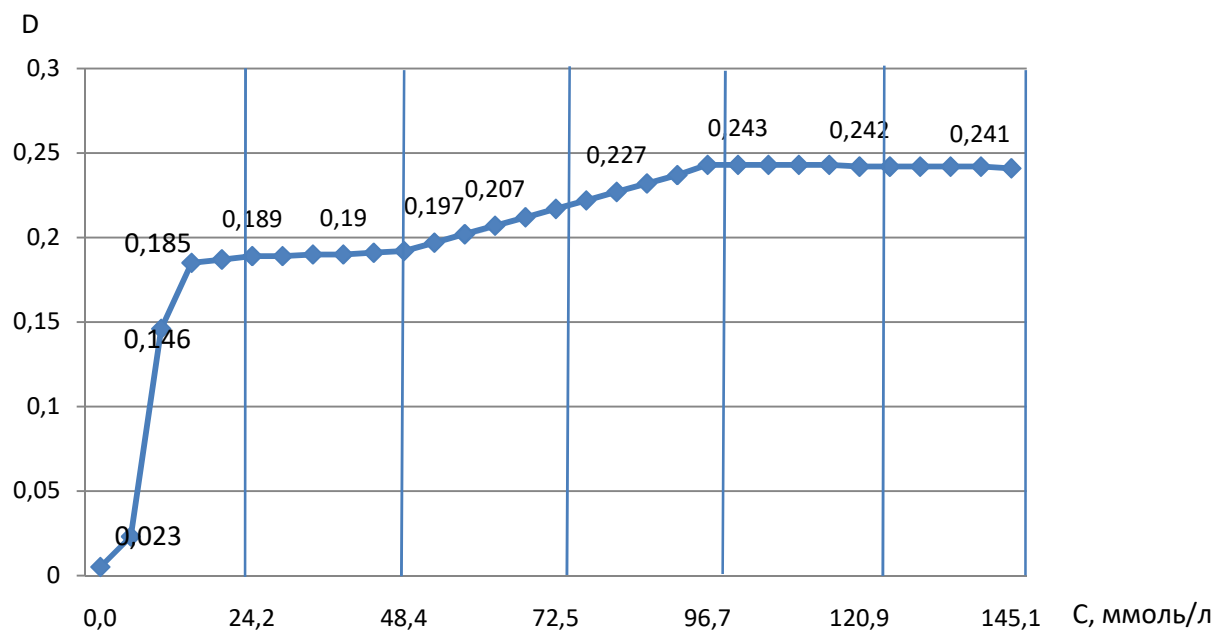


Рисунок 3.12 – Зависимость оптической плотности от концентрации электролита для композиции латекса ЛФМ-НФ и ПГМГ-ГХ

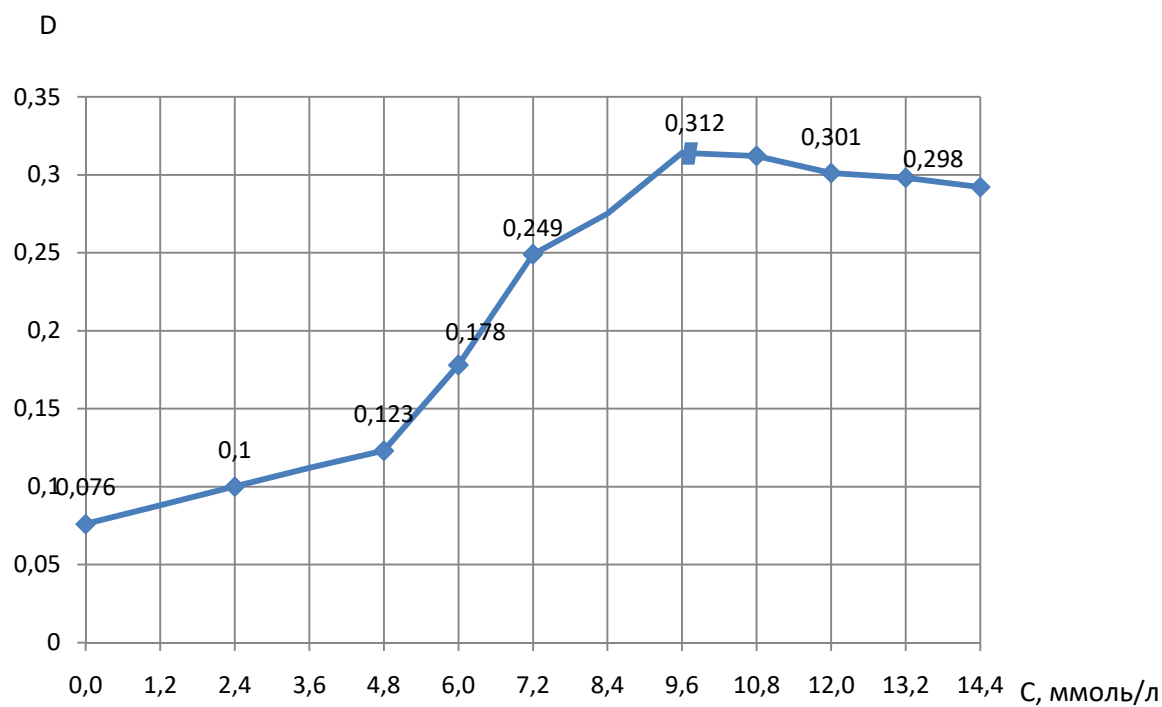


Рисунок 3.13 – Зависимость оптической плотности от концентрации электролита для тройной композиции

Момент, при котором оптическая плотность смеси дисперсной системы и электролита становилась постоянной, определяемый по графику $D = f(C)$, являлся ПБК латекса (см. таблицу 3.7). Порог быстрой коагуляции значительно снижается при добавлении в латекс полиэлектролитов – ПФА и ПГМГ-ГХ.

Для управления процессом осаждения частиц композиции необходимо рассмотреть возможные взаимодействия этих частиц между собой и с волокном (рисунки 3.14, 3.15, таблица 3.7). Известно, что количество электролита и его тип оказывают существенное влияние на условие осаждения полимера на волокнистый материал и взаимодействие частиц латекса с волокном за счет уменьшения потенциального барьера отталкивания между ними [58]. Расчет проводили по методике, приведенной в главе 2.

Таблица 3.7 – Величины потенциальных энергий при взаимодействии частиц латекса и композиций между собой и с волокном в присутствии электролита

Состав		r, нм	ПБК по BaCl_2 , ммоль/л	$A \cdot 10^{13}$, эрг	$V_{\max}$	
					кТ	$\cdot 10^{13}$, эрг
Между собой	ЛФМ-НФ	54	150	2,487	107,85	44,65
	ЛФМ-НФ + ПФА	320	24,2	3,751	96,1	39,79
	ЛФМ-НФ + ПГМГ-ГХ	218	100	2,937	67,9	28,12
	тройная композиция	315	10	2,469	12,1	5,01
С волокном	ЛФМ-НФ	54	150	2,487	<0	<0
	ЛФМ-НФ + ПФА	320	24,2	3,126	<0	<0
	ЛФМ-НФ + ПГМГ-ГХ	218	100	1,916	<0	<0
	тройная композиция	315	10	1,355	<0	<0

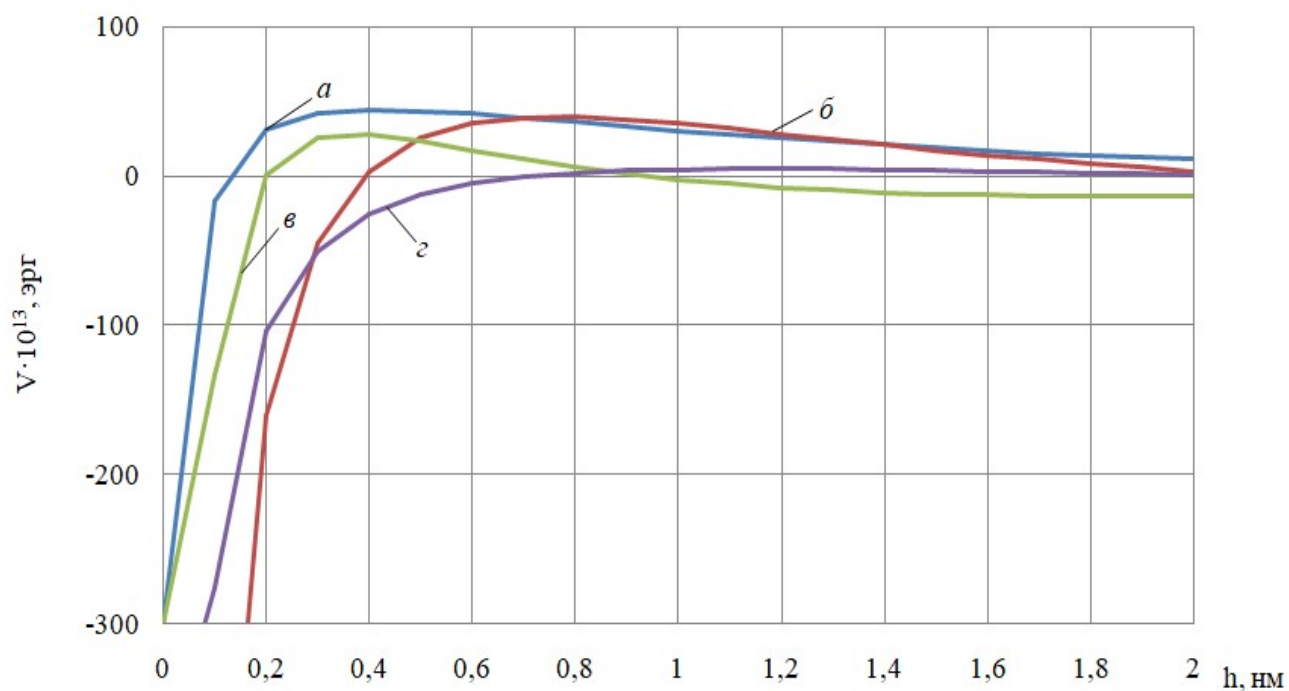


Рисунок 3.14 – Потенциальная энергия взаимодействия частиц латекса (*a*), латекса и антипирена (*б*), латекса и биоцида (*в*) и тройной композиции (*г*) между собой в присутствии электролита

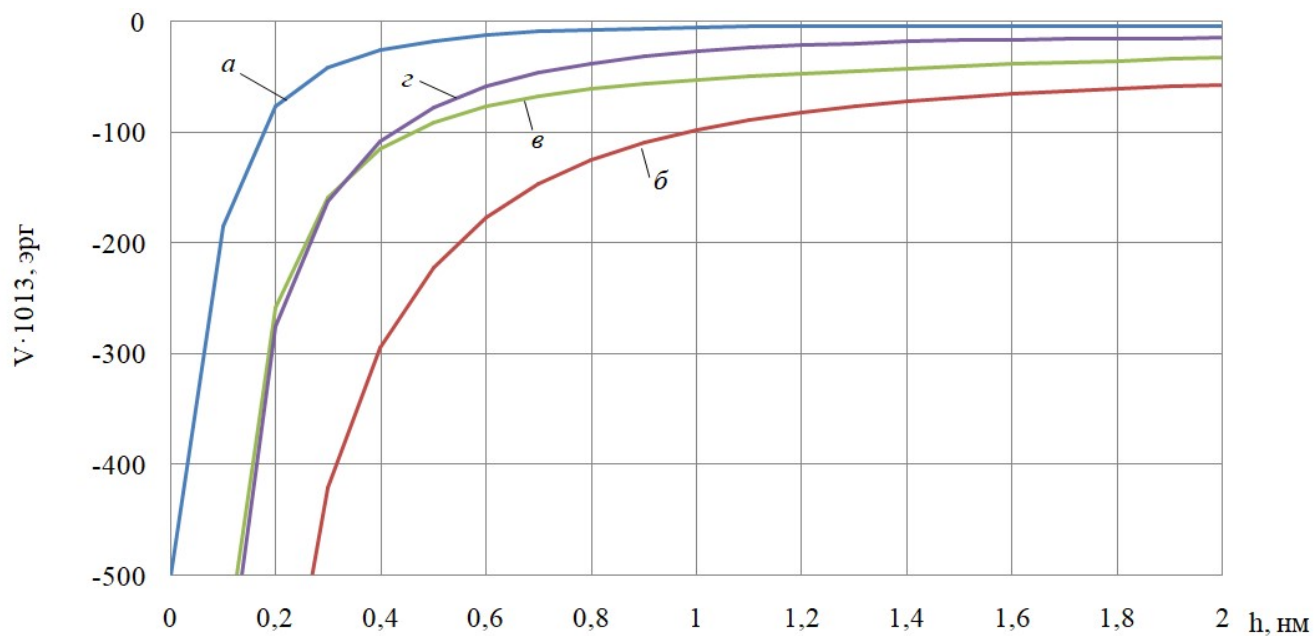


Рисунок 3.15 – Потенциальная энергия взаимодействия частиц латекса (*a*), латекса и антипирена (*б*), латекса и биоцида (*в*) и тройной композиции (*г*) с вязким волокном в присутствии электролита

Из таблицы 3.7 и рисунка 3.14 видно, что в латексе ЛФМ-НФ и в его композициях в присутствии электролита между частицами преобладает отталкивание, особенно значительно для латекса – 107,85 кТ, что согласно [204] свидетельствует об устойчивости данной системы. В композициях также присутствуют антипирен ПФА и биоцид ПГМГ-ГХ, которые по своей сути являются полиэлектролитами, поэтому барьер отталкивания снижается до 12,1 кТ, но остается достаточным для поддержания стабильности системы. Эти результаты свидетельствуют о том, что частицы и латекса и его композиций не флокулируют между собой в присутствии электролита BaCl_2 .

При взаимодействии частиц с волокном в присутствии электролита потенциальная энергия снижается ($V < 0$ кТ), происходит осаждение флокулированных частиц на волокне (таблица 3.7, рисунок 3.15). Таким образом, изменяя величину заряда частиц латекса, можно регулировать энергетические параметры взаимодействия частиц между собой и с волокном, создавая наиболее благоприятные условия для равномерного осаждения частиц на волокне.

Известно, что вискозное волокно заряжено отрицательно, его электрокинетический потенциал составляет -19 мВ [58, 196]. При контакте с отрицательно заряженными частицами теоретически должны преобладать силы отталкивания, однако в соответствии с теорией гетерокоагуляции для поверхностей, заряженных одноименно, могут быть созданы условия для их слипания. Если в полимерную дисперсию, состоящую из отрицательно заряженных частиц, поместить волокно, имеющее существенно больший радиус, и величину константы Гамакера, а также меньшее значение дзета-потенциала поверхности, то притяжение частиц дисперсии к поверхности волокна будет более интенсивным, чем отталкивание частиц между собой. Частицы дисперсии будут притягиваться к поверхности волокна и осаждаться на нем, либо фиксироваться вблизи его поверхности в зависимости от значения энергетических параметров.

При близких значениях дзета-потенциала наступает равновесие между процессами взаимодействия частиц латекса или композиции с волокном и между собой, которое и обуславливает образование равномерной пленки на его поверхно-

сти. Проведенные расчеты свидетельствуют о снижении ПБК и энергетического барьера отталкивания частиц латекса при добавлении в него ПФА и ПГМГ-ГХ, что объясняется природой антипирена и биоцида, которые являются полиэлектролитами, а значит, способствуют коагуляции латексных систем. Тем не менее, условия для осаждения частиц как латекса, так и композиции выполняются, а это значит, что на поверхности волокна будет формироваться защитное покрытие, которое может придавать волокнистым материалам гидро-, олеофобные, огнезащитные и антимикробные свойства.

Таким образом, при изучении совместимости и коллоидно-химических свойств композиций на основе латекса ЛФМ-НФ установлено, что латекс совмещается с антипиренами в ограниченном диапазоне до 10 %. С учетом этого ограничений максимальная концентрация ПГМГ-ГХ в композиции составляет 2,5 %.

3.3. Исследование функциональных свойств волокнистых материалов, обработанных композициями на основе фторполимерного латекса

Полученные композиции латексов с антипиренами и биоцидными веществами были использованы для обработки волокнистых материалов, по схеме, включающей пропитку, отжим, сушку и термофиксацию. В качестве волокнистых материалов использовали вискозную ткань. Для модифицированных материалов были изучены антиадгезионные свойства капельным методом с помощью тестовых жидкостей. Смесь вазелинового масла с гептаном использовалась для оценки маслоотталкивающих свойств (M_u), а смесь изопропилового спирта с водой – для водоотталкивающих свойств (W_o). Для более точной характеристики гидро-, олеофобности измеряли краевой угол смачивания материалов водой (θ_w) и маслом (θ_o) [204]. Огнезащитные свойства оценивали по характеристике остаточного горения на воздухе, значению кислородного индекса и коксового остатка, а также по данным термогравиметрического анализа.

С целью нахождения оптимальных условий для получения модифицированных вискозных волокон методом математического планирования эксперимента

была изучена зависимость между составом композиции, маслоотталкивающими и огнезащитными свойствами, которые характеризовались по величине коксового остатка (КО, %).

Как показали многочисленные исследования, для математического описания процесса модифицирования волокнистых материалов могут быть использованы нелинейные полиномы второго порядка [204]. Основными факторами, определяющими достижение высокого уровня маслоотталкивающих и огнезащитных свойств, являются концентрации латекса ЛФМ-НФ (X_1) и антипирена – ПФА (X_2), которые и были выбраны в качестве управляемых параметров.

Концентрация латекса ЛФМ-НФ изменялась от 0,28 до 1,7 %, что обусловлено минимально и максимально возможным количеством полимера для сообщения волокнистому материалу маслоотталкивающих свойств. Концентрация ПФА изменялась от 5 до 10 %. Ранее было установлено, что латекс совмещается с антипиреном до содержания в ней не более 10 % этого антипирена, а минимальная концентрация, обеспечивающая огнезащитные свойства, составляет 5 % [225]. Параметрами оптимизации служили показатели маслоотталкивающих (Y_1) и огнезащитных свойств (Y_2). Был составлен план эксперимента (таблица 3.8), который включал 13 опытов [227].

Расчет коэффициентов уравнения регрессии проводился на ЭВМ с помощью кафедральной программы r2p2fe-exe, получены следующие уравнения регрессии:

$$Y_1 = 108 + 9,05X_1 + 3X_2 + 2,5X_1 * X_2 - 0,96X_1^2 - 0,96X_2^2, \quad (3.1)$$

$$Y_2 = 34,24 - 0,304X_1 + 7,6X_2 - 1,0375X_1 * X_2 - 2,1412X_1^2 - 1,78X_2^2, \quad (3.2)$$

Оценка значимости коэффициентов уравнения регрессии проводилась путем сравнения их со своими доверительными интервалами. Значимыми являются те коэффициенты, значения которых больше соответствующих значений доверительных интервалов. В результате получились следующие уравнения регрессии:

а) Для маслоотталкивающих свойств:

$$Y = 108 + 9,05 X_1 \quad (3.3)$$

б) Для огнезащитных свойств:

$$Y=34,24+7,599 X_2 \quad (3.4)$$

Таблица 3.8 – Плановая и рабочая матрица нелинейной модели второго порядка для двухфакторного эксперимента и свойства модифицированного материала

Входные параметры		Кодовое обозначение	Концентрация ЛФМ-НФ (X_1), %		Концентрация антипирена (X_2), %	
Основной уровень		О	1,0		7,5	
Шаг варьирования		Ш	0,5		1,77	
Нижний уровень		-	0,5		5,73	
Верхний уровень		+	1,5		9,27	
«Звездные точки»		+1,414	1,71		10	
		-1,414	0,28		5	
Опыт №					Му, усл.ед. Y_1	КО, %, Y_2
«Ядро плана»	1		+	+	120	37,8
	2		-	+	100	43,3
	3		+	-	110	22,7
	4		-	-	100	23,7
«Звездные точки»	5		-1,414	0	90	27,2
	6		+1,414	0	120	29,9
	7		0	-1,414	100	19,9
	8		0	+1,414	110	38,6
«Центр плана»	9		0	0	110	36,1
	10		0	0	110	32,0
	11		0	0	100	36,6
	12		0	0	110	34,0
	13		0	0	110	33,8

Проверка адекватности уравнений проводилась по критерию Фишера F путем сравнения его расчетного значения, полученного с помощью ЭВМ, с табличным на 5 % уровне значимости [223]. Для уравнения (3.1) $F_{\text{расч.}} = 0,57$, а для уравнения (3.2) $F_{\text{расч.}} = 2,85$. Полученные значения оказались меньше табличного, равного 6,59, что позволяет сделать вывод об адекватности уравнений.

Анализ уравнений позволяет сделать вывод о том, что на маслоотталкивающие свойства наибольшее положительное влияние оказывает X_1 (концентрация латекса ЛФМ-НФ), а на огнезащитные свойства X_2 (концентрация антипирена).

на), повышение этих показателей увеличивает уровень достигаемых свойств. На основе полученных уравнений был установлен оптимальный состав композиции: содержание латекса ЛФМ-НФ – 1,5 %, ПФА – 9,27 %.

Найденный состав применялся для получения композиции с другими антипиренами. Эффективность действия двойных композиций на основе латекса ЛФМ-НФ показана в таблице 3.9, а тройных – в таблице 3.10.

Таблица 3.9 – Антиадгезионные свойства вискозной ткани, модифицированной двойной фторполимерной композицией (в скобках – после промывки образцов)

Состав композиции	Во, балл	$\theta_{\text{в}}$, град	Му, усл. ед.	$\theta_{\text{м}}$, °
ЛФМ-НФ	5	135	100	129
ЛФМ-НФ + Нофлан	3 (5)	118	100-110	110
ЛФМ-НФ + ПФА	3 (5)	118	110	130
ЛФМ-НФ + Aflammit KWB	5	130	110	121
ЛФМ-НФ + Flamatic DM-3088	5	125	110	124
ЛФМ-НФ + ПГМГ-ГХ	5	126	100	130

Как видно из данных таблицы 3.9 уровень водоотталкивающих свойств модифицированных материалов при введении в латекс ПФА или Нофлана снижается до 3 баллов, что может быть связано с высокой гидрофильностью этих антипиренов. Последующая промывка образцов дистиллированной водой при 60 °С в течение 20 минут обеспечивает восстановление водоотталкивающих свойств до 5 баллов [225, 226]. Маслоотталкивающие свойства материалов, модифицированных композициями с ПФА и Нофланом, наоборот, увеличиваются на 10 усл. ед., а после промывки восстанавливаются до первоначального значения – 100 усл. ед. Добавление к латексу ПГМГ-ГХ, Aflammit KWB и Flamatic DM-3088 практически не изменяет уровень антиадгезионных свойств модифицированной ткани.

Введение в композицию латекса с антипиренами (ПФА, Aflammit KWB, Flamatic DM-3088) ПГМГ-ГХ не снизило высокий уровень антиадгезионных свойств модифицированного материала (таблица 3.10). Исключение составляет композиция с Нофланом, которая остается устойчивой лишь при содержании антипирена 5 %, при этом водоотталкивающие свойства обработанной ткани слегка снижаются, но маслоотталкивающие не изменяются [228].

Таблица 3.10 – Антиадгезионные свойства вискозной ткани, модифицированной тройной фторполимерной композицией

Состав композиции (1,5 % + 9,27 % + 2,5%)	Во, балл	θ_v , °	Му, усл. ед.
ЛФМ-НФ + Нофлан (5 %) + ПГМГ-ГХ	4	129	110
ЛФМ-НФ + Aflammit KWB + ПГМГ-ГХ	5	133	110
ЛФМ-НФ + Flamatic DM-3088 + ПГМГ-ГХ	5	127	110
ЛФМ-НФ + ПФА + ПГМГ-ГХ	5	128	100-110

Огнезащитные свойства ткани оценивали по характеристике остаточного горения на воздухе, значению кислородного индекса (КИ, %), коксового остатка (КО, %), результаты приведены в таблице 3.11. При использовании в составе модифицирующей композиции и ПФА, и Нофлана материал приобретает высокую огнестойкость, т.к. его кислородный индекс составил 37 %. Кроме того, высокий уровень огнезащитных свойств материалов, модифицированных композицией латекса ЛФМ-НФ с ПФА или с Нофланом, подтверждается методом термогравиметрического анализа (рисунки 3.16, 3.17) [225].

Таблица 3.11 – Огнезащитные свойства вискозной ткани, модифицированной двойной композицией латекса с ПФА и Нофланом

Концентрация, %			КИ, %	КО, %	Остаточное горение на воздухе
ЛФМ-НФ	ПФА	Нофлан			
0	-	-	18	1,37	Горит
1,5	0	-	18	-	Горит
	9,27	-	37	38	Не горит
	-	9,27	37	38	Не горит

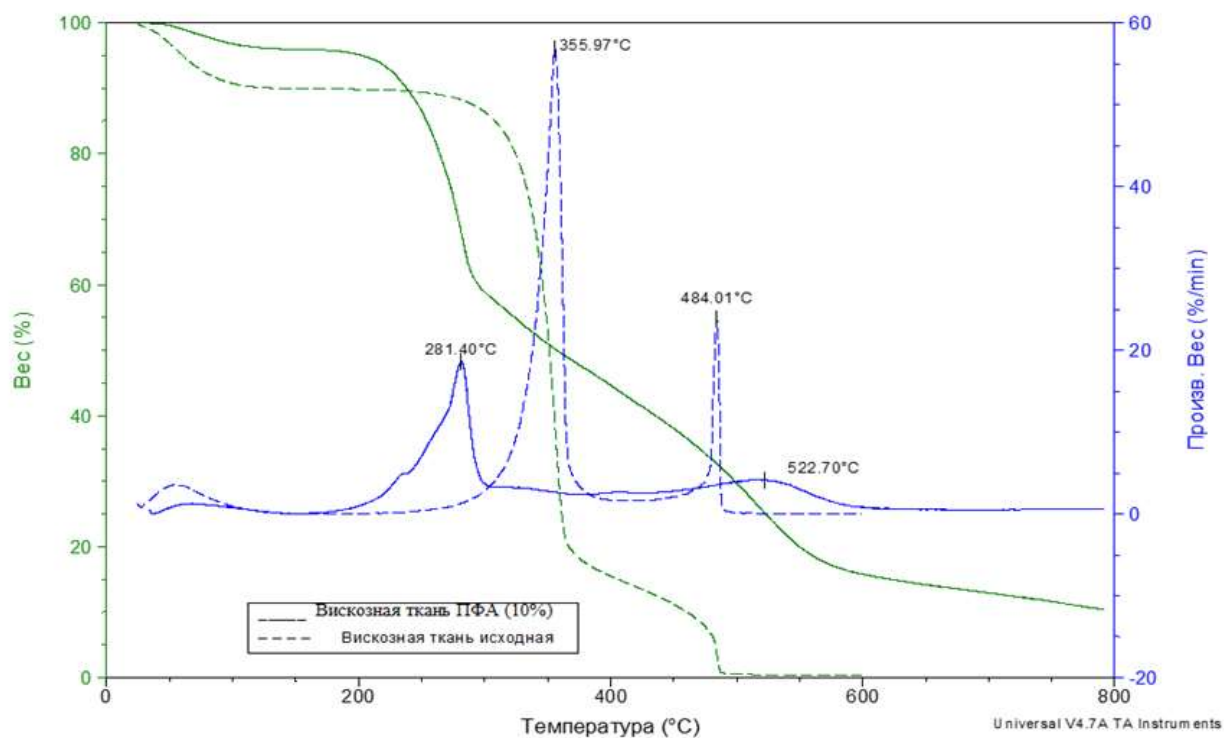


Рисунок 3.16 – Термогравиметрические кривые вискозной ткани и модифицированной композицией ЛФМ-НФ и ПФА

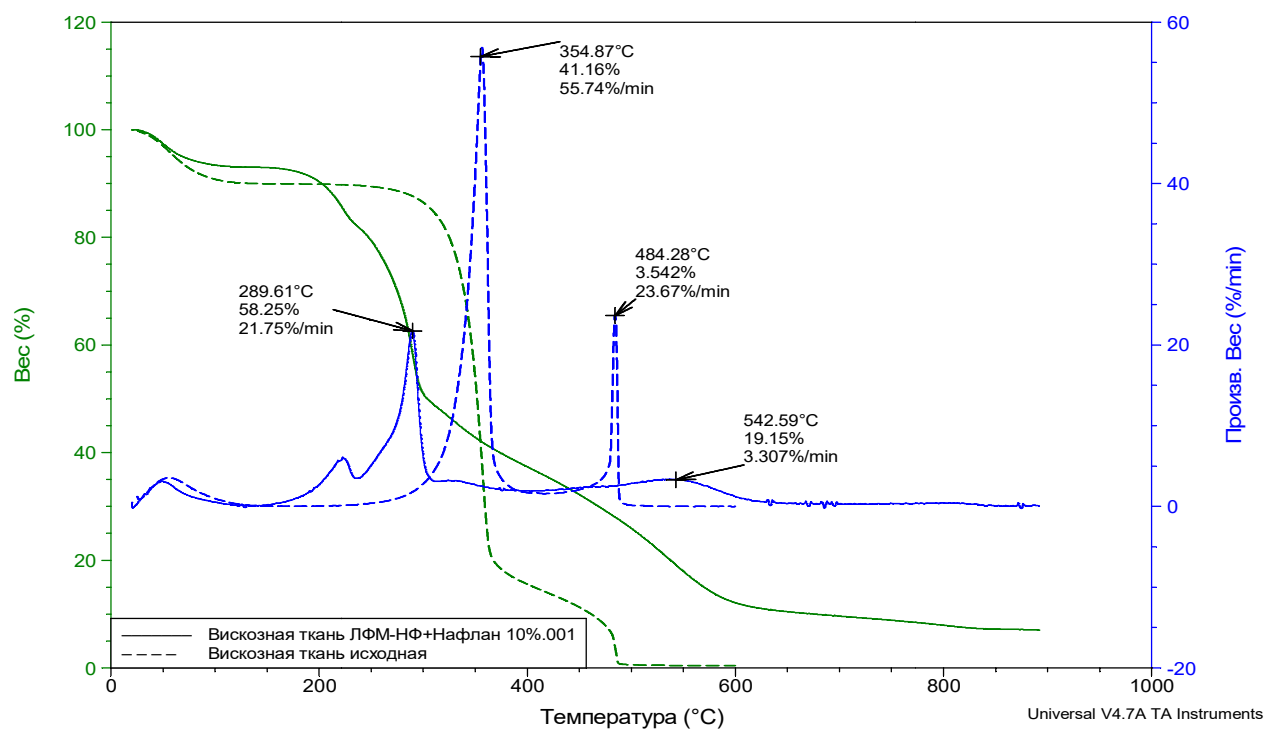


Рисунок 3.17 – Термогравиметрические кривые вискозной ткани и модифицированной композицией ЛФМ-НФ и Нофлан

Из данных ТГА, видно, что скорость разложения модифицированных материалов по сравнению с исходной замедляется. Температурный интервал максимальной скорости разложения сдвигается с 355 °С в область более низких температур 281 °С для композиции с ПФА и 289 °С для композиции с Нофланом. Значения коксового остатка (КО, %) при температуре 400 °С увеличиваются с 15 % для исходной ткани до 45 % для ткани, обработанной композицией с ПФА и до 40 % – для композиции с Нофланом [229].

Огнестойкость материалов, обработанных композициями с Aflammit KWB или Flamatic DM-3088 (см. таблицу 3.12), недостаточна, так как КИ ≤ 27 %, поэтому их использование для сообщения материалу комплекса защитных свойств не является целесообразным [228].

Таблица 3.12 – Огнезащитные свойства вискозной ткани, модифицированной двойной композицией латекса с Aflammit KWB и Flamatic DM-3088

Состав композиции:	КИ, %
ЛФМ-НФ + Aflammit KWB	23
ЛФМ-НФ + Flamatic DM-3088	23,6
ЛФМ-НФ + Aflammit KWB + ПГМГ-ГХ	27
ЛФМ-НФ + Flamatic DM-3088 + ПГМГ-ГХ	24,2

Из таблицы 3.13 видно, что тройная композиция, включающая в качестве антипирена Нофлан (5 %), не позволяет придавать волокнистому материалу высокий уровень огнезащитных свойств.

Таблица 3.13 – Огнезащитные свойства вискозной ткани, модифицированной 3-ной композицией

Состав композиции:	КИ, %
ЛФМ-НФ + Нофлан (5 %) + ПГМГ-ГХ	25
ЛФМ-НФ + ПФА + ПГМГ-ГХ	30

У тройной композиции с ПФА кислородный индекс снижается с 37 % до 30 % по сравнению с двойной, но остается на высоком уровне, что говорит о перспективности данного состава для придания материалу комплекса защитных свойств. Из данных ТГА, представленных на рисунке 3.18, видно, что скорость

разложения модифицированных материалов по сравнению с исходной замедляется. Температурный интервал максимальной скорости разложения сдвигается с 355 °С в область более низких температур 276 °С, что немного меньше чем у двойной композиции с ПФА (281 °С). Значения коксового остатка (КО, %) при температуре 400 °С увеличиваются с 15 % для исходной ткани до 43 % для модифицированной [228].

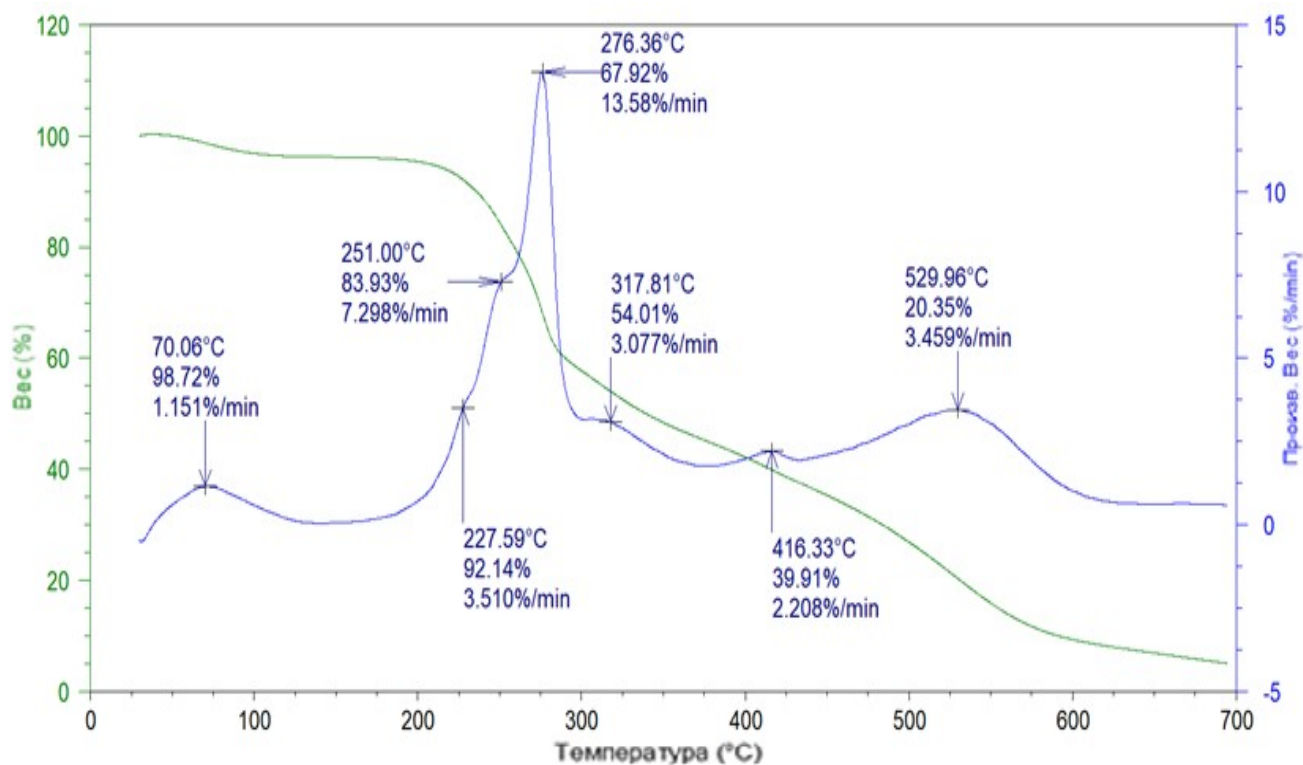


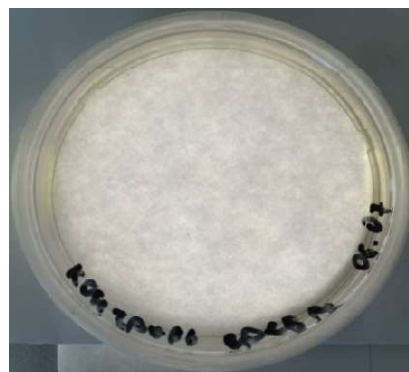
Рисунок 3.18 – Термогравиметрическая кривая ткани, модифицированной ЛФМ-НФ, ПФА и ПГМГ-ГХ

Методика эксперимента по определению качества защиты волокнистого материала от микроорганизмов описана в методической части (глава 2). В качестве тест-объекта выступала *Bacillus Subtilis* (сенная палочка), относящаяся к условно-патогенным организмам с низким классом опасности, что уменьшает возможный риск навредить здоровью человека, кроме того она отличается простотой культивирования. Также выделяется одна чашка Петри с чистой средой – это будет контроль среды (рисунок 3.19), и с зараженной средой – контроль культуры (рисунок 3.20). Измерение зоны подавления роста микроорганизмов проводится от края об-

разца перпендикулярно к краю зоны подавления в мм канцелярской линейкой со стороны доньшка чашки Петри [230].



а



б

Рисунок 3.19 – Контроль среды: а – до инкубации, б – после инкубации



Рисунок 3.20 – Контроль культуры *Bacillus subtilis* на чашке Петри

Были использованы следующие образцы тканей:

T1 – исходная вязкозная;

T2 – ткань, обработанная латексом ЛФМ-НФ;

T3 – ткань, обработанная композицией латекса ЛФМ-НФ и ПФА;

T4 – ткань, обработанная раствором ПГМГ-ГХ;

T5 – ткань, обработанная композицией латекса ЛФМ-НФ, ПФА, ПГМГ-ГХ.

Как видно из результатов эксперимента (таблица 3.14, рисунок 3.21) исходная ткань, а также ткань, обработанная водо-, маслоотталкивающими и огнестойкими препаратами, не обладает биоцидными свойствами. При обработке ткани ПГМГ-ГХ как отдельно, так и составе композиции (образцы T4, T5) формируется высокий уровень биоцидной защиты [230].

Таблица 3.14 – Результаты микробиологических испытаний образцов ткани

Образец	Зона подавления 1, мм	Зона подавления 2, мм	Средняя зона подавления, мм
T1	0	0	0
T2	0	0	0
T3	0	0	0
T4	4,5	5	4,75
T5	4	3,5	3,75

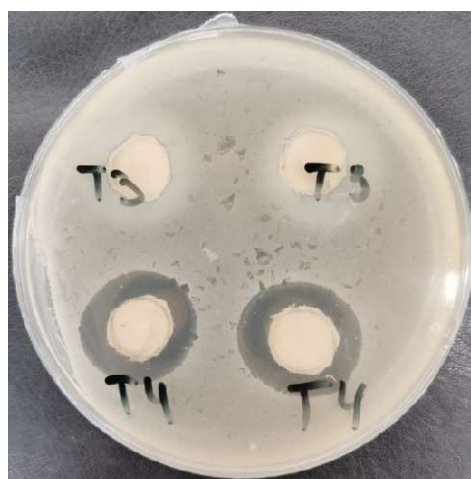
*a**б**в*

Рисунок 3.21 – Зоны подавления роста микроорганизмов образцами:

a – T1 и T2, *б* – T3 и T4, *в* – T5

Известно [231], что бактерицидные свойства гуанидиновых веществ обусловлены разрушительным электрохимическим воздействием на оболочку клетки (микроорганизма), которая играет роль молекулярного фильтра, защищающего

цитоплазматическую мембрану от разрушающих токсинов. Чтобы подействовать на клетку, антибактериальный препарат должен проникнуть через этот слой. Вследствие своих электрохимических свойств, контактируя с поверхностью клеточной оболочки, молекулы ПГМГ-ГХ вызывают отток компонентов, обеспечивающих целостность клеточной мембраны. Молекулы ПГМГ-ГХ нарушают функционирование наружного слоя оболочки клетки и вместо того, чтобы связываться с внутренним (пептидогликановым) слоем, связываются с находящимся снаружи молекулами, тем самым образуя брешы, через которые остаточные количества ПГМГ-ГХ проникают к цитоплазматической мембране. Далее, молекулы ПГМГ-ГХ нарушают целостность цитоплазматической мембраны [231].

Для проверки эффективности одностадийного способа модифицирования волокнистых материалов ткань была обработана тем же составом, только в несколько стадий. На первой ее пропитывали ПФА, отжимали, сушили и термофиксировали, на второй повторяли все эти действия с ПГМГ-ГХ, на третьей – с латексом ЛФМ-НФ. Результаты защитных свойств представлены в таблице 3.15 и рисунках 3.22, 3.23. При сравнении двух способов модифицирования видно, что пропитка ткани многокомпонентной композицией сообщает ей более высокий уровень защитных свойств, чем при последовательной обработке. Это может быть связано с повреждением покрытия при повторяющихся механическом (отжим) и термическом (сушка, термофиксация) воздействиях на ткань. Следовательно, одностадийный способ более предпочтителен как с экономической точки зрения (снижение затрат на электричество, оборудование, временные затраты и т.п.), так и с функциональной (более высокий уровень свойств).

Таблица 3.16 – Защитные свойства ткани, обработанной тройной композицией, в зависимости от количества стадий обработки

Количество стадий обработки	Во, балл	Му, усл. ед.	Зона подавления роста микроорганизмов, мм	КО при 400° С, %	Температура максимальной скорости разложения, ° С
1	5	100-110	3,75	43	276
3	4	90	3,25	27	313

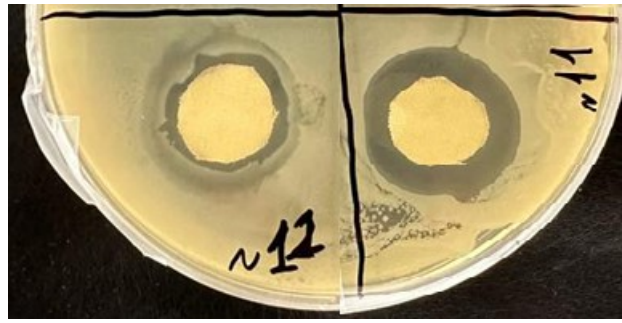


Рисунок 3.22 – Зона подавления роста микроорганизмов на ткани, обработанной последовательно каждым препаратом

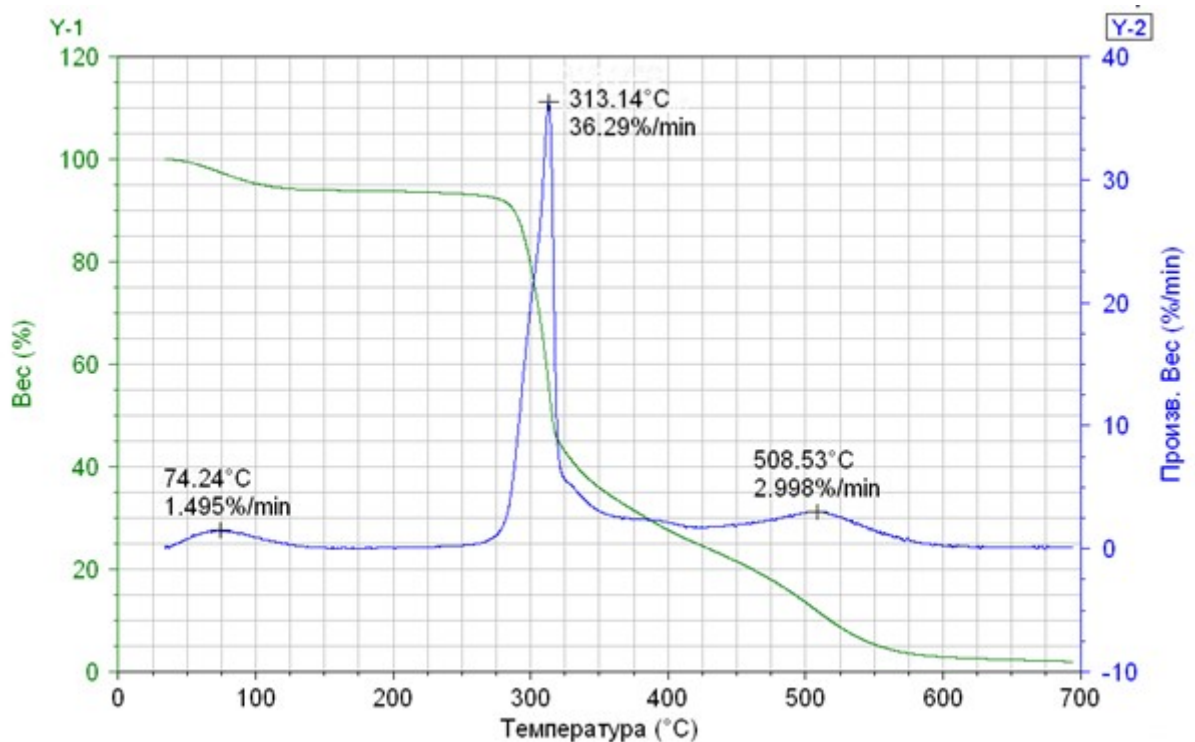


Рисунок 3.23 – Термогравиметрическая кривая ткани, обработанной последовательно каждым препаратом

Важной эксплуатационной характеристикой текстильных материалов являются физико-механические свойства. Для определения влияния состава композиций на эти свойства была определена прочность на разрыв модифицированных материалов на машине РМ-3-1 [225, 226]. Для этих испытаний была проведена обработка вискозной нити композициями. Из данных, приведенных в таблице 3.16 можно сделать вывод, что модифицирование латексом ЛФМ-НФ и ПГМГ-ГХ повышает прочностные показатели, а обработка антипиреном, наоборот, значительно

но снижает их. Однако при обработке вязкой нити тройной композицией прочность на разрыв снижается не существенно, при этом материалу придаются высокие показатели защитных свойств.

Таблица 3.16 – Результаты испытаний вязкой нити на разрыв

Модификатор	Удлинение, %	Линейная плотность, текс	Разрывная нагрузка, Н	Относительная прочность, сН/Текс	Потеря прочности, %
Исходная	5,96	18,6	2,59	13,92	-
Латекс ЛФМ-НФ	3,64	19,01	2,88	15,15	+8,84
ПГМГ-ГХ	4,44	14,64	2,15	14,69	+5,53
ПФА	1,2	19,07	1,64	8,6	-38,22
ЛФМ-НФ + ПГМГ-ГХ + ПФА	7,78	22	2,62	11,91	-14,44

Также определяли устойчивость свойств модифицированных материалов к многократным стиркам. Для этого ткань стирали в течение 20 минут в стиральной машине при температуре 40 °С, отжимали со скоростью 600 об/мин, полоскали, высушивали при комнатной температуре, гладили и проверяли изменение свойств. Из рисунков 3.24 и 3.26 видно, что у ткани, обработанной латексом ЛФМ-НФ и его композицией с ПФА, значительно снижается уровень водоотталкивающих свойств при увеличении количества стирок. Обработка композицией латекса и ПГМГ-ГХ напротив, уменьшает маслоотталкивающие свойства материалов при многократных стирках (рисунки 3.25, 3.27). Однако при обработке ткани тройной композицией сохраняется достаточно высокий уровень антиадгезионных свойств, особенно после 5 стирок. Из таблицы 3.17 и рисунков 3.28, 3.29 видно, что огнестойкость ткани сильно снижается, что отражается на уменьшении коксового остатка модифицированной ткани при 400 °С. Значения КО лишь незначительно превышают показатели исходной ткани (рисунок 3.17), что говорит о минимальном уровне огнестойкости. Антимикробные свойства тканей, модифицированных как ПГМГ-ГХ (рисунок 3.30), так и тройной композицией с ним (рисунок 3.31), снижаются после 10 стирок, однако при 5 стирках остаются еще достаточно высокими, особенно для тройной композиции. Следовательно, после про-

ведения 5 стирок у материала, модифицированного латексом ЛФМ-НФ, ПФА и ПГМГ-ГХ, сохраняется удовлетворительный уровень защитных свойств (таблица 3.17).

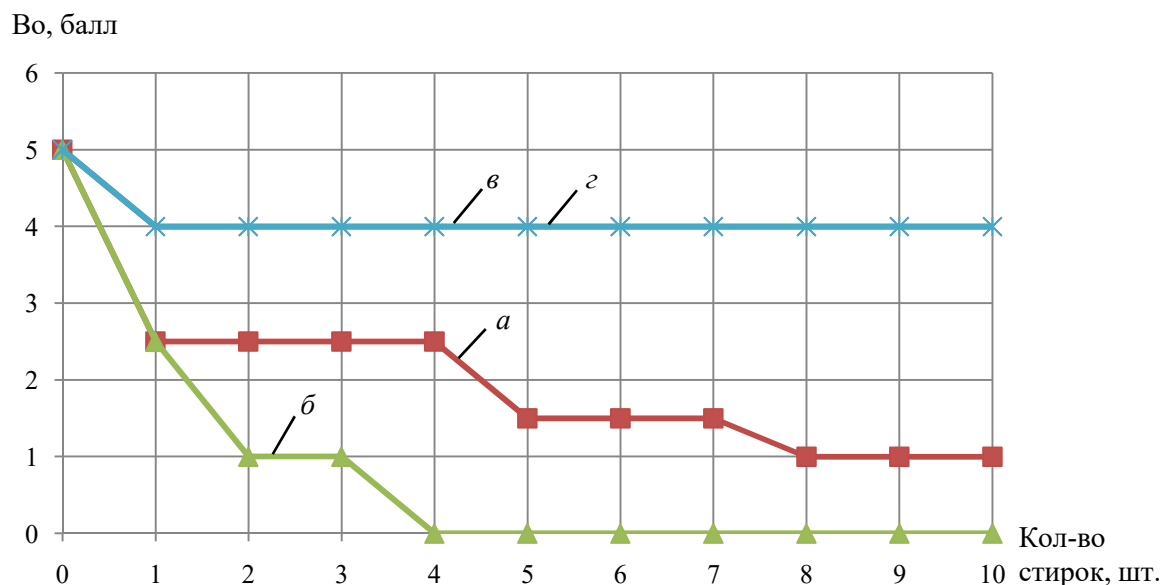


Рисунок 3.24 – Изменение водоотталкивающих свойств ткани после стирки при ее модификации: *а* – латексом ЛФМ-НФ, *б* – композицией латекса ЛФМ-НФ и ПФА, *в* – композицией латекса ЛФМ-НФ и ПГМГ-ГХ, *г* – тройной композицией

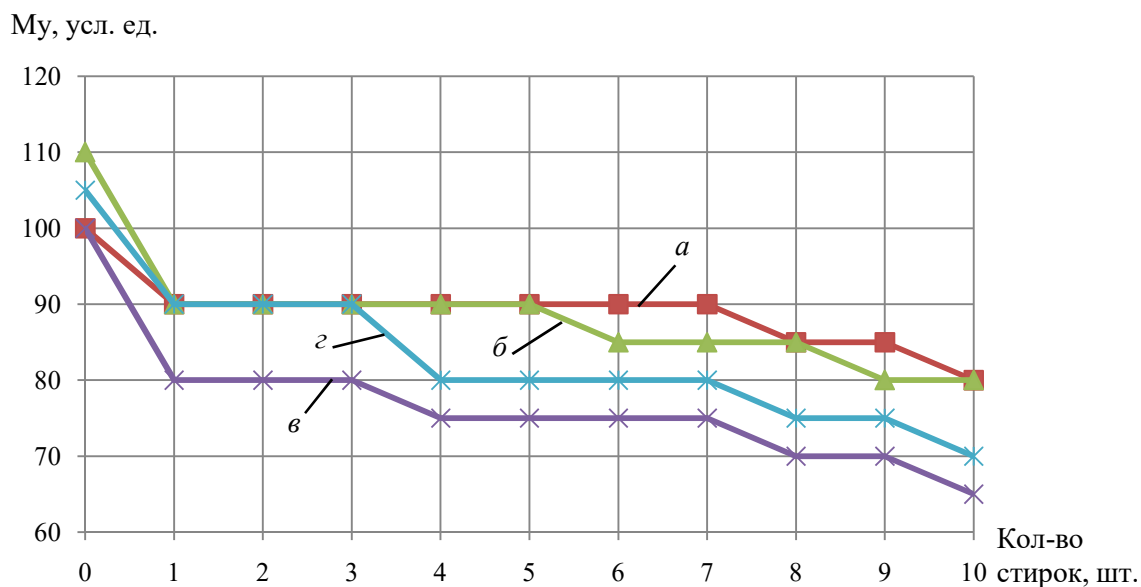


Рисунок 3.25 – Изменение маслоотталкивающих свойств ткани после стирки при ее модификации: *а* – латексом ЛФМ-НФ, *б* – композицией латекса ЛФМ-НФ и ПФА, *в* – композицией латекса ЛФМ-НФ и ПГМГ-ГХ, *г* – тройной композицией

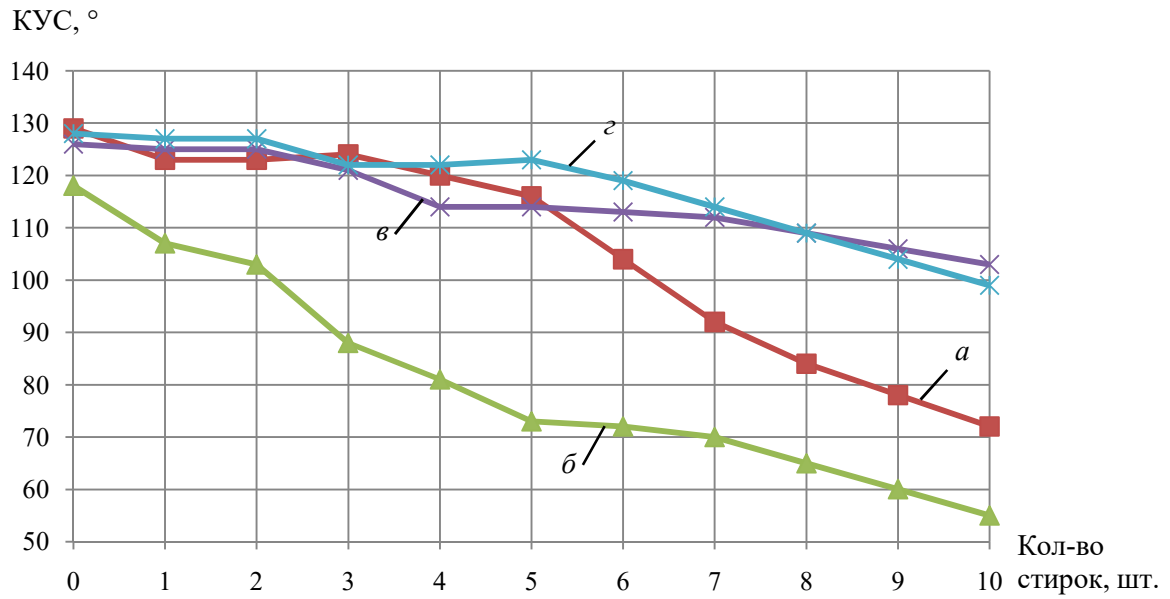


Рисунок 3.26 – Изменение краевого угла смачивания ткани водой после стирки при ее модификации: *а* – латексом ЛФМ-НФ, *б* – композицией латекса ЛФМ-НФ и ПФА, *в* – композицией латекса ЛФМ-НФ и ПГМГ-ГХ, *з* – тройной композицией

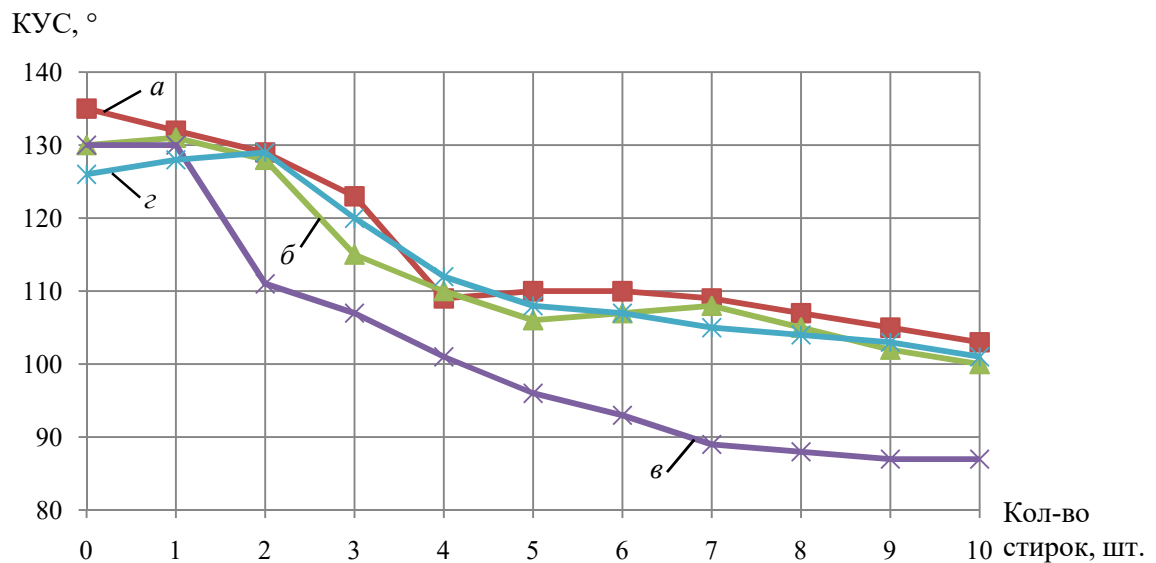


Рисунок 3.27 – Изменение краевого угла смачивания ткани маслом после стирки при ее модификации: *а* – латексом ЛФМ-НФ, *б* – композицией латекса ЛФМ-НФ и ПФА, *в* – композицией латекса ЛФМ-НФ и ПГМГ-ГХ, *з* – тройной композицией

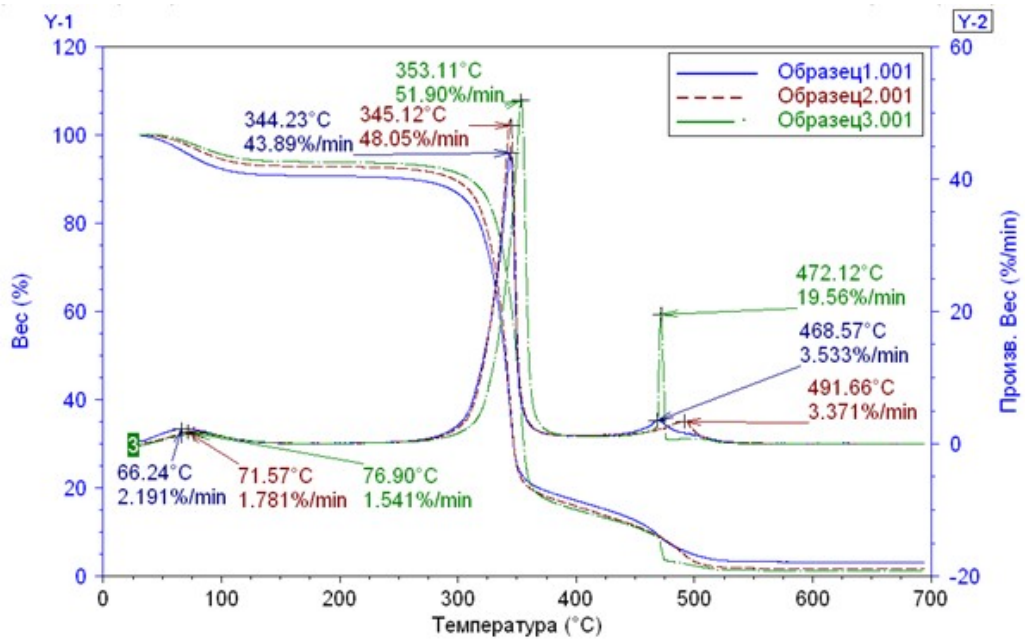


Рисунок 3.28 – Термогравиметрические кривые ткани, модифицированной композицией ЛФМ-НФ и ПФА: Образец 1 – 1 стирка, Образец 2 – 5 стирок, Образец 3 – 10 стирок

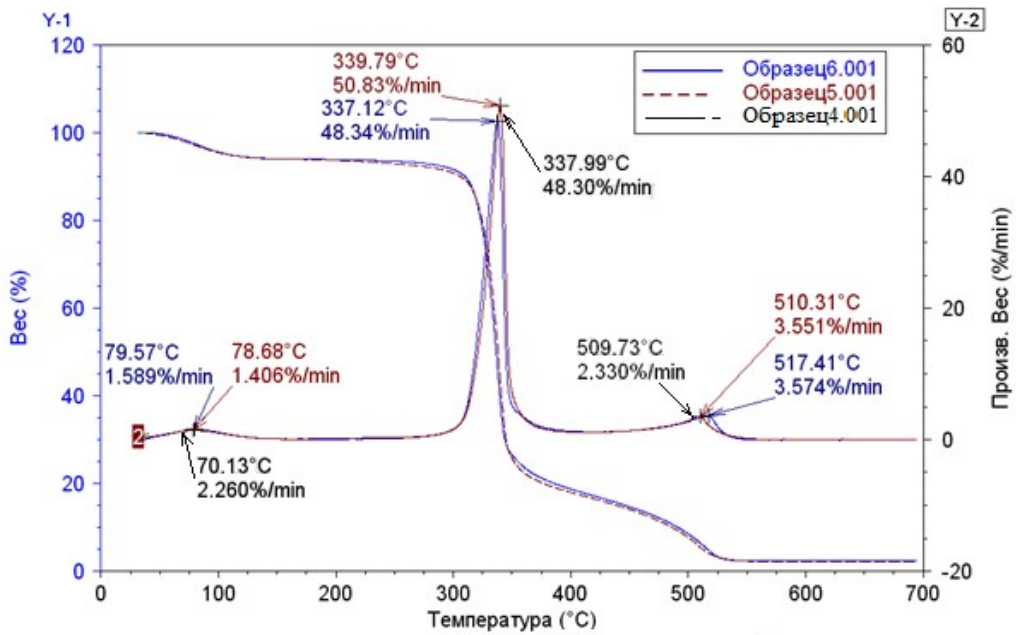


Рисунок 3.29 – Термогравиметрические кривые ткани, модифицированной тройной композицией: Образец 4 – 1 стирка, Образец 5 – 5 стирок, Образец 6 – 10 стирок

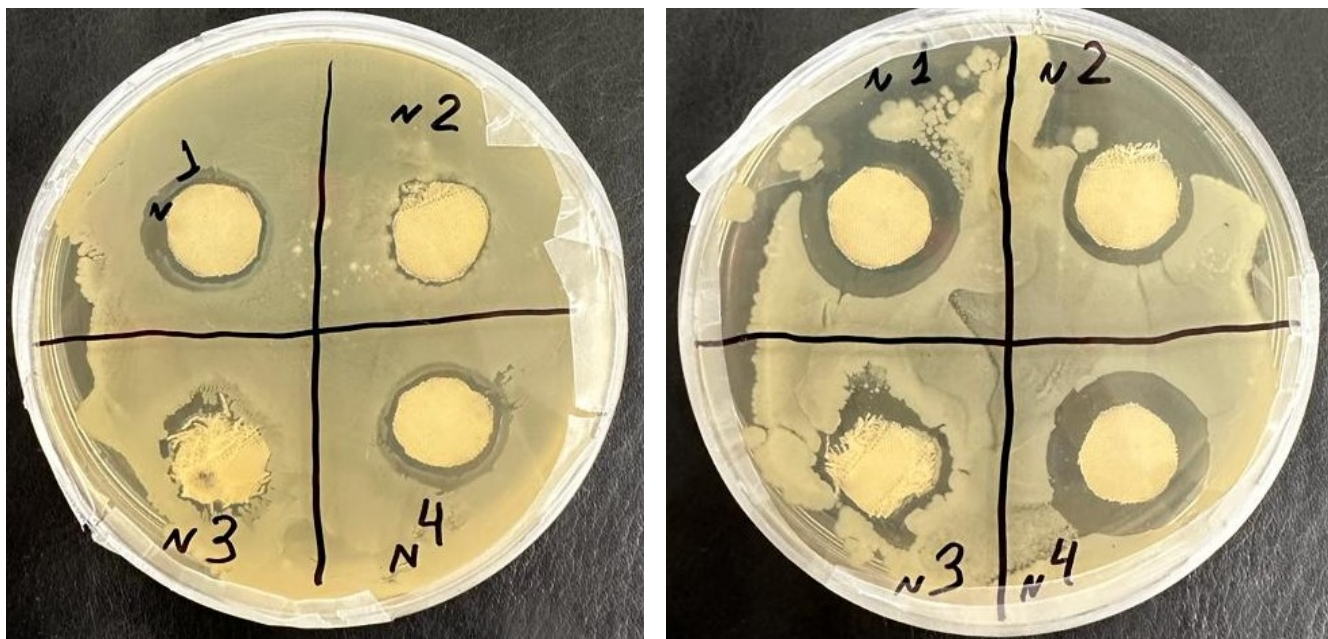


Рисунок 3.30 – Зоны подавления роста микроорганизмов на ткани, обработанной ПГМГ-ГХ после стирки: 1 – 1 стирка, 2 – 5 стирок, 3 – 10 стирок

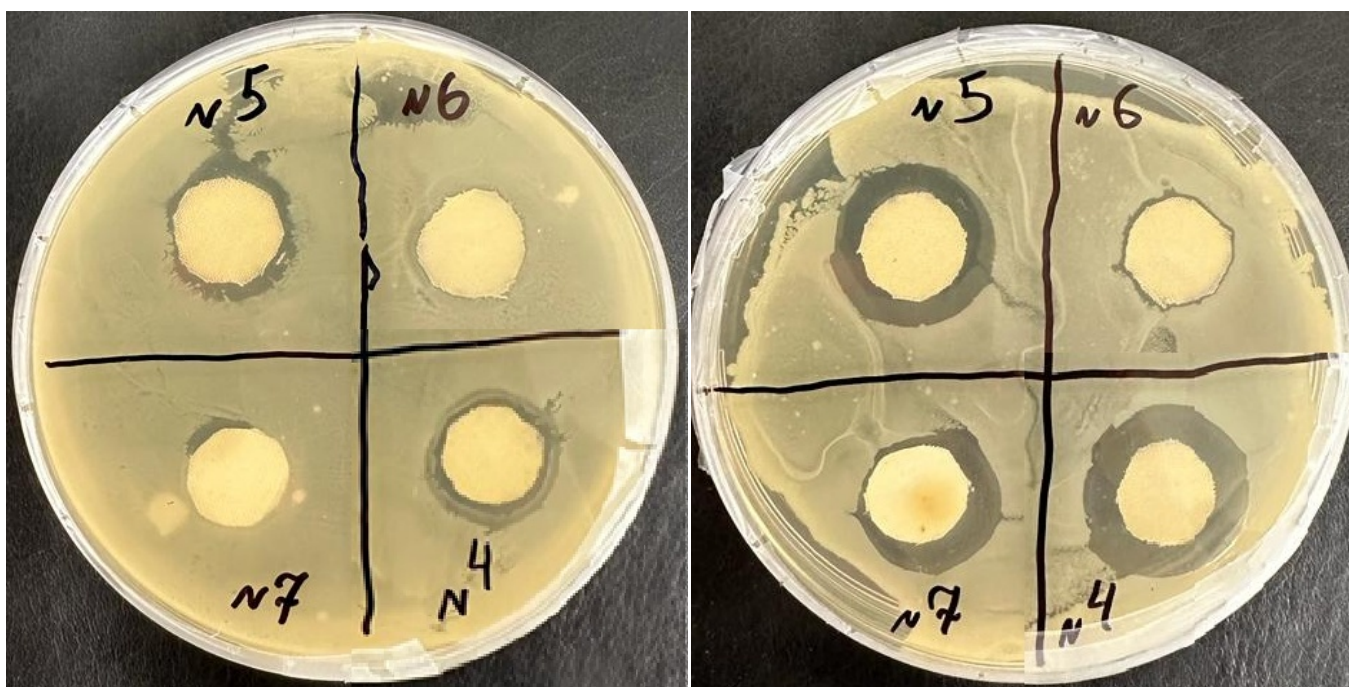


Рисунок 3.31 – Зоны подавления роста микроорганизмов на ткани, обработанной тройной композицией после стирки: 4 – 1 стирка, 5 – 5 стирок, 6 – 10 стирок

Таблица 3.17 – Огнезащитные и антимикробные свойства модифицированных материалов, подвергшихся многократной стирке

Модификатор	КО при 400 ° С, %				Температура максимальной скорости разложения, ° С				Зона подавления роста микроорганизмов, мм			
	Количество стирок, шт.											
	-	1	5	10	-	1	5	10	-	1	5	10
ПГМГ-ГХ	-	-	-	-	-	-	-	-	4,75	3,25	1	1,25
ЛФМ-НФ + ПФА	45	17	16	15	281	343	344	353	-	-	-	-
ЛФМ-НФ + ПФА + ПГМГ-ГХ	43	17	18	19	276	338	340	337	3,75	3,5	2,5	0,25

Таким образом, на основе нового синтезированного латекса ЛФМ-НФ разработан оптимальный состав композиции с антипиреном ПФА и ПГМГ-ГХ, сообщаящий волокнистым материалам комплекс защитных свойств – высокий уровень водо-, маслоотталкивания, огнестойкости, а также биоцидности, что позволит использовать такие материалы для одежды пожарных, сотрудников МЧС, а также для обивки салонов поездов, машин, самолетов и т.д.

3.4. Исследование эффективности флюидной технологии для проведения процессов синтеза фторполимера и придания волокнистому материалу защитных свойств

В последние годы для модифицирования волокнистых материалов фторполимерами широкое развитие получила флюидная технология, основанная на использовании сверхкритического диоксида углерода (СК CO₂) как среды для проведения реакций синтеза полимеров и модифицирования текстильных материалов [165]. Такая технология является перспективной ввиду использования экологиче-

ски безопасного для окружающей среды CO_2 , который, благодаря малым значениям вязкости и поверхностного натяжения CO_2 , способствует проникновению полимера в поверхностные поры и дефекты ткани, создавая при этом максимально однородные и бездефектные покрытия. Следовательно, синтез полиПФП и обработка фторполимерными композициями волокнистых материалов в среде СК CO_2 являются актуальными задачами и требуют дальнейшего изучения.

Преимущества данного метода в том, что CO_2 не горючий, не токсичный, относительно инертен в химических процессах, переходит в сверхкритическое состояние при довольно низких параметрах процесса (давление 72,835 атм, температура 31,1 °C). Кроме того, отсутствует необходимость в очистке ткани от растворителя (диоксида углерода), так как при снижении температуры или давления он возвращается в газообразное состояние [165].

В качестве волокнистого материала использовали вязкую ткань. Для определения смачиваемости модифицированного материала помимо капельного метода, основанного на использовании тестовых жидкостей, также определяли стойкость к поверхностному смачиванию (испытание разбрызгиванием).

3.4.1. Получение поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрила в среде сверхкритического диоксида углерода и исследование эффективности придания волокнистому материалу антиадгезионных свойств

Синтез полиПФП в среде СК CO_2 осуществлялся на установке, показанной на рисунке 2.2. Для проведения этих процессов использовалось оборудование на базе МГУ им. М.В. Ломоносова и ИНЭОС РАН [205]. Сотрудникам этих научных организаций, в частности Казарян П.С., Эльмановичу И.В. и Стаханову А.И., выражается особая благодарность за помощь в проведении исследований.

При полимеризации ПФП в среде СК CO_2 инициатором выступал ДАК (азобисизобутиронитрил). Для синтеза фторполимера в реактор помещали мономер, инициатор в количестве 1 % от массы мономера и магнитную мешалку для перемешивания [232]. Синтез проводили согласно методике, описанной в главе

2.2 методического раздела. Параметры перехода CO_2 в сверхкритическое состояние выбраны с учетом экспериментов, проводимых с подобными мономерами [170]. Конверсия мономера составила – 85 % [194]. Для сравнения был использован полимер, полученный миниэмульсионной полимеризацией (МЭП), но представленный не в форме латекса, а полимера, составляющего его основу (полиПФП). По своим органолептическим показателям полимер, синтезированный в среде СК CO_2 , менее вязкий и тягучий, чем полимер, полученный МЭП, что может быть связано с меньшим значением молекулярной массы [53].

Для нахождения значений давления и температуры, при которых фторполимер будет осаждаться на ткань, была построена фазовая диаграмма (рисунок 3.32) для двух фторполимеров: первый – полученный по методу МЭП, второй – синтезированный в СК CO_2 . Фазовая диаграмма для обоих полиПФП имеет вид, типичный для систем полимер–сверхкритический CO_2 , то есть линейную зависимость давления в реакторе от температуры процесса, что подтверждают и другие исследования на эту тему. Фазовая диаграмма для исследованного в работе [172] сополимера перфторгексилэтилметакрилата (сокращенно С6) и винилпивалата также имеет линейный характер и практически совпадает с фазовой диаграммой для полиПФП, полученного миниэмульсионной полимеризацией.

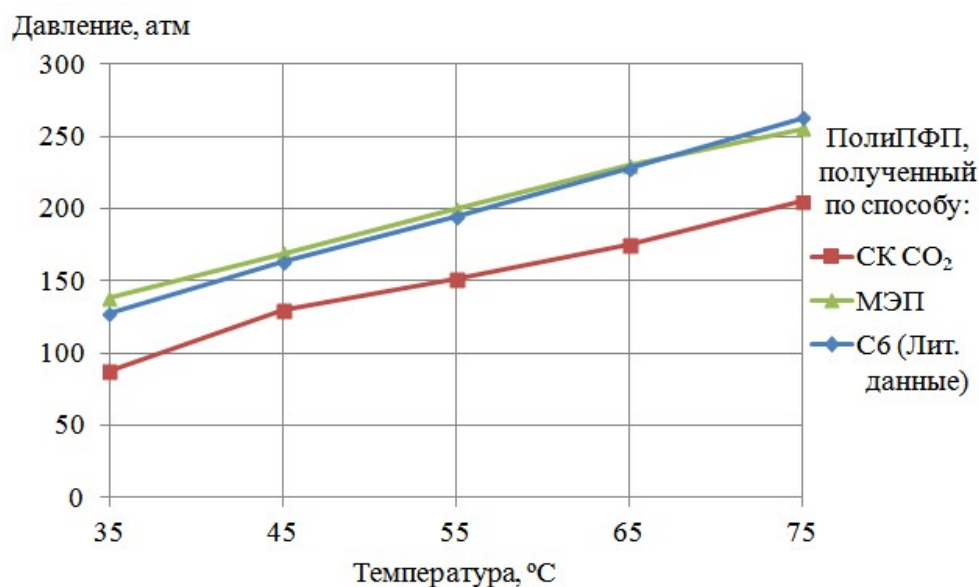


Рисунок 3.32 – Фазовая диаграмма системы полиПФП– CO_2 , построенная для полимера, синтезированного методами МЭП и полимеризации в СК CO_2

Как видно из рисунка 3.32 оба полимера хорошо растворяются в СК CO_2 при низких давлениях. Полимер, синтезированный в среде СК CO_2 , растворялся в более мягких условиях, чем полимер, полученный МЭП (вероятно из-за низкой вязкости, и, следовательно, молекулярной массы), что позволит проводить гидро-, олеофобную обработку ткани с меньшими энергозатратами [194].

Для модифицирования вязкой ткани фторполимер помещали в реактор в количестве 2 % от массы материала. После этого закачивали CO_2 , нагнетали давление и повышали температуру до значений, необходимых для растворения полимера в CO_2 , согласно фазовой диаграмме на рисунке 3.32. После растворения полиПФП равномерно распределялся в толще ткани благодаря высокой проникающей способности CO_2 и отсутствию капиллярных эффектов вследствие газообразного способа удаления CO_2 . После выдерживания в течение 3 ч в указанных условиях реактор медленно декомпрессировали и извлекали модифицированную ткань [205].

Для модифицированных материалов были изучены масло- и водоотталкивающие свойства капельным методом с помощью тестовых жидкостей и стойкость к поверхностному смачиванию, результаты представлены в таблице 3.18.

Таблица 3.18 – Зависимость гидро-, олеофобных свойств модифицированной вязкой ткани от способа модифицирования

Способ модифицирования	Форма полимера, условия получения	Му, усл.ед.	Во, балл	Испытание разбрызгиванием
Пропитка	латекс ЛФМ-НФ	100	5	-
Обработка в среде СК CO_2	полиПФП, полученный МЭП	90-100	6-7	70
	полиПФП, синтезированный в СК CO_2	60-80*	5	50

*результат, полученный для хлопколавансовой ткани

При сравнении способов обработки видно, что модифицирование в среде СК CO_2 сообщает волокнистому материалу более высокий комплекс антиадгезионных свойств, чем при пропитке тем же полимером в форме водной дисперсии –

латекса, благодаря отсутствию в составе поверхностного слоя гидрофильного ПАВ. ПолиПФП, синтезированный по флюидной технологии, придает материалу более низкий уровень водо-, маслоотталкивающих свойств, что может быть связано с недостаточно высокой молекулярной массой фторполимера. Однако использование для модифицирования хлопкалавсановой ткани показывает более высокий результат по маслоотталкиванию – 80 усл. ед., вместо 60 усл. ед. на вискозной [194].

Для более точной оценки эффективности полиПФП, синтезированного в СК CO_2 , определяли краевой угол смачивания (КУС) водой и его зависимость от времени, а также свободную энергию поверхности (СЭП) обработанной ткани. Для этого капли воды помещали на ткань и с помощью видеокамеры фиксировали изображения каждые 1-5 минут до полного впитывания капель. Краевой угол (θ_v) определяли, обрабатывая полученные изображения с помощью программы AutoCad. Расчет среднего значения краевого угла проводился при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Эксперимент проводился на образцах вискозной ткани (А), обработанной в среде СК CO_2 полимером, синтезированным методом миниэмульсионной полимеризации, а также на образцах вискозной (Б) и хлопкалавсановой (В) тканей, обработанных в среде СК CO_2 полимером, синтезированным в СК CO_2 . Краевой угол смачивания образцов за первые 5 минут эксперимента показан на рисунке 3.33. Результаты измерения краевых углов смачивания водой свидетельствуют о том, что поверхность образцов А и В после обработки ее гидрофобизатором приобрела ультрагидрофобные свойства ($\theta_v > 120^\circ$), а образец Б – гидрофобные свойства ($90^\circ < \theta_v < 120^\circ$). Из рисунка 3.33 видно, что хлопкалавсановая ткань, обработанная полимером, полученным в среде СК CO_2 (образец В), показывает несколько более высокие краевые углы, чем вискозная (образцы А и Б). Все образцы за первые 5 минут исследования демонстрируют одинаковую скорость снижения КУС [232].

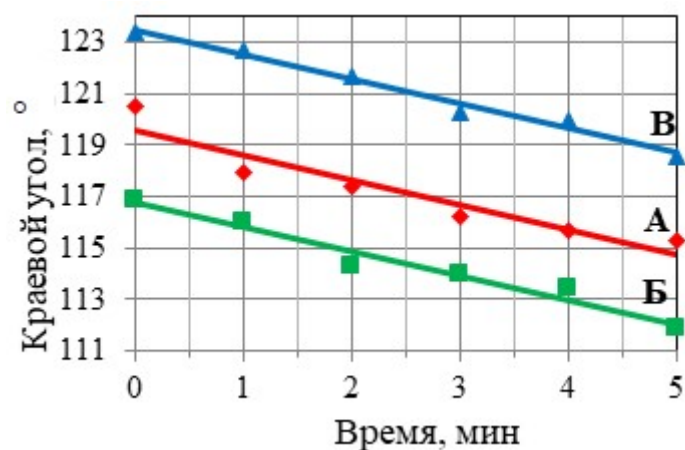


Рисунок 3.33 – Изменение краевого угла смачивания водой во времени на образцах А, Б, В

Затем угол смачивания начинает интенсивно снижаться, но так как время испарения каплей у всех тканей разное (для образцов А и В – 245 мин, а для Б – 50 мин), то вводится понятие нормированного времени, при котором весь период эксперимента для каждой ткани принимается за единицу, а нормированное время определяется как отношение времени, при котором фиксировались КУС, к общему времени эксперимента. Динамика медленного испарения каплей воды на поверхности обработанных материалов представлена на рисунке 3.34. Как видно из этих данных после достижения определенного критического угла (около 100 градусов) капли воды начинают быстро растекаться по поверхности ткани, причем независимо от условий получения полимера [233].

Проведенные расчеты показали существенное увеличение погрешности измерения перед растеканием капли, что связано с неравномерностью процесса, когда одна часть каплей уже имеет практически нулевой краевой угол, а другая еще сохраняет свою форму. Разницу в водоотталкивающих свойствах можно объяснить низкой молекулярной массой полимера, полученного в среде СК CO_2 , из-за чего макромолекулы модификатора проникают в более глубокие слои волокна, и их концентрация на поверхности снижается. Применение того же полимера для обработки хлопка-вискозы показывает более высокий и устойчивый во времени гидрофобный эффект, что вероятно связано с более высокой поверхност-

ной плотностью (вискозная ткань – 160 г/м^2 , хлопколавсановая – 310 г/м^2) и низкой удельной поверхностью [233].

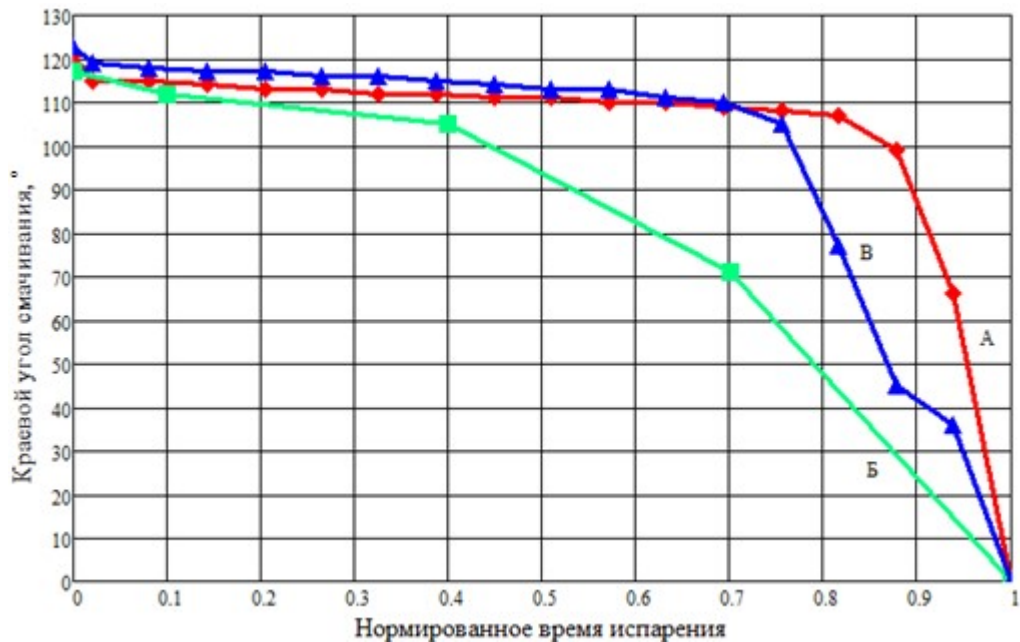


Рисунок 3.34 – Зависимость квазистатически отступающего краевого угла смачивания от времени в процессе испарения капель воды на образцах А, Б и В

Одной из важнейших характеристик полимерного материала является структура его поверхностного слоя. Как указывалось ранее для сообщения ткани антиадгезионных свойств необходимо снизить ее поверхностную энергию. СЭП определяет смачиваемость полимера, с ее помощью можно установить разницу в свойствах тканей, обработанных полиПФП, полученного МЭП и синтезированного в среде СК CO_2 . Свободную поверхностную энергию тканей рассчитывали на основании молекулярной теории смачивания в рамках подхода Оунса, Вендта, Рабея и Къельбле (ОВРК), используя соотношение (2.24) [217]:

В рамках этого подхода для экспериментального определения полярной и дисперсионной составляющих удельной свободной поверхностной энергии тканей необходимо измерить краевые углы тестовых жидкостей с различным поверхностным натяжением, полярная и дисперсионная составляющая которых значительно отличаются. В качестве таких жидкостей были выбраны вода (жидкость с большей полярной составляющей поверхностной энергии) и диметилсульфок-

сид (ДМСО – жидкость с большей дисперсионной составляющей поверхностной энергии). Кроме того, в качестве тестовых жидкостей также возможно применение диодметана, тиодигликоля, формамида, глицерина (ГЦ) и этиленгликоля (ЭГ), поверхностное натяжение которых приведено в таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Полярные и дисперсионные компоненты поверхностного натяжения тестовых жидкостей [234]

Жидкость	σ_L^D , мДж/м ²	σ_L^P , мДж/м ²	σ_L , мДж/м ²
Вода	22	50,2	72,2
Глицерин	34	30	64
Этиленгликоль	29,3	19	48,3
ДМСО	36	8	44

Смачиваемость модифицированного материала различными тестовыми жидкостями оценивали по величине КУС. Полученные значения краевых углов смачивания жидкостями образцов представлены в таблице 3.20 [235].

Таблица 3.20 – Краевой угол смачивания тестовыми жидкостями модифицированных тканей

Тестовая жидкость	КУС, °		
	Образец А	Образец Б	Образец В
Вода	121±2	117±3	123±5
Глицерин	112±2	106±2	112±3
Этиленгликоль	107±2	107±2	108±2
ДМСО	92±5	69±4	82±2

Результаты расчета свободной поверхностной энергии (таблица 3.21) по данным измерения краевого угла смачивания водой и ДМСО свидетельствуют о том, на поверхности всех тканей сосредоточены преимущественно фторированные группы, независимо от способа обработки и вида ткани. Поверхностная энергия образца А оказалась ниже, чем у образца Б, обработанного полимером, синтезированным в СК СО₂, при схожей шероховатости поверхности у вязкозных тканей. Это может быть связано с более эффективной упаковкой фторалкильных групп (CF₃) на образце А и на границе раздела с воздухом по сравнению с образцом Б, также на это может оказывать эффект большая молекулярная масса моди-

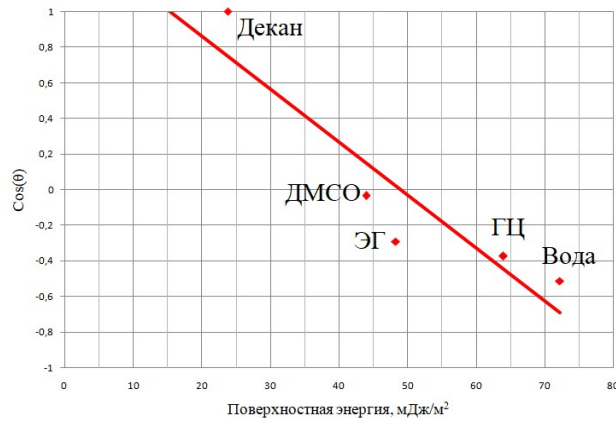
фикатора. Поверхностная энергия образца В оказалась также выше, чем у Б вследствие большей шероховатости хлопколавсановой ткани [235].

Таблица 3.21 – Поверхностная энергия модифицированных волокнистых материалов (по методу ОВРК)

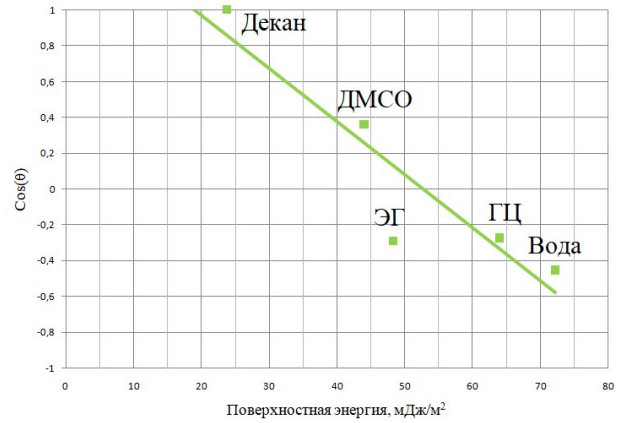
Образец	σ_S^D , мДж/м ²	σ_S^P , мДж/м ²	σ_S , мДж/м ²	КУС по ДМСО, °	КУС по воде, °	Му, усл. ед.	Во, балл
А	11,91	0,04	11,95	92	121	90–100	6-7
Б	17,67	0,0001	17,67	69	117	60	5
В	12,22	0,01	12,23	82	123	80	5

СЭП всех тканей оказалась ниже, чем у волокнистого материала, модифицированного полиПФГА – 19 мДж/м² [53] или латексом ЛФМ-Н, на основе полиПФП – 22,4 мДж/м² [57]. Это показывает, что при модифицировании ткани в среде СК СО₂ на ее поверхности происходит более эффективная упаковка групп (CF₃), что приводит к низкой СЭП. Из таблицы 3.21 также видно, что все образцы имеют близкую к нулю полярную составляющую поверхностной энергии из-за значительно преобладающей дисперсионной, поэтому модифицированные ткани приобретают свойство гидро-, олеофобности.

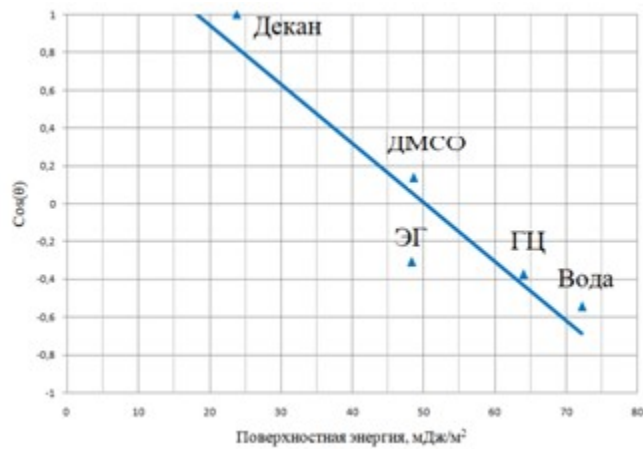
Другим способом определения поверхностной энергии материала является метод Зисмана, который основан на принципе, что свободная энергия твердой поверхности пропорциональна поверхностному натяжению жидкости, полностью смачивающей эту поверхность (т.е. $\theta = 0^\circ$). Графики на рисунке 3.35 строили методом экстраполяции данных по краевым углам смачивания разными жидкостями в зависимости от их поверхностного натяжения. Усредненную прямую продлевали до линии $\cos \theta = 1$, значение в точке пересечения линий и является критической поверхностной энергией.



А



Б



В

Рисунок 3.35 – График Зисмана для образцов: А, Б и В

КУС определены с использованием 5 тестовых жидкостей – вода, ДМСО, глицерин, этиленгликоль и n-декан (поверхностное натяжение 23,8 мДж/м²). Из графиков следует, что СЭП для образца А = 15 мДж/м², Б = 19 мДж/м², В = 18 мДж/м² (таблица 3.23). Разницу в результатах на образцах А, Б и В по сравнению с расчетами СЭП по методу ОВРК можно объяснить тем, что теория Зисмана является упрощенной, т.к. она основана на однопараметрической модели и хорошо работает только на неполярных поверхностях. В этом методе игнорируются межмолекулярные взаимодействия между жидкостью и твердым телом. Однако, результаты СЭП для образцов А и Б, рассчитанные по этому методу относительно близки к значениям, полученным по методу ОВРК (таблица 3.23).

Для оценки СЭП также строили графики Оунса-Уэндта. Этот метод является производным от метода ОВРК, но при этом позволяет использовать более двух тестовых жидкостей (рисунок 3.36).

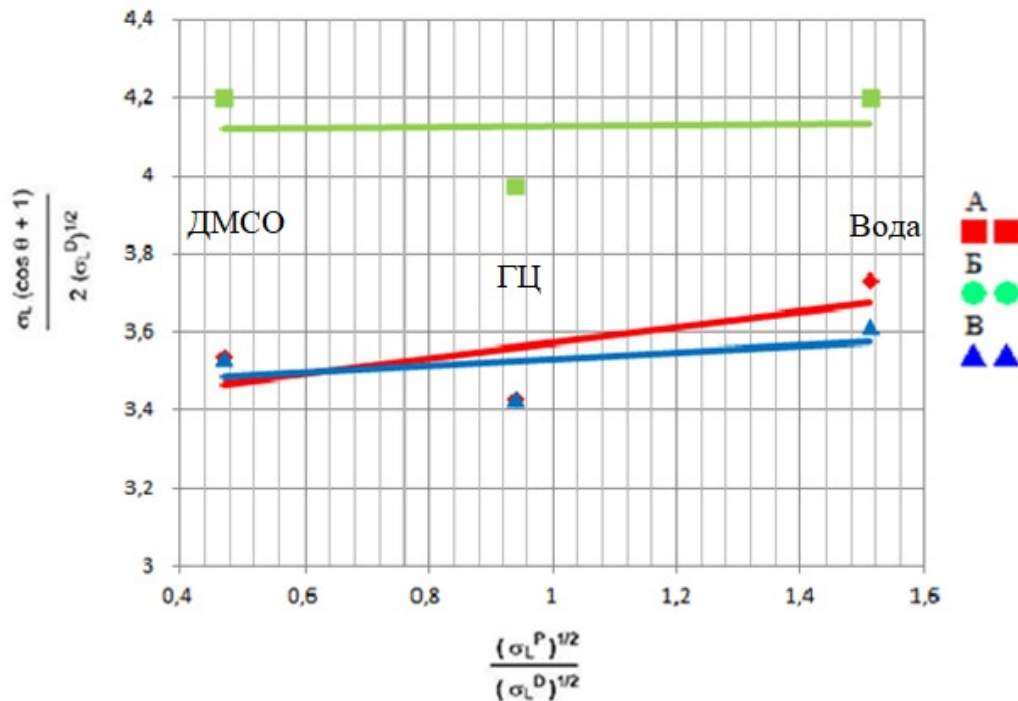


Рисунок 3.36 – График Оунса-Уэндта для образцов А, Б и В

Для построения зависимости ординаты графика от квадратного корня соотношения полярной и дисперсионной составляющих был использован метод наименьших квадратов, с помощью которого аппроксимировались данные для воды, глицерина и ДМСО. Из рисунка 3.36 можно заметить, что в связи с меньшей СЭП образцов А и В их линии на графике расположены ниже, чем для образца Б, значения ординаты которых незначительно больше. Значение $\sqrt{\sigma_S^D}$ для поверхности исследуемой ткани определялось как ордината пересечения аппроксимационной прямой с осью ординат, а $\sqrt{\sigma_S^P}$ как тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс. Полученное уравнение линейной регрессии имеет вид для А:

$$y = 0,1985x + 3,3748; \quad (3.5)$$

для Б:

$$y = 0,0121x + 4,1152; \quad (3.6)$$

для В:

$$y = 0,0875x + 3,4435 \quad (3.7)$$

Из аппроксимационной зависимости находили СЭП и ее компоненты, которые представлены в таблице 3.22.

Таблица 3.22 – Поверхностная энергия модифицированных тканей с использованием тестовых жидкостей методом Оунса-Уэндта

Образец	σ_S^D , мДж/м ²	σ_S^P , мДж/м ²	σ_S , мДж/м ²
А	11,39	0,04	11,43
Б	16,94	0,0001	16,94
В	11,86	0,01	11,87

Поверхностная энергия всех образцов получилась довольно низкой (менее 20 мДж/м²), особенно у образцов А и В – порядка 12 мДж/м², что говорит о хороших отталкивающих свойствах модифицированных материалов.

Сравнение результатов по расчету поверхностной энергии с помощью разных методов приведено в таблице 3.23. Разница между графическим (Оунса-Уэндта) и аналитическим нахождением СЭП по методу ОВРК оказалась менее 5 % (для образца А – 4,3 %, Б – 4,1 %, В – 3 %), что подтверждает корректность проведенных расчетов.

Таблица 3.23 – Поверхностная энергия модифицированных волокнистых материалов при расчете методами ОВРК, Зисмана и Оунса-Уэндта

Образец	Поверхностная энергия, мДж/м ²		
	Метод ОВРК	Метод Зисмана	График Оунса-Уэндта
А	11,95	15	11,43
Б	17,67	19	16,94
В	12,23	18	11,87

Таким образом, показано, что экологически чистая по сравнению с методом пропитки технология обработки текстильных материалов фторсодержащим полимером в среде СК СО₂ обладает высокой эффективностью – ткани приобретают свойство несмачиваемости к различным жидкостям – с преобладающей полярной или дисперсионной составляющей поверхностной энергии. При сравнении по-

лиПФП, полученного МЭП и в среде СК CO_2 , для сообщения антиадгезионных свойств волокнистому материалу по флюидной технологии более высокие показатели демонстрирует фторполимер, полученный миниэмульсионной полимеризацией. Следовательно, применение такого полимера в составе композиции позволит сообщить ткани наиболее высокий уровень защитных свойств.

3.4.2. Исследование защитных свойств волокнистых материалов, модифицированных в среде сверхкритического диоксида углерода композициями на основе поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата

Получение композиций по флюидной технологии происходит в реакторе высокого давления (рисунок 2.2) после перехода диоксида углерода в сверхкритическое состояние при нагнетании давления. Главное условие образования композиции заключается в том, что ее компоненты должны растворяться в среде СК CO_2 . Ранее нами было установлено, что полиПФП хорошо растворяется в этой среде. Однако информация о растворимости замедлителей горения и биоцидов в литературных источниках отсутствует. Поэтому необходимо было исследовать эту способность у антипиренов и антимикробного препарата, представленных в предыдущих разделах (3.2, 3.3).

К сожалению, часть рассматриваемых в работе антипиренов – ПФА и Нофлан не растворились в среде СК CO_2 , поэтому для придания волокнистым материалам огнезащитных свойств рассматривали антипирены Flamatic DM-3088 и Aflammit KWB. Также возможно применение для этих целей политетрафторэтилена, кислородный индекс которого равен 95 [191]. Результаты определения КИ обработанной ткани представлены в таблице 3.24.

При обработке материала по флюидной технологии Flamatic DM-3088 наблюдается следующая зависимость – при увеличении концентрации антипирена до 15 % КИ повышается, а при дальнейшем увеличении до 30 %, начинает снижаться. Модификация ткани Aflammit KWB при повышении его концентрации демонстрирует снижение КИ материала, вследствие ухудшения растворимости

Aflammit KWB в среде СК CO_2 , и при 15 % он практически не осаждается на поверхности ткани, поэтому, обработка им волокнистого материала по флюидной технологии является неэффективной. Модифицирование ПТФЭ также не сообщило ткани требуемый уровень огнезащитных свойств ($\text{КИ} > 27 \%$). Следовательно, для получения огнезащитного покрытия на волокнистом материале был выбран замедлитель горения Flamatic DM-3088 с концентрацией 15 % от массы ткани, этот антипирен был включен в состав многофункционального модифицирующего препарата [228].

Таблица 3.24 – Огнезащитные свойства модифицированной ткани

Антипирен	Содержание антипирена в зависимости от массы ткани, %	КИ, %
Aflammit KWB	4	25,3
	15	23
ПТФЭ	4	25,8
Flamatic DM-3088	7,5	23
	15	28
	30	24,5

Проблема, возникшая при обработке ткани биоцидом по флюидной технологии, заключалась в том, что ПГМГ-ГХ также не растворялся в среде СК CO_2 . Для решения этой проблемы были выбраны два способа. Первый заключался в получении композиции ПГМГ-ГХ с Flamatic DM-3088 и дальнейшем нанесении вместе с полиПФП на ткань (образец Т6). Второй способ предполагает две стадии с разной последовательностью обработки. Первая состоит в том, что сначала ткань пропитали ПГМГ-ГХ по традиционной технологии, а затем – обработали Flamatic DM-3088 и полиПФП в среде СК CO_2 (образец Т7). Вторая – наоборот, на первой стадии обработка полиПФП и замедлителем горения по флюидной технологии, а на второй уже пропитка биоцидом (образец Т8). Во всех случаях на ткани сформировался достаточный уровень огнезащитных и антиадгезионных свойств, однако первый способ в силу технологического преимущества (одностадийный процесс) более предпочтителен (см. таблицу 3.25) [228].

Таблица 3.25 – Защитные свойства модифицированной ткани

Образец	Му, усл. ед.	Во, балл	КУС, °	КИ, %
T6	110	5	126	29
T7	120	5	120	28
T8	120	5	127	28

При сравнении термогравиметрической кривой исходной ткани (рисунок 3.16) и модифицированной тройной композицией – полиПФП, Flamatic DM-3088, ПГМГ-ГХ (рисунок 3.37), видно, что скорость разложения модифицированного материала по сравнению с исходной замедляется. Температурный интервал первого пика скорости разложения сдвигается с 355 °С для исходной ткани в область более низких температур 304 °С, а второго – с 484 °С до 444 °С. Значения коксового остатка (КО, %) при температуре 400 °С увеличиваются с 15 % для исходной ткани до 63 % – для тройной композиции в среде СК CO₂, что говорит о хороших огнезащитных свойствах ткани.

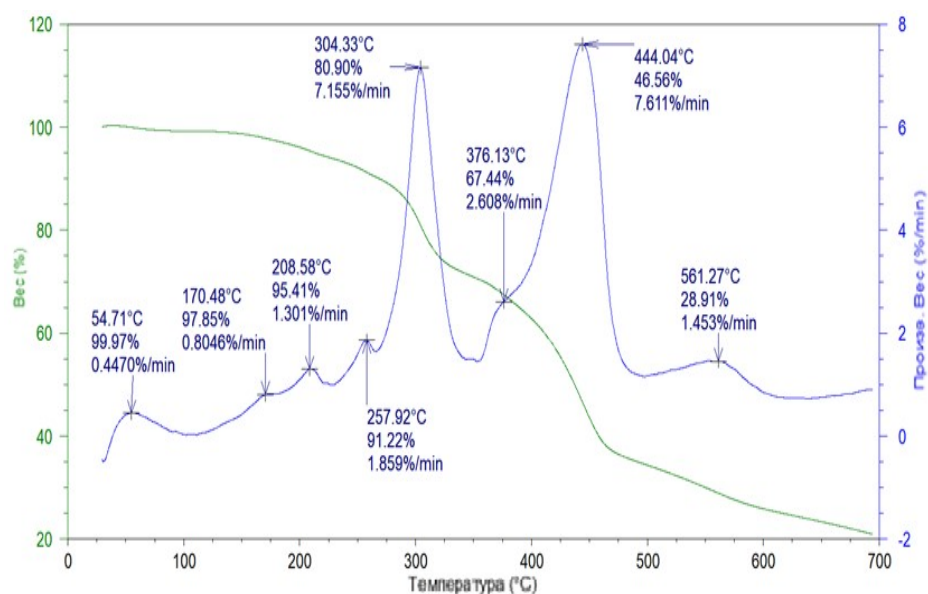


Рисунок 3.37 – Термогравиметрическая кривая ткани, модифицированной полиПФП, Flamatic DM-3088 и ПГМГ-ГХ в среде СК CO₂

Антимикробные свойства ткани, модифицированной многокомпонентным составом по флюидной технологии, определяли измерением зоны подавления роста *Bacillus Subtilis* (сенная палочка), результаты представлены на рисунке 3.38

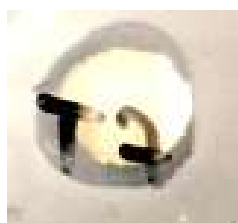
и в таблице 3.26. Из образцов, обработанных в среде СК CO_2 , наилучшие биоцидные свойства демонстрирует образец Т6, полученный одностадийным способом обработки. Хорошие показатели также демонстрирует образец Т7, где ткань сначала пропитали антимикробным препаратом традиционным способом, а затем модифицировали гидро-, олеофобизатором и антипиреном по флюидной технологии. Однако, если на первой стадии ткань пропитать латексом и замедлителем горения (образец Т8), то при модифицировании его в среде СК CO_2 на поверхности образца ПГМГ-ГХ не фиксируется ввиду того, что обработка фторполимером приводит к созданию на ткани низкоэнергетической поверхности [230].

Таблица 3.26 – Результаты микробиологических испытаний образцов ткани

Образец	Средняя зона подавления, мм
Т6	3,5
Т7	2,75
Т8	0



а



б



в

Рисунок 3.38 – Зоны подавления роста микроорганизмов на образцах:

а – Т6, *б* – Т7, *в* – Т8

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что обработка в среде СК CO_2 композицией, включающей полиПФП – 2 % от массы ткани, ПГМГ-ГХ – 2,5 %, Flamatic DM-3088 – 15 %, придает волокнистому материалу комплекс защитных свойств – водо-, маслоотталкивающих, огнезащитных и антимикробных.

Для нахождения влияния обработки ткани модифицирующими препаратами в среде СК CO_2 на прочностные свойства было определено разрывное усилие нитей, полученных из модифицированных материалов, на машине РМ-3-1, результаты представлены в таблице 3.27. Обработка волокнистых материалов тройной

композицией на всех образцах привела к повышению физико-механических свойств нити, особенно для образца, модифицированного в одну стадию – Т6 (повышение прочности на 20 %).

Таблица 3.27 – Физико-механические свойства нитей, модифицированных тройной композицией, включающей полиПФП, Flamatic DM-3088 и ПГМГ-ГХ, по флюидной технологии

Образец	Линейная плотность, текс	Удлинение, %	Разрывная нагрузка, Н	Относительная прочность, сН/текс	Изменение прочности, %
Исходная	18,6	5,96	2,59	13,92	-
Т6	22,21	6,52	3,72	16,75	+20,3
Т7	23,41	8,4	3,77	16,1	+15,7
Т8	15,09	3,78	2,33	15,45	+11

При исследовании устойчивости защитных свойств модифицированного материала к многократным стиркам видно, что все защитные свойства материала снижаются после стирки (рисунки 3.39, 3.40, таблица 3.28), однако, тем не менее, не исчезают полностью, сохраняя минимальный уровень защиты ткани от воздействия внешних факторов окружающей среды, особенно хорошо сохранились огнезащитные свойства модифицированного материала.

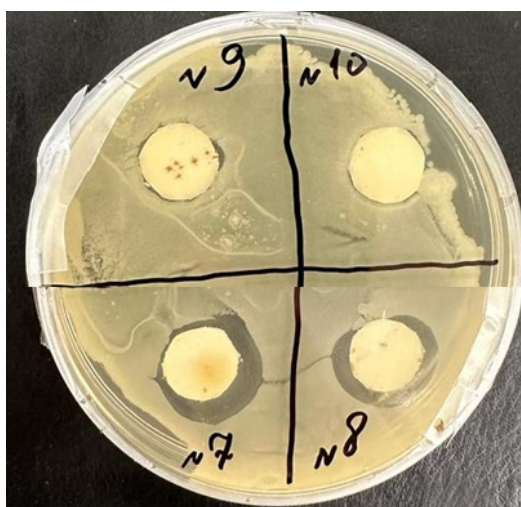


Рисунок 3.39 – Зоны подавления роста микроорганизмов на образце Т6 после стирки: 7 – без стирки, 8 – 1 стирка, 9 – 5 стирок, 10 – 10 стирок

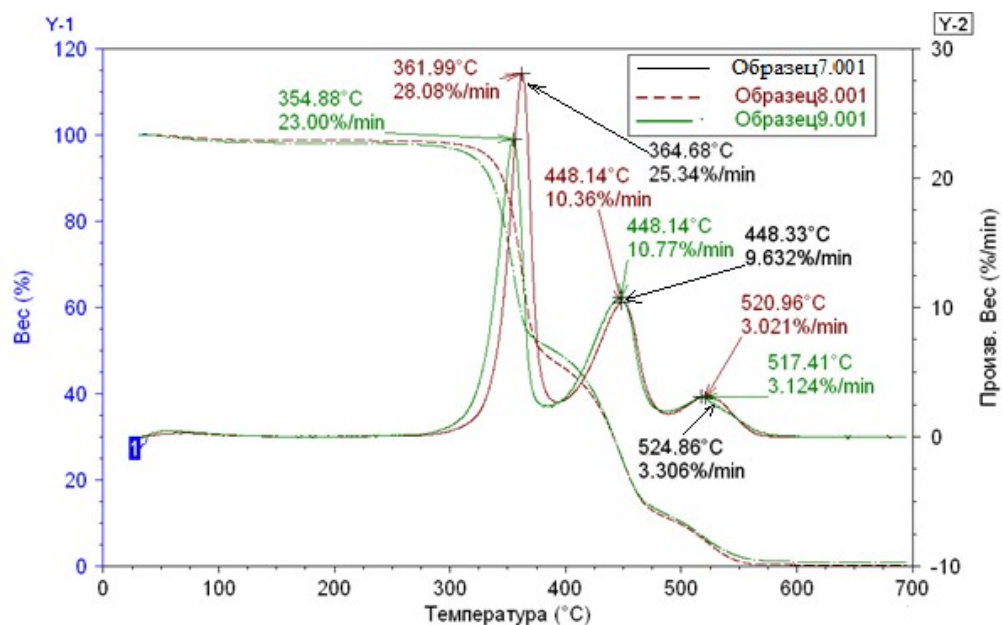


Рисунок 3.40 – Термогравиметрические кривые ткани, модифицированной полиПФП, ПГМГ-ГХ и Flamatic DM-3088 по флюидной технологии: Образец 7 – 1 стирка, Образец 8 – 5 стирок, Образец 9 – 10 стирок

Таблица 3.28 – Защитные свойства материала, модифицированного тройной композицией по флюидной технологии, после стирки

Свойства	Количество стирок, шт.			
	-	1	5	10
Му, усл. ед.	110	70	70	60
Во, балл	5	4	3-4	3
КО при 400 °C, %	63	44	45	48
Зона подавления роста микроорганизмов, мм	3,5	0,8	0,1	0,1

Таким образом показано, что флюидная технология позволяет получать покрытия на волокнистых материалах, сообщающие им комплекс защитных свойств – водо-, маслоотталкивание, огнестойкость и антимикробность, а также повышает физико-механические характеристики тканей. К сожалению, после стирок эти свойства снижаются, но не исчезают до конца, следовательно, метод обработки ткани в среде СК CO_2 является перспективным и должен широко внедряться в промышленность, в т. ч. благодаря своей экологической безопасности.

На основании выполненных исследований в производственных условиях ООО «Сверхкритические технологии» проведена апробация, в результате которой

была подтверждена эффективность разработанной технологии модифицирования волокнистых материалов в среде сверхкритического CO_2 для сообщения им комплекса защитных свойств. Акт внедрения приведен в Приложении А.

Проведен сравнительный анализ двух технологий получения многофункционального покрытия на волокнистом материале – метод пропитки и в среде СК CO_2 . Выбор технологии может быть обусловлен ресурсами компании, наличием оборудования, производственной мощности. Преимущество традиционной технологии заключается в простоте и высокой доступности. Однако использование воды в качестве среды для нанесения приводит к ряду проблем:

1. Нагревание материала в процессе сушки и термофиксации потребляет огромное количество электроэнергии;
2. Высокий расход воды, необходимость ее очистки и утилизации;
3. Поверхностное натяжение жидкости не позволяет добиваться равномерного и однородного нанесения покрытий в малых порах материала из-за капиллярных эффектов [236].

Флюидная технология решает указанные проблемы и позволяет:

1. Использовать в качестве антиадгезионного препарата коагулум – побочный продукт реакции синтеза латекса, представляющий собой слипшиеся частицы полимера, обычно подлежащие утилизации, что снижает расход дорогого фтормономера;
2. Избежать использования и загрязнения воды в процессе нанесения покрытий и издержек, связанных с очисткой отработанной воды;
3. Существенно сократить затраты электроэнергии при финишной обработке (до ~ 1 кВт ч/ кг) [236].

Для упрощенного анализа экономической эффективности метода пропитки был рассчитан расход электроэнергии при модифицировании волокнистого материала. Расход электричества по флюидной технологии взят из литературных данных [236]. Рассмотрены 3 зарубежные популярные сушильно-ширильные стабилизационные машины (СШСМ) и отечественная [237]. Они универсальны, способны выполнять целый комплекс операций отделки: пропитку, сушку, термоста-

билизацию, фиксацию термореактивных смол на волокне, ширение по утку, усадку по основе и другие операции. Подсчет минимальной продолжительности работы этих устройств с учетом мощности позволит установить расход электроэнергии. Для расчета было выбрано время – 18 минут, поскольку ткань для нанесения покрытия должна находиться в пропиточной ванне с последующим отжимом (3 минуты), в сушильной машине (10 минут) и в камере термофиксации (5 минут). Расход электроэнергии составит:

1) СШСМ фирмы «Текстима» (Германия):

Мощность – 365 кВт;

Расход электроэнергии: $365 \text{ кВт} \times 0,3 \text{ ч} = 109,5 \text{ кВт}\cdot\text{ч}$.

2) СШСМ фирмы «Вакаяма» (Япония):

Мощность – 572 кВт;

Расход электроэнергии: $572 \text{ кВт} \times 0,3 \text{ ч} = 171,6 \text{ кВт}\cdot\text{ч}$.

3) СШСМ фирмы «Элитекс» (Чехия):

Мощность – 680 кВт;

Расход электроэнергии: $680 \text{ кВт} \times 0,3 \text{ ч} = 204 \text{ кВт}\cdot\text{ч}$.

4) Линия для комбинированной отделки [237]:

Мощность – 20,6 кВт;

Расход электроэнергии: $20,6 \text{ кВт} \times 0,3 \text{ ч} = 6,18 \text{ кВт}\cdot\text{ч}$.

В результате расчета электроэнергии, потребляемой СШСМ, видно, что минимальный расход равен 6,18 кВт·ч, что более чем в 6 раз больше, чем при флюидной технологии (1 кВт·ч). Поэтому применение технологии, основанной на использовании сверхкритического диоксида углерода в качестве среды для нанесения защитного покрытия, представляется экономически более выгодным по расходу электричества, воды, исходных компонентов и затрат на утилизацию побочных продуктов, чем по традиционной технологии.

При сравнении защитных свойств вискозной ткани, модифицированной по флюидной (полиПФП, ПГМГ-ГХ и Flamatic DM-3088) и традиционной (ЛФМ-НФ, ПГМГ-ГХ и ПФА) технологиям, видно, что антиадгезионные и антимикробные свойства практически одинаковые (таблица 3.29). По огнестойкости, с одной

стороны, у материалов, полученных по технологии пропитки-отжима-сушки-термофиксации, большой КИ, а с другой, при обработке материала в сверхкритической среде у него при нагревании до 400 °С образуется большой коксовый остаток, который уменьшает перенос тепла от очага возгорания к материалу и предотвращают воздействие активных частиц кислорода в пламени на ткань. Физико-механические свойства нити, обработанной по флюидной технологии, значительно выше, чем по традиционной технологии. Однако применение традиционной технологии позволяет сохранять более высокий комплекс свойств после 5 стирок.

Таблица 3.29 – Защитные свойства материала, модифицированного по флюидной

и традиционной технологиям

Свойства	Технология					
	Традиционная			Флюидная		
Состав компози- ции	Содержание компонентов, %					
	ЛФМ- НФ	ПФА	ПГМГ- ГХ	ПолиПФП	Flamatic DM-3088	ПГМГ- ГХ
	1,5	9,27	2,5	2	15	2,5
Во, балл	5			5		
Му, усл. ед.	100-110			110		
КУС, °	128			126		
КИ, %	30			29		
КО при 400 °С, %	43			63		
Зона подавления роста микроорга- низмов, мм	3,75			3,5		
Относительная прочность, сН/Текс	11,91			16,75		
Расход электро- энергии, кВт·ч	6,18			1		

Эти результаты свидетельствуют о том, что вне зависимости от способа создания защитного покрытия обе технологии удовлетворяют поставленным в исследовании задачам и могут применяться для получения материалов с комплексом защитных свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлены оптимальные условия, и разработан процесс получения нового латекса ЛФМ-НФ методом миниэмульсионной полимеризации 2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата в присутствии близкого к нему по химической природе фторированного ПАВ. Выявлено, что с повышением количества ПАВ в латексе увеличивается скорость процесса синтеза. Использование 8 % ПАВ от массы мономера обеспечивает 100 % выход полимера уже через 40 минут от начала реакции.

2. Установлена совместимость и определен состав композиций на основе латекса ЛФМ-НФ, антипиренов различного строения и биоцидного препарата, при котором формируется устойчивая однородная система. Показано, что латекс совмещается с указанными препаратами в ограниченном диапазоне вследствие того, что они являются полиэлектролитами, вызывающими коагуляцию латексных систем.

3. При изучении коллоидно-химических свойств композиций на основе латекса ЛФМ-НФ установлено, что при добавлении замедлителей горения размер частиц повышается, происходит их агрегация, связанная с изменением дзета-потенциала. Снижение дзета-потенциала у тройной композиции с ПФА происходит из-за повышения количества коагулирующих ионов композиции при добавлении антимикробного препарата ПГМГ-ГХ.

4. Проведен расчет потенциальной энергии взаимодействия частиц композиции между собой и с волокном. Установлено, что в латексе ЛФМ-НФ и в его композициях между частицами преобладает отталкивание, а при добавлении полиэлектролитов (антипирены и биоцидный препарат) происходит снижение барьера отталкивания, который остается достаточным для поддержания стабильности системы. При взаимодействии частиц с волокном потенциальная энергия также снижается, что способствует осаждению флокулированных частиц на волокне.

5. Методом математического планирования эксперимента определен оптимальный состав композиции для придания волокнистому материалу огнезащит-

ных и маслоотталкивающих свойств (содержание полимера латекса ЛФМ-НФ – 1,5 %, ПФА – 9,27 %). Установлено, что при обработке вискозной ткани методом пропитки двойной композицией латекса с ПФА материал приобретает высокую огнестойкость, значение кислородного индекса образца – 37 %. Водно-, маслоотталкивающие свойства модифицированных материалов также находятся на высоком уровне.

6. Показано, что добавление в состав композиций, используемых для модифицирования вискозной ткани ПГМГ-ГХ (2,5 %), привело к образованию на поверхности материала антимикробного покрытия с появлением зоны подавления роста микроорганизмов.

7. Разработан процесс и установлены условия экологически чистого способа синтеза полиПФП в среде СК CO_2 и придания волокнистым материалам высоких маслоотталкивающих (90-100 усл. ед.) и водоотталкивающих (6-7 баллов) свойств. Данные результаты подтверждаются низкими значениями СЭП тканей в диапазоне от 12 до 18 мДж/м².

8. Показано, что модифицирование тройной композицией латекса ЛФМ-НФ, ПГМГ-ГХ с ПФА методом пропитки и полиПФП, ПГМГ-ГХ с Flamatic DM-3088 по флюидной технологии придает волокнистому материалу комплекс защитных свойств – водоотталкивающих (5 баллов), маслоотталкивающих (100-110 усл. ед.), огнезащитных (КИ 29-30 %) и антимикробных (зона подавления роста микроорганизмов 3,5-3,75 мм) свойств.

9. Выявлено, что обработка вискозной нити тройной композиции, содержащей в качестве антипирена ПФА, приводит к незначительному снижению прочности на 14,4 %. При модифицировании тройной композицией с Flamatic DM-3088 по флюидной технологии прочность наоборот повышается на 20,3 %.

10. Установлено, что после проведения стирки специальные свойства снижаются, однако оставшееся после эталонных 5 стирок покрытие сохранило минимальный уровень свойств, необходимый для защиты материала от внешних факторов окружающей среды.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ГЦ – глицерин

ДАК – динитрил азобисизомасляной кислоты

ДМСО – диметилсульфоксид

КИ – кислородный индекс

КО – коксовый остаток

КУС – краевой угол смачивания

Латекс ЛФМ-3 – латекс на основе поли-1,1-дигидроперфторгептилакрилата

Латекс ЛФМ-НФ – латекс на основе полиПФП

Метод ОВРК – метод Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле

МПА – мясо-пептонный агар

МЭП – миниэмульсионная полимеризация

ОСР – оптическое светорассеяние

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПБК – порог быстрой коагуляции

ПГМГ-ГХ – полигексаметиленгуанидин гидрохлорид

ПТФЭ – политетрафторэтилен

ПФА – полифосфат аммония

ПФП – 2-перфторпентокситетрафторпропилакрилат

СК CO₂ – сверхкритический диоксид углерода

СШМС – сушильно-ширильная стабилизационная машина

СЭП – свободная энергия твердой поверхности

ТГА – термогравиметрический анализ

УЗ – ультразвук

ЭГ – этиленгликоль

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Питтман, А. Поверхностные свойства фторполимеров / А. Питтман // Фторполимеры / под ред. И.Л. Кнунянца, В.А. Пономаренко. – М.: Мир, 1975. – С. 340-364.
2. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание / А.Д. Зимон. – М.: Химия, 1974. – 416 с.
3. Слеткина, Л.С. Придание текстильным материалам гидрофобности и олеофобности / Л.С. Слеткина, Ю.Я. Ануфриева // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. – 1976. – т. 21, №1. – С. 82-89.
4. Сумм, Б.Д. Гистерезис смачивания // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 7. – С. 193-195.
5. Wenzel, R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water / R.N. Wenzel // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 1936. – № 28. – P. 988-994.
6. Бойнович, Л.Б. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение / Л.Б. Бойнович, А.М. Емельяненко // Журнал «Успехи химии». – 2008. – №77. – С. 468.
7. Hollies, N.R. Water transport mechanisms in textile material / N.R. Hollies, M.M. Kaessienger, H.W. Bogaty // Textile Research Journal. – 1956. – Vol. 26. – P.829-835.
8. Quere, D. Wetting and roughness / D. Quere // Annual Review of Materials Research. – 2008. – № 38. – P. 71-99.
9. Cassie, A. B. D. Large contact angles of plant and animal surfaces / A. B. D. Cassie, S. Baxter // Journal of Nature. – 1945. – № 21-22. – P. 155.
10. Слеткина, Л.С. Современные методы получения гидро- и олеофобных текстильных материалов / Л.С. Слеткина, С.Е. Козлова, Ю.Я. Севостьянова // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. – 1981. – т. 26, №4. – С. 55-59.
11. Chemical and water protective surface on cotton fabric by pad-knife-pad coating of WPU-PDMS-TMS / M. Arsheen, V. Arun, P. Rajiv, W. Xin // Cellulose. – 2016. – Vol. 23, №5 – С. 3377-3388. DOI: [10.1007/s10570-016-1028-5](https://doi.org/10.1007/s10570-016-1028-5).

12. Мельников, Б.Н. Современные способы заключительной отделки тканей из целлюлозных волокон / Б.Н. Мельников, Т.Д. Захарова. – М: Легкая индустрия, 1975. – 201 с.
13. Агеев, А.А. Поверхностные явления и дисперсные системы в производстве текстильных материалов и химических волокон.1 часть / А.А. Агеев, В.А. Волков. – М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2004. – 464 с.
14. Кричевский, Г.Е. Нано-, био-, химические технологии в производстве нового поколения волокон, текстиля и одежды / Г.Е. Кричевский. – М., 2011. – 528 с.
15. Бузник, В.М. Фторполимеры: состояние отечественной химии фторполимеров, перспективы развития / В.М. Бузник // Российский Химический Журнал. – 2008. – т. 52, № 3. – С. 7-13.
16. Пророкова, Н.П. Использование фторполимеров для получения текстильных материалов с улучшенными потребительскими характеристиками / Н.П. Пророкова, В.М. Бузник // Дизайн. Материалы. Технология. – 2009. – №4. – С. 95-99.
17. Поверхностные свойства полипропиленовых волокнистых материалов, модифицированных ультрадисперсным политетрафторэтиленом / Н.П. Пророкова, С.Ю. Вавилова, Т.Ю. Кумеева, В.М. Бузник // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2013. – т. 49, №1. – С. 104-110.
18. Перспективы направления модификации синтетических волокнистых материалов иммобилизацией ультра- и наночастиц фторполимеров / Н.П. Пророкова, В.М. Бузник, Д.П. Кирюхин [и др.] // Дизайн. Материалы. Технология. – 2009. – №5. – С.21-26.
19. Choudhury, A.K.R. Principles of Textile Finishing / A.K.R. Choudhury. – Elsevier Ltd., 2017. – P. 149-194. DOI: [10.1016/B978-0-08-100646-7.00007-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100646-7.00007-2).
20. A review on special wettability textiles: theoretical models, fabrication technologies and multifunctional applications / S. Li, J. Huang, Z. Chen [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2017. – № 5. – P. 31-55. DOI: [10.1039/C6TA07984A](https://doi.org/10.1039/C6TA07984A).

21. Пат. US7919417B2 США, МПК С 09 D 5/00 (2011.04). Гидрофобный и олеофобный материал / E.A. O'Rear, N. Yanumet. – № 11/906813; Заявл. 04.10.2007. Опубл. 13.03.2008, НПК 422/59. – 17 с.
22. Park, J.I. Surface properties for poly(perfluoroalkylethyl methacrylate)/poly(n-alkyl methacrylate)s mixtures / J.I. Park, S. Lee, K.C. Choi // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1994. – № 54 (10). – P. 1449-1454.
23. Sakhalkar, S.S. Admicellar polymerization of polystyrene on glass fiber / S.S. Sakhalkar, D. E. Hirt // *Langmuir*. – 1995. – № 11 (9). – P. 3369-3373.
24. Pongprayoon, T. Admicellar polymerization of styrene on cotton / T. Pongprayoon, N. Yanumet, E.A. O'Rear // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2002. – № 249. – P. 227-234.
25. Pisuntornsug, C. Surface modification to improve dyeing of cotton fabric with a cationic dye / C. Pisuntornsug, N. Yanumet, E.A. O'Rear // *Coloration Technology*. – 2002. – № 118. – P. 64-68.
26. Pittman, A.G. Polymers derived from fluoroketones. Wetting properties of fluoroalkylacrylates and methacrylates / A.G. Pittman, D.L. Sharp, B.A. Ludwig // *Journal of Polymer Science: Part A-1*. – 1968. – № 6. – P. 1729-1740.
27. Sherman, P.O. Textile characteristics affecting the release of soil during laundering. Part II: Fluorochemical soil-release textile finishes / P.O. Sherman, S. Smith, B. Johannessen // *Textile Research Journal*. – 1969. – № 39 (5). – P. 449-459.
28. Thomas, R. R. Preparation and surface properties of acrylic polymers containing fluorinated monomers / R.R. Thomas, R.D. Anton, F.W. Graham [et al.] // *Macromolecules*. – 1997. – № 30 (10). – P. 2883-2890.
29. Micro/Nanostructured Coating for Cotton Textiles That Repel Oil, Water, and Chemical Warfare Agents / J. Kwon, H. Jung, H. Jung, J. Lee // *Polymers*. – 2020. – № 12 (8). – 14 p. DOI: [10.3390/polym12081826](https://doi.org/10.3390/polym12081826).
30. Fabrication of superhydrophobic composite coating based on fluorosilicone resin and silica nanoparticles / X. Wang, X. Li, Q. Lei [et al.] // *Royal Society of Chemistry*. – 2018. – Vol. 7, №5. – 15 p. DOI: [10.1098/rsos.180598](https://doi.org/10.1098/rsos.180598).

31. Perfluorooctanoic Acid (PFOA): Environmental Sources, Chemistry, Toxicology, and Potential Risks / C.M. Teaf, M.M. Garber, D.J. Covert, B.J. Tuovila // *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*. – 2019. – Vol. 28, № 3. – P. 258-273. DOI: [10.1080/15320383.2018.1562420](https://doi.org/10.1080/15320383.2018.1562420).
32. Chemical stable, superhydrophobic and self-cleaning fabrics prepared by two-step coating of a polytetrafluoroethylene membrane and silica nanoparticles / T. Yeerken, G. Wang, H. Li [et al.] // *Textile Research Journal*. – 2019. – № 89. – P. 4827-4841. DOI: [10.1177/0040517519842795](https://doi.org/10.1177/0040517519842795).
33. Aslanidou, D. Superhydrophobic, superoleophobic and antimicrobial coatings for the protection of silk textiles / D. Aslanidou, I. Karapanagiotis // *Coatings*. – 2018. – № 8 (3). – 13 p. DOI: [10.3390/coatings8030101](https://doi.org/10.3390/coatings8030101).
34. Water- and oil-repellency properties of cotton fabric treated with silane, Zr, Ti based nanosols / N. Onar, G. Mete, A. Aksit [et al.] // *International Journal of Textile Science*. – 2015. – № 4. – P. 84-96. DOI: [10.5923/j.textile.20150404.03](https://doi.org/10.5923/j.textile.20150404.03).
35. Fabrication of superhydrophobic cotton fabrics by a simple chemical modification / M. Przybylak, H. Maciejewski, A. Dutkiewicz [et al.] // *Cellulose*. – 2016. – № 23. – P. 2185-2197. DOI: [10.1007/s10570-016-0940-z](https://doi.org/10.1007/s10570-016-0940-z).
36. Aminayi, P. Imparting super hydro/oleophobic properties to cotton fabric by means of molecular and nanoparticles vapor deposition methods / P. Aminayi, N. Abidi // *Applied Surface Science*. – 2013. – № 287. – P. 223-231. DOI: [10.1016/j.apsusc.2013.09.132](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.132).
37. Aminayi, P. Ultra-oleophobic cotton fabric prepared using molecular and nanoparticle vapor deposition methods / P. Aminayi, N. Abidi // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – № 276. – P. 636-644. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2015.06.005](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.06.005).
38. Jung, H. Liquid-repellent textile surfaces using zirconium (Zr)-based porous materials and a polyhedral oligomeric silsesquioxane coating / H. Jung, M.K. Kim, S. Jang // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2020. – 563. – P. 363-369. DOI: [10.1016/j.jcis.2019.11.022](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.11.022).
39. A new technique to prepare a hydrophobic and thermal insulating polyester woven fabric using electro-spraying of nano-porous silica powder / F.S. Ghahfarokhi,

A. Khoddami, Z. Mazrouei-Sebdani [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2019. – № 366. – P. 97-105. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2019.03.025](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.025).

40. Development of liquid repellent coating on cotton fabric by simple binary silanization with excellent self-cleaning and oil-water separation properties / A. Panda, P. Varshney, S.S. Mohapatra, A. Kumar // Carbohydrate Polymers. – 2018. – № 181. – P. 1052-1060. DOI: [10.1016/j.carbpol.2017.11.044](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.044).

41. Synthesis of superhydrophobic fluoro-containing silica sol coatings for cotton textile by one-step sol-gel process / C. Jiang, W. Liu, M. Yang [et al.] // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2018. – № 87. – P. 455-463. DOI: [10.1007/s10971-018-4750-7](https://doi.org/10.1007/s10971-018-4750-7).

42. Редина, Л.В. Научные и технологические принципы получения дисперсий полифторалкилакрилатов и формирование на их основе антиадгезионных покрытий на поверхности волокнистых материалов: дис. ... доктора техн. наук: 05.17.06 / Редина Людмила Васильевна. – М., 2018. – 302 с.

43. Нанотехнология формирования модифицирующих покрытий на волокнах для лиофобной отделки тканей / А.А. Агеев, И.В. Аксенова, А. Амарлуи [и др.] // Ученые записки ИМЭИ. – 2011. – т. 1, № 1. – С. 11-21.

44. Амарлуи, А. Разработка композиции фторсодержащего препарата и технологии её применения для аппретирования текстильных материалов с целью получения антиадгезионных свойств (водо- масло- грязеотталкивания): дис. ... канд. техн. наук: 05.19.02 / Амарлуи Ассиех. – М., 2010. – 115 с.

45. Свойства растворов амфифильных диблок- и статистических сополимеров 2-(перфторгексилэтил)метакрилата и 2-гидроксиэтилметакрилата и покрытий на их основе / И. В. Благодатских, О. В. Вышиванная, К. Е. Чекуров [и др.] // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. – 2022. – т. 503, № 1. – С. 27-33. DOI: [10.31857/S2686953522020030](https://doi.org/10.31857/S2686953522020030).

46. Epishkina, V. A. Perspectives in developing ecotechnologies for textile finishing / V. A. Epishkina, M. Kiselev, N. Tselms // Fibre Chemistry. – 2018. – Vol. 50, № 9. – P. 310-320. DOI: [10.1007/s10692-019-09982-7](https://doi.org/10.1007/s10692-019-09982-7).

47. Михайлова, В.Е. Применение водных дисперсий акриловых латексов в процессах заключительной отделки текстильных материалов: Тезисы докладов IV Международной научно-технической конференции: «Наукоемкие технологии функциональных материалов» / В.Е. Михайлова, В.А. Епишкина, Р.Н. Целмс. – СПб.: Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения, 2017. – С. 24-25.

48. Епишкина, В.А. Научное обоснование и разработка ресурсосберегающих и экологически ориентированных технологий отделки текстильных материалов: дис. ... доктора техн. наук: 05.19.02 / Епишкина Вера Александровна. – СПб., 2011. – 247 с.

49. Плотникова, Е.В. Исследование процесса модифицирования волокнистых материалов латексами фторсодержащих сополимеров с композиционной структурой частиц: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.15 / Плотникова Елена Валерьевна. – М., 2000. – 132 с.

50. Efficacy of using domestic and imported preparations for giving fibre materials oil- and water-repellent properties / L.V. Redina, E.V. Plotnikova, E.V. Evstigneeva [et al.] // Fibre Chemistry. – 1999. – Vol. 31, № 2. – P. 99-101. DOI: [10.1007/BF02358631](https://doi.org/10.1007/BF02358631).

51. Fabrication of antimicrobial viscose materials with antiadhesive properties / M.A. Chapurina, L.V. Redina, T.N. Yudanov [et al.] // Fibre Chemistry. – 2004. – Vol. 36, № 1. – P. 30-32. DOI: [10.1023/B:FICH.0000025535.20049.b7](https://doi.org/10.1023/B:FICH.0000025535.20049.b7).

52. New fluorine-containing polymers for modification of the surface properties of chemical fibres / M.A. Chapurina, L.S. Gal'braikh, L.V. Redina [et al.] // Fibre Chemistry. – 2005. – Vol. 37, № 2. – P. 81-83. DOI: [10.1007/s10692-005-0058-9](https://doi.org/10.1007/s10692-005-0058-9).

53. Чапурина, М.А. Синтез и использование для модифицирования химических волокон новых фторсодержащих полимеров: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Чапурина Маргарита Александровна. – М., 2007. – 130 с.

54. Surface energy of polyester and viscose fibres modified with polyfluoroalkyl acrylates / M.A. Chapurina, L.S. Gal'braikh, L.V. Redina, N.V. Kolokolnikina //

Fibre Chemistry. – 2007. – Vol. 39, № 3. – P. 180-184. DOI: [10.1007/s10692-007-0035-6](https://doi.org/10.1007/s10692-007-0035-6).

55. Comparative effectiveness of use of fluorine-containing polymer modifiers to reduce the wettability of viscose fibres / L.S. Sletkina, L.V. Redina, N.V. Kolokolkina [et al.] // Fibre Chemistry. – 2004. – Vol. 36, № 1. – P. 37-40. DOI: [10.1023/B:FICH.0000025537.80350.48](https://doi.org/10.1023/B:FICH.0000025537.80350.48).

56. Effect of the composite of polyfluoroalkyl acrylate latex composites on the wettability of modified fibre materials / I.V. Vedeneeva, L.S. Gal'braikh, L.V. Redina [et al.] // Fibre Chemistry. – 2005. – Vol. 37, № 4. – P. 272-275. DOI: [10.1007/s10692-005-0093-6](https://doi.org/10.1007/s10692-005-0093-6).

57. Веденеева, И.В. Новые дисперсии на основе фторсодержащих полимеров для поверхностного модифицирования целлюлозных волокон: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Веденеева Ирина Владимировна. – М., 2007. – 159 с.

58. Vedeneeva, I.V. Modification of viscose fibres with polyfluoroalkyl acrylate latexes with a different surfactant content / I.V. Vedeneeva, L.S. Sletkina, L.S. Gal'braikh // Fibre Chemistry. – 2007. – Vol. 39, № 3. – P. 189-192. DOI: [10.1007/s10692-007-0037-4](https://doi.org/10.1007/s10692-007-0037-4).

59. Горин, М.С. Получение и исследование свойств нанодисперсий полифторалкилакрилатов и композиций на их основе для модифицирования химических волокон: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Горин Максим Сергеевич. – М., 2014. – 147 с.

60. Маргулис, М.А. Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях) / М.А. Маргулис. – М.: Высшая школа, 1984. – 272 с.

61. Gorin, M.S. Effective method for producing nanodisperse fluoro-containing polymers for surface modification of chemical fibers / M.S. Gorin, L.V. Redina, N.V. Kolokolkina // Fibre Chemistry. – 2013. – Vol. 45, № 4. – P. 205-208. DOI: [10.1007/s10692-013-9512-2](https://doi.org/10.1007/s10692-013-9512-2).

62. Composites based on polyfluoroalkylacrylate nanodispersions for chemical fiber surface modification / M.S. Gorin, L.V. Redina, L.S. Galbraikh, A.A. Novikova // Fibre Chemistry. – 2014. – Vol. 46, № 1. – P. 33-38. DOI: [10.1007/s10692-014-9556-y](https://doi.org/10.1007/s10692-014-9556-y).

63. Mohamed, A.L. Acrylamide Derivatives as Additives to Multifinishing Formulations of Cotton Fabrics / A.L. Mohamed. – Cairo, Egypt.: Helwan University, 2005. – 378 p.
64. Kroschwitz, J.I. Polymers: fibers and textile: a compendium // Encyclopedia Reprint Series / J.I. Kroschwitz. – New York.: Wiley, 1990. – 867 p.
65. Mohamed, A. Flame retardant of cellulosic materials and their composites // Flame retardants / A. Mohamed, A. Hassabo. – Springer International Publishing, 2015. – P. 247-314. DOI: [10.1007/978-3-319-03467-6_10](https://doi.org/10.1007/978-3-319-03467-6_10).
66. Wolf, R. Plastics, additives // Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry / R. Wolf, B.L. Kaul. – New York.: Wiley, 2000. – P. 620-673. DOI: [10.1002/14356007](https://doi.org/10.1002/14356007).
67. An overview of fire retardant treatments for synthetic textiles: From traditional approaches to recent applications / C.K. Kunduab, Z. Lib, L. Songa, Y. Hua // European Polymer Journal. – 2020. – № 137. – P. 109-911. DOI: [10.1016/j.eurpolymj.2020.109911](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109911).
68. Thermal and fire resistance of fibrous materials made by PET containing flame retardant agents / N. Didane, S. Giraud, E. Devaux [et al.] // Polymer degradation and stability. – 2012. – Vol. 97, № 12. – P. 2545-2551. DOI: [10.1016/j.polymdegradstab.2012.07.006](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.07.006).
69. Собурь, С.В. Огнезащита материалов и конструкций: Справочник / С.В. Собурь. – М.: Пожкнига, 2004. – 240 с.
70. Придание огнестойкости текстильным материалам различного назначения / Е.Л. Владимирцева, С.В. Смирнова, О.И. Одинцова, М.В. Винокуров // Российский химический журнал. – 2014. – т. 58, № 2. – С. 49-58.
71. Пат. US 8012891B2 США, МПК D06M15/673 (2006.01). Flame resistant fabrics and process for making / S. Li, R.A. Mayernik. – № 12/770951; Заявл. 30.04.2010. Опубл. 06.09.2011, НПК 422/143. – 15 с.
72. Влияние состава неорганических замедлителей горения, хемосорбированных на полиэфирном волокнистом материале, на закономерности его термодеструкции / О.В. Рева, В.В. Богданова, А.Н. Назарович, З.В. Шукело // Вестник

Командно-инженерного института МЧС Республики Беларусь. – 2016. – № 1(23). – С. 4-12.

73. Особенности выбора огнезащитных составов для текстильных материалов / Н. И. Константинова, Т.Ю. Еремина, Е.А. Николаева, М.М. Альменбаев // Пожаровзрывобезопасность. – 2018. – т. 27, № 9. – С. 17-25. DOI: [10.18322/PVB.2018.27.09.17-25](https://doi.org/10.18322/PVB.2018.27.09.17-25).

74. Серцова, А.А. Разработка наноструктурированных составов для повышения огнестойких свойств полимерных материалов: дисс. ... канд. хим. наук: 05.17.06 / Серцова Александра Анатольевна. – М., 2012. – 144 с.

75. A review on fire protective functional finishing of natural fibre based textiles: present perspective / A. Pal, A.K. Samanta, A. Bagchi [et al.] // Current trends in fashion technology & textile engineering. – 2020. – № 7 (1). – P. 11-30. DOI: [10.19080/CTFTE.2020.07.555705](https://doi.org/10.19080/CTFTE.2020.07.555705).

76. Коломейцева, Э.А. Новая технология получения экологически безопасных объемных утеплителей с улучшенными огне-термо-биозащитными свойствами / Э.А. Коломейцева, К.В. Родионов, А.П. Морыганов // Современные пожаробезопасные материалы и технологии: сборник материалов Международной научно-практической конференции, посвященной Году культуры безопасности, Иваново, 19 сентября 2018 года. – Иваново: Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2018. – С. 294-298.

77. Пат. № 2009289 С1 Российская Федерация, МПК D06С 7/00. Устройство для обработки текстильного материала / В.С. Побединский, Э.А. Коломейцева, В.А. Осипов [и др.]. – № 5031294/12; Заявл. 09.03.1992. Оpubл. 15.03.1994. – 12 с.

78. Текстильные материалы и изделия со специальными свойствами для обеспечения экологической, гигиенической и пожарной безопасности пассажирских вагонов / М.Ф. Вильк, О.С. Юдаева, О.В. Сачков [и др.]. – М.: Фирма "РЕ-ИНФОР", 2011. – 139 с.

79. Коломейцева, Э.А. Огне-, термо- и комплексная защитная отделка текстильных технических материалов с использованием препаратов Тезагран /

Э.А. Коломейцева, А.П. Морыганов // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2019. – № 6 (384). – С. 46-50.

80. Environmentally sustainable flame retardant surface treatments for textiles: the potential of a novel atmospheric plasma/uv laser technology / A.R. Horrocks, S. Eivazi, M. Ayesh, B. Kandola // *Fibers*. – 2018. – № 6 (2). – 13 p. DOI: [10.3390/fib6020031](https://doi.org/10.3390/fib6020031).

81. Фазуллина, Р.Н. Разработка огнестойких текстильных материалов, модифицированных низкотемпературной плазмой пониженного давления и вспучивающимся антипиреном: дисс. ... канд. техн. наук: 05.19.01 / Фазуллина Рамиза Наиловна. – Казань, 2015. – 169 с.

82. Фазуллина, Р.Н. Влияние акриловой эмульсии на эффективное закрепление вспучивающегося антипирена на поверхности текстильных материалов / Р.Н. Фазуллина, И.В. Красина // *Вестник Технологического университета*. – 2016. – т. 19, № 12. – С. 114-116.

83. Антонова, М. В. Исследование влияния плазменной модификации технической ткани на ее химический состав в процессе придания ей антибактериальных свойств / М.В. Антонова, Р.Н. Фазуллина // *Наука молодых - будущее России: Сборник научных статей международной научной конференции перспективных разработок молодых ученых*. – Юго-Западный государственный университет: ЗАО "Университетская книга", 2016. – С. 182-184.

84. Фазуллина, Р. Н. Изучение применения U.P.T. технологии для модификации текстильных материалов / Р.Н. Фазуллина, А.В. Куницын, И.В. Красина // *Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности (ИННОВАЦИИ-2016): Сборник материалов международной научно-технической конференции*. – М.: ФГБОУ ВПО МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2016. – С. 237-241.

85. Абдулин, И. А. Разработка огнезащитного состава для текстильных материалов / И. А. Абдулин, З. З. Валиева, Н. Х. Валеев // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2010. – № 10. – С. 534-537.

86. Liu, W. A novel phosphorus-containing flame retardant for the formaldehyde-free treatment of cotton fabrics / W. Liu, L. Chen, Y.Z. Wang // *Polymer Degradation*.

tion and Stability. – 2012. – Vol. 97, № 12. – P. 2487-2491. DOI: [10.1016/j.polymdegradstab.2012.07.016](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.07.016).

87. Salmeia, K.A. Recent advances for flame retardancy of textiles based on phosphorus chemistry / K.A. Salmeia, S. Gaan, G. Malucelli // *Polymers*. – 2016. – № 8. – 36 p. DOI: [10.3390/polym8090319](https://doi.org/10.3390/polym8090319).

88. Пат. № 2147055 С1 Российская Федерация, МПК D06М 11/82. Огнестойкая композиция для пропитки волокнистых материалов / Н.Н. Губарева. – № 98105139/04; Заявл. 23.03.1998. Оpubл. 27.03.2000. – 6 с.

89. Вопросы придания огнестойкости материалам из целлюлозных и полиамидных волокон с применением отечественных препаратов / А.С. Федоринов, О.И. Одинцова, Е.Л. Владимирцева [и др.] // *Современные проблемы гражданской защиты*. – 2020. – № 4 (37). – С. 160-166.

90. Шарнина, Л.В. Проблема пожарной опасности текстильных материалов / Л.В. Шарнина, М.В. Пуганов, Е.Л. Владимирцева // *Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки*. – 2019. – № 3. – С. 63-66.

91. Пат. № 2275449 С1 Российская Федерация, МПК D06М 13/447, C09К 21/12, D06М 10/04. Способ получения огнезащитного волокнистого материала / В. И. Бесшапошникова, Т. В. Куликова, О. А. Гришина [и др.]. – № 2005100249/04; Заявл. 11.01.2005. Оpubл. 27.04.2006. – 6 с.

92. Flameproofing modification of synthetic materials by laser radiation / V.I. Besshaposhnikova, S.E. Artemenko, L.G. Panova [et al.] // *Fibre Chemistry*. – 2008. – Vol. 40, № 1. – P. 61-65. DOI: [10.1007/s10692-008-9005-x](https://doi.org/10.1007/s10692-008-9005-x).

93. Гришина, О.А. Разработка метода придания и исследование огнезащитных свойств материалов для одежды: дисс. ... канд. техн. наук: 05.19.01 / Гришина Оксана Александровна. – М., 2006. – 183 с.

94. Огнезащитная модификация синтетических волокнистых материалов / В.И. Бесшапошникова, Т.В. Куликова, О.А. Гришина [и др.] // *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности*. – 2006. – № 1 (288). – С. 144-147.

95. Огнезащищенные полимерные волокнистые материалы для спецодежды / О.А. Гришина, В.И. Бесшапошникова, Т.Г. Никитина [и др.] // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2006. – т. 2, № 1 (12). – С. 70-76.

96. Modification of synthetic materials to reduce combustibility / V.I. Besshaposhnikova, T.V. Kulikova, T.G. Nikitina [et al.] // Fibre Chemistry. – 2006. – Vol. 38, № 1. – P. 46-49. DOI: [10.1007/s10692-006-0039-7](https://doi.org/10.1007/s10692-006-0039-7).

97. Пат. № 2418899 С1 Российская Федерация, МПК D06М 13/432, D06М 13/282, D06М 13/41. Состав для огнезащитной обработки синтетических волокон / Н.А. Кейбал, В.Ф. Каблов, С.Н. Бондаренко [и др.]. – № 2010100332/05; Заявл. 11.01.2010. Оpubл. 20.05.2011. – 6 с.

98. Гоношилов, Д.Г. Модификация поликапроамидных нитей огнезащитными составами на основе фосфорборсодержащего олигомера: дисс. ... канд. техн. наук: 02.00.06 / Гоношилов Дмитрий Геннадьевич. – Волгоград, 2011. – 128 с.

99. Новые пропиточные огнезащитные составы на основе фосфорборсодержащего олигомера и полиакриламида / Д.Г. Гоношилов, В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко // Фундаментальные исследования. – 2011. – № 8. – С. 627-630.

100. Polyamide fibres with improved properties / N.A. Keibal, S.N. Bondarenko, V.F. Kablov, D.G. Gonoshilov // Fibre Chemistry. – 2009. – Vol. 41, № 3. – P. 186-188. DOI: [10.1007/s10692-009-9158-2](https://doi.org/10.1007/s10692-009-9158-2).

101. Микрюкова, О.Н. Разработка и исследование свойств огнезащитных текстильных материалов и пакетов спецодежды: дисс. ... канд. техн. наук: 05.19.01 / Микрюкова Ольга Николаевна. – М., 2018. – 176 с.

102. Бесшапошникова, В.И. Влияние афламмита КWB на процесс пиролиза и свойства целлюлозных тканей / В.И. Бесшапошникова, О.Н. Микрюкова, Л.С. Гальбрайх // Химические волокна. – 2017. – №4. – с. 19-22.

103. Огнезащита смесовых тканей системой фосфоразотсодержащих замедлителей горения / В.И. Бесшапошникова, О.Н. Микрюкова, М.В. Загоруйко,

В.А. Штейнле // Вестник Технологического университета. – 2017. – т. 20, № 22. – С. 69-72.

104. Анализ требований и оценка значимости показателей качества огнезащитных тканей / О.Н. Микрюкова, В.А. Штейнле, С.Н. Иванова [и др.] // Дизайн и технологии. – 2018. – № 63 (105). – С. 802-86.

105. Besshaposhnikova, V.I. Influence of Aflammit KWB on the process of pyrolysis and the properties of cellulose fabrics / V.I. Besshaposhnikova, O.N. Mikryukova, L.S. Gal'braikh // Fibre Chemistry. – 2017. – Vol. 49, № 4. – P. 246-250. DOI: [10.1007/s10692-018-9877-3](https://doi.org/10.1007/s10692-018-9877-3).

106. Коломейцева, Э.А. Инновационные термостойкие огнебиозащищенные технические ткани и нетканые материалы / Э.А. Коломейцева, А.П. Морыганов // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). – 2019. – № 1. – С. 20-27.

107. Коломейцева, Э.А. Огнезащитная и комплексная отделка технического текстиля из целлюлозных и смешанных волокон / Э.А. Коломейцева, А.П. Морыганов // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). – 2017. – № 1. – С. 49-54.

108. Пат. № 2565185 С2 Российская Федерация, МПК D06M 15/673, D06M 101/28, C09K 21/12. Состав для огнезащитной отделки полиакрилонитрильных волокон / Е.В. Бычкова, Н.А. Щербина, Л.Г. Панова. – № 2014106717/05; Заявл. 21.02.2014.; Опубл. 20.10.2015. – 6 с.

109. Щербина, Н.А. Модификация полиакрилонитрильного волокна с целью снижения горючести с использованием гибридных огнезамедлительных систем: дисс. ... канд. техн. наук 05.17.06 / Щербина Наталья Александровна. – Саратов, 2009. – 142 с.

110. Shcherbina, N.A. Modification of polyacrylonitrile fibre to reduce combustibility / N.A. Shcherbina, E.V. Bychkova, L.G. Panova // Fibre Chemistry. – 2008. – Vol. 40, № 6. – P. 506-509. DOI: [10.1007/s10692-009-9096-z](https://doi.org/10.1007/s10692-009-9096-z).

111. Bychkova, E.V. Effect of flame retardants on thermolysis and combustion of polyacrylonitrile fiber / E.V. Bychkova, L.G. Panova, N.A. Shcherbina // *Fibre Chemistry*. – 2018. – Vol. 49, № 5. – P. 318-320. DOI: [10.1007/s10692-018-9889-z](https://doi.org/10.1007/s10692-018-9889-z).

112. Bychkova, E.V. Flame-retardant effectiveness of freshly spun polyacrylonitrile fiber / E.V. Bychkova, L.G. Panova, N.A. Shcherbina // *Fibre Chemistry*. – 2018. – Vol. 50, № 1. – P. 33-35. DOI: [10.1007/s10692-018-9923-1](https://doi.org/10.1007/s10692-018-9923-1).

113. Пат. № 2692495 С1 Российская Федерация, МПК D06М 15/00. Малоформальдегидный состав для заключительной отделки целлюлозосодержащих текстильных материалов / Е.П. Лаврентьева, Л.С. Ковальчук, Л.К. Акулова [и др.]. – № 2018143882; Заявл. 11.12.2018. Опубл. 25.06.2019. – 7 с.

114. Лаврентьева, Е.П. Разработка научных основ и технологий производства текстильных материалов новых структур для специальной одежды и средств индивидуальной защиты: дисс. ... доктора техн. наук 05.19.02 / Лаврентьева Екатерина Петровна. – М., 2016. – 413 с.

115. Лаврентьева, Е.П. Модель остаточного горения образца двумерного плоского текстильного материала / Е.П. Лаврентьева, К.Э. Разумеев // *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности*. – 2016. – № 1 (361). – С. 161-166.

116. Lavrent'eva, E.P. Innovative fire- and heat-protective knit fabrics and individual protective aids / E.P. Lavrent'eva, N.N. Shkola // *Fibre Chemistry*. – 2015. – Vol. 47, № 2. – P. 117-120. DOI: [10.1007/s10692-015-9648-3](https://doi.org/10.1007/s10692-015-9648-3).

117. Alam, S.S. A critical study of the effects of flame retardancy on different knit fabrics / S.S. Alam // *Journal of Textile Engineering & Fashion Technology*. – 2021. – Vol. 7, № 3. – P. 105-109. DOI: [10.15406/jteft.2021.07.00275](https://doi.org/10.15406/jteft.2021.07.00275).

118. Лукьянов, А.С. Технология нанесения нового неорганического антипирена на поверхность ПЭТФ-материалов / А.С. Лукьянов // *Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация*. – 2019. – № 2 (46). – С. 74-83.

119. Лукьянов, А.С. Эффективность огнезащитной обработки хлопкового волокна мелкодисперсными замедлителями горения на основе фосфорной кислоты / А.С. Лукьянов, С.Ю. Мойсеюк, С.П. Асташов // *Актуальные проблемы по-*

жарной безопасности: материалы XXXI Международной научно-практической конференции. – М.: ФГБУ ВНИИПО МЧС России, 2019. – С. 11-14.

120. Разработка методов придания огнестойкости целлюлозным и смесовым тканям для защитной одежды / О.В. Рева, В.В. Богданова, А.С. Лукьянов, С.Ю. Мойсеюк // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация. – 2020. – № 1 (47). – С. 138-149.

121. Лукьянов, А.С. Применение технологии огнезащитной модификации текстильных материалов / А.С. Лукьянов // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация. – 2020. – № 2 (48). – С. 140-152.

122. Загоруйко, М.В. Разработка методов придания огнезащитных свойств и исследования термического воздействия на структуру и свойства материалов и пакетов одежды: дисс. ... канд. техн. наук 05.19.01 / Загоруйко Марина Владимировна. – М., 2011. – 209 с.

123. Бесшапошникова, В.И. Термостойкие и негорючие волокна и текстильные материалы / В.И. Бесшапошникова, М.В. Загоруйко. – М.: ФГБОУ ВО РГУ им. А.Н. Косыгина, 2021. – 173 с.

124. Требования и показатели качества огнезащитных тканей для спецодежды / С.Н. Иванова, Н.В. Бесшапошникова, Т.Н. Буй [и др.] // Сборник научных трудов Международной научной конференции, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Севостьянова. – М.: ФГБОУ ВО РГУ им. А.Н. Косыгина, 2020. – С. 281-288.

125. Бесшапошникова, В.И. Огнезащитная модификация фогинолом-2 полиакрилонитрильных волокнистых материалов / В.И. Бесшапошникова, Т.С. Лебедева, М.В. Загоруйко // Материалы и технологии. – 2019. – № 1 (3). – С. 26-30. DOI: [10.24411/2617-149X-2019-11004](https://doi.org/10.24411/2617-149X-2019-11004).

126. Исследование влияния огнезащитной модификации на структуру и свойства смесовых тканей / В.И. Бесшапошникова, О.Н. Микрюкова, М.В. Загоруйко, В.А. Штейнле // Материалы и технологии. – 2018. – № 1 (1). – С. 37-42. DOI: [10.24411/2617-1503-2018-11007](https://doi.org/10.24411/2617-1503-2018-11007).

127. Дюсенбиева, К.Ж. Придание огнезащитных свойств нетканым материалам / К. Ж. Дюсенбиева // Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2020): Сборник материалов Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием, посвященной Юбилейному году в ФГБОУ ВО "РГУ им. А.Н. Косыгина. – М.: ФГБОУ ВО РГУ им. А.Н. Косыгина, 2020. – С. 177-180.

128. Пат. № 2638335 С1 Российская Федерация, МПК D03D 1/00, D03D 15/12, C08L 15/02. Термостойкий огнестойкий материал / А.М. Большунов, Н.С. Зубкова. – № 2017109737; Заявл. 23.03.2017. Опубл. 13.12.2017. – 8 с.

129. Зубкова, Н.С. Регулирование процессов термоллиза и горения термопластичных волокнообразующих полимеров и создание материалов с пониженной горючестью: дисс. ... доктора хим. наук 02.00.06 / Зубкова Нина Сергеевна. – М., 1998. – 300 с.

130. Зубкова, Н.С. Особенности выбора материалов для специальной защитной одежды работников металлургической промышленности / Н.С. Зубкова, Н.И. Константинова // Безопасность труда в промышленности. – 2021. – № 2. – С. 29-35. DOI: [10.24000/0409-2961-2021-2-29-35](https://doi.org/10.24000/0409-2961-2021-2-29-35).

131. Zubkova, N.S. Fabrics for thermal protective clothing / N.S. Zubkova, Y.K. Naganovskii // Fibre Chemistry. – 2019. – Vol. 51, № 4. – P. 283-285. DOI: [10.1007/s10692-020-10096-8](https://doi.org/10.1007/s10692-020-10096-8).

132. Organofunctional trialkoxysilane sol-gel precursors for chemical modification of textile fibres / J. Vasiljević, B. Tomšič, I. Jerman, B. Simončič // Tekstilec. – 2017. – № 60 (3). – P. 198-213. DOI: [10.14502/Tekstilec2017.60.198-213](https://doi.org/10.14502/Tekstilec2017.60.198-213).

133. Novel multifunctional water- and oil-repellent, antibacterial, and flame-retardant cellulose fibres created by the sol–gel process / J. Vasiljević, B. Tomšič, I. Jerman [et al.] // Cellulose. – 2014. – № 21. – P. 2611-2623. DOI: [10.1007/s10570-014-0293-4](https://doi.org/10.1007/s10570-014-0293-4).

134. Соибов, С.Б. угли. Одновременная гидрофобная и огнестойкая обработка хлопчатобумажной ткани: сборник статей XXXI Международной научно-практической конференции «EurasiaScience» / С.Б. угли Соибов, Э.А. угли Абду-

каюмов, Х.Б. Зиядинов. – М.: Научно-издательский центр «Актуальность.РФ», 2020. – С. 73-74.

135. A superhydrophobic and flame-retardant cotton fabric fabricated by an eco-friendly assembling method / X. Liu, J. Chen, L. Gu [et al.] // *Textile Research Journal*. – 2021. – 13 p. DOI: [10.1177/00405175211022628](https://doi.org/10.1177/00405175211022628).

136. Hydrophobic and flame-retardant finishing of cotton fabrics for water–oil separation / H. Nabipour, X. Wang, L. Song, Y. Hu // *Cellulose*. – 2020. – Vol. 27, № 7. – P. 4145–4159. DOI: [10.1007/s10570-020-03057-1](https://doi.org/10.1007/s10570-020-03057-1).

137. Preparation of high-efficiency flame-retardant and superhydrophobic cotton fabric by a multi-step dipping / J. Huang, M. Li, C. Ren [et al.] // *Coatings*. – 2021. – Vol. 11, № 10. – 11 p. DOI: [10.3390/coatings11101147](https://doi.org/10.3390/coatings11101147).

138. Mondal, M.I.H. Fabrication of C6-Fluorocarbon-dendrimer based superhydrophobic cotton fabrics for multifunctional aspects / M.I.H. Mondal, J. Saha // *Cellulose*. – 2023. – № 30. – P. 639-663. DOI: [10.1007/s10570-022-04881-3](https://doi.org/10.1007/s10570-022-04881-3).

139. Functionalisation of cotton fabric by antimicrobial and repellent finishing / B. Tomšič, B. Simončič, L. Černe [et al.] // *Cellulose*. – 2017. – № 12. – P. 1236-1242.

140. Huong, N.T. Influence of crosslinking agent on the effectiveness of flame retardant treatment for cotton fabric // N.T. Huong, V.T.H. Khanh // *Industria Textilă*. – 2019. – № 70 (5). – P. 413-420. DOI: [10.35530/IT.070.05.1610](https://doi.org/10.35530/IT.070.05.1610).

141. Huong, N.T. Study on contents of Pyrovatex CP New and Knittex FFRC in flame retardant treatment for cotton fabrics // N.T. Huong, V.T.H. Khanh Proceeding Indonesian Textile Conference (ITC), Indonesia. – Indonesia, 2019. – 7 p. DOI: [10.5281/zenodo.3470942](https://doi.org/10.5281/zenodo.3470942).

142. Снижение пожароопасности полиэфирных материалов с использованием наноконпонентов огнезамедлительной системы / Л.С. Гальбрайх, О.Б. Праведникова, О.С. Дутикова [и др.] // *Вестник московского государственного текстильного университета: Сборник научных трудов*. – М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2009. – С. 51-55.

143. Gal'braikh, L.S. Fabrication and properties of antimicrobial cellulose materials based on polyelectrolyte complexes / L.S. Gal'braikh, I.M. Karelina, M.A. Penenz-

hik // Fibre Chemistry. – 1999. – Vol. 31, № 3. – P. 184-191. DOI: [10.1007/BF02361002](https://doi.org/10.1007/BF02361002).

144. Карелина, И.М. Разработка методов получения текстильных материалов с комплексом антимикробных и огнезащитных свойств: дисс. ... канд. хим. наук 05.17.15 / Карелина Ирина Маратовна. – М., 2000. – 139 с.

145. Toxicity of combustion products and smoking of decorative-finishing fabrics / N.S. Zubkova, I.M. Karelina, A.A. Zaitsev [et al.] // Fibre Chemistry. – 2007. – Vol. 39, № 3. – P. 215-217. DOI: [10.1007/s10692-007-0044-5](https://doi.org/10.1007/s10692-007-0044-5).

146. Таусарова, Б.Р. Золь-гель технология отделки целлюлозных текстильных материалов / Б.Р. Таусарова, С.М. Рахимова // Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах: тезисы докладов Международной научной конференции. – СПб.: СПбГУПТД, 2020. – С. 58-59.

147. Таусарова, Б.Р. Получение целлюлозных материалов с огнезащитными свойствами с применением силиката натрия и азот-фосфорсодержащих соединений / Б.Р. Таусарова, С.О. Абилкасова, А.А. Жайлханова // Новости науки Казахстана. – 2020. – № 3 (145). – С. 55-63.

148. Разработка целлюлозных материалов с антимикробными свойствами на основе наночастиц меди / Б.Р. Таусарова, Ж.Е. Шаихова, С.С. Егеубаева, Л.М. Калимолдина // Новости науки Казахстана. – 2020. – № 3 (145). – С. 64-71.

149. Таусарова, Б.Р. Придание огнезащитных свойств целлюлозным текстильным материалам с применением золь - гель технологии / Б.Р. Таусарова, Г.Е. Бимбетова // Современные пожаробезопасные материалы и технологии: Сборник материалов Международной научно-практической конференции, посвященной 370-й годовщине образования пожарной охраны России. – Иваново: Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2019. – С. 233-236.

150. Таусарова, Б.Р. Создание целлюлозных текстильных материалов с огнезащитными и антибактериальными свойствами / Б.Р. Таусарова, С.С. Жумахметова // Современные пожаробезопасные материалы и технологии: Сборник материалов Международной научно-практической конференции, посвященной 370-й

годовщине образования пожарной охраны России. – Иваново: Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2019. – С. 237-241.

151. Tausarova, B.R. Antibacterial characteristics of cellulose materials modified with copper nanoparticles / B.R. Tausarova, Z.E. Shaikhova // *Fibre Chemistry*. – 2017. – Vol. 49, № 1. – P. 36-39. DOI: [10.1007/s10692-017-9837-3](https://doi.org/10.1007/s10692-017-9837-3).

152. Boosting phosphorus–nitrogen–silicon synergism through introducing graphene nanobrick wall structure for fabricating multifunctional cotton fabric by spray assisted layer-by-layer assembly / F. Zeng, Z. Qin, T. Li [et al.] // *Cellulose*. – 2007. – № 27. – P. 6691-6705. DOI: [10.1007/s10570-020-03235-1](https://doi.org/10.1007/s10570-020-03235-1).

153. Multifunctional finishing treatments applied on textiles for protection of emergency personnel / D. Toma, L. Chirila, A. Popescu [et al.] // *Industria Textila*. – 2018. – Vol. 69, № 5. – P. 357-362. DOI: [10.35530/IT.069.05.1585](https://doi.org/10.35530/IT.069.05.1585).

154. Пат. № 2488601 С1 Российская Федерация, МПК C08F 8/22, C08J 7/12. Способ поверхностного модифицирования полипропиленового материала / Н.П. Пророкова, Т.Ю. Кумеева, С.Ю. Вавилова [и др.]. – № 2012124193/04; Заявл. 09.06.2012. Опубл. 27.07.2013. – 6 с.

155. Истраткин, В.А. Придание новых потребительских свойств синтетическим волокнистым материалам методом прямого газового фторирования: дисс. ... канд. техн. наук 05.19.02 / Истраткин Владислав Александрович. – Иваново, 2016. – 144 с.

156. Истраткин, В.А. Влияние прямого фторирования полипропиленового нетканого материала на его гидрофильно-гидрофобные характеристики / В.А. Истраткин // *Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX)*. – 2016. – № 1-2. – С. 65-67.

157. Improvement of polypropylene nonwoven fabric antibacterial properties by the direct fluorination / N.P. Prorokova, V.A. Istratkin, T.Y. Kumeeva [et al.] // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5, № 55. – P. 44545-44549. DOI: [10.1039/c5ra05112f](https://doi.org/10.1039/c5ra05112f).

158. Development of flame retardant and water repellent cotton fabric by sol-gel processing / G. Mete, N. Onar, A. Akşit, B. Kutlu // *Conference: International Congress of Innovative Textiles*. – Turkey, 2011. – P. 174-178.

159. Superhydrophobic conductive textiles with antibacterial property by coating fibers with silver nanoparticles / C.H. Xuea, J. Chena, W. Yina [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2012. – Vol. 7, № 258. – P. 2468-2472. DOI: [10.1016/j.apsusc.2011.10.074](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.074).

160. Multifunctional hydrophobic, oleophobic and flame-retardant polyester fabric / T. Furlan, I. Nešković, N. Špička [et al.] // *Tekstilec*. – 2019. – № 62(1). – P. 12-22. DOI: [10.14502/Tekstilec2019.62.12-22](https://doi.org/10.14502/Tekstilec2019.62.12-22).

161. Пат. № 2164970 С2 Российская Федерация, МПК D06M 15/353, D06M 11/70, D06M 11/72. Состав для комплексной отделки тканей (варианты) / А.М. Киселев, В.А. Епишкина, Л.Я. Терещенко, А.В. Февралитин. – № 98123542/04; Заявл. 25.12.1998. Опубл. 10.04.2001. – 13 с.

162. Февралитин, А.В. Разработка ресурсосберегающей технологии комплексной отделки тканей специального назначения: дисс. ... канд. техн. наук 05.19.03 / Февралитин Александр Владимирович. – СПб., 1999. – 290 с.

163. Создание безопасной технологии заключительной отделки целлюлозо-содержащих тканей при использовании водных дисперсий акриловых латексов / В.Е. Михайлова, В.А. Епишкина, Р.Н. Целмс, В.К. Васильев // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*. – 2018. – № 42 (68). – С. 74-77.

164. Epishkina, V.A. Perspectives in developing ecotechnologies for textile finishing / V.A. Epishkina, A.M. Kiselev, R.N. Tselms // *Fibre Chemistry*. – 2018. – Vol. 50, № 4. – P. 310-320. DOI: [10.1007/s10692-019-09982-7](https://doi.org/10.1007/s10692-019-09982-7).

165. Сверхкритический диоксид углерода как активная среда для химических процессов с участием фторполимеров / Л.Н. Никитин, М.О. Галлямов, Э.Е. Саид-Галиев [и др.] // *Российский химический журнал*. – 2008. – т. 52, № 3. – С. 56-65.

166. Ul-haq, M.I. Synthesis of fluorinated polymers in supercritical carbon dioxide (SC CO₂): diss. Dr. rer. nat. in der Wissenschaftsdisziplin "Polymerchemie" / Muhammad Imran Ul-haq. – Potsdam, 2008. – 115 p.

167. Beckman, E.J. Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing / E.J. Beckman // The journal of Supercritical Fluids. – 2004. – № 28. – P. 121-191. DOI: [10.1016/S0896-8446\(03\)00029-9](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(03)00029-9).

168. Использование сверхкритического CO₂ для синтеза полинафтоиленбензимидазолов / Е.Г. Булычева, Н.М. Беломоина, М.И. Бузин [и др.] // Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации: Тезисы докладов IX Научно-практическая конференция с международным участием. – Сочи: ЗАО "Шаг", 2017. – С. 305-307.

169. Нанесение тонких фторсодержащих покрытий из растворов в СК CO₂ на различные материалы / А.С. Беспалов, В.М. Бузник, И.С. Чашин [и др.] // Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации: Тезисы докладов IX Научно-практическая конференция с международным участием. – Сочи: ЗАО "Шаг", 2017. – С. 397.

170. Fluoropolymer synthesis in supercritical carbon dioxide / L. Du, J.Y. Kelly, G.W. Roberts, J.M. DeSimone // The journal of Supercritical Fluids. – 2009. – № 47. – P. 447-457. DOI: [10.1016/j.supflu.2008.11.011](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.11.011).

171. Полимеризация 2-(перфторгексилэтил)метакрилата в СК CO₂ в присутствии 2-циано-2-пропилдитиобензоата / К. Е. Чекуров, А. И. Барабанова, И. В. Благодатских [и др.] // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. – 2022. – т. 503, № 1. – С. 3-8. DOI: [10.31857/S2686953522020042](https://doi.org/10.31857/S2686953522020042).

172. Омнифобные покрытия на основе сополимеров винилпивалата и перфторгексилэтилметакрилата, получаемые в сверхкритическом диоксиде углерода / П.С. Казарян, В.В. Зефилов, И.В. Эльманович [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2019. – т. 61, № 2. – С. 134-138. DOI: [10.1134/S2308112019020056](https://doi.org/10.1134/S2308112019020056).

173. Hydrophobic properties of poly(vinyl pivalate-co-1h,1h-perfluoro-4-methyl-3,6-dioxaoctyl methacrylate) fabricated in supercritical carbon dioxide / P.S. Kazaryan, V.V. Zefirov, M.O. Gallyamov [et al.] // Doklady Physical Chemistry. – 2020. – Vol. 490, № 1. – P. 4-7. DOI: [10.1134/S0012501620010029](https://doi.org/10.1134/S0012501620010029).

174. Gallyamov, M.O. Polymers in Supercritical media: synthesis, modification, and processing / M.O. Gallyamov, A.R. Khokhlov // Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019: Book of abstracts of the International Conference. – М.: Peoples' Friendship University of Russia, 2019. – P. 33.

175. Пат. № 2642775 С1 Российская Федерация, МПК В41М 1/00. Способ нанесения гидрофобного и олеофобного покрытия на текстильный материал и текстильный материал с гидрофобным и олеофобным покрытием / М.С. Кондратенко, И.В. Эльманович, Д.О. Коломыткин, М.О. Галлямов. – № 2016136426; Заявл. 09.09.2016. Опубл. 25.01.2018. – 12 с.

176. Supercritical carbon dioxide as an effective medium for poly(naphthoylenebenzimidazole)'s synthesis / N.M. Belomoina, E.G. Bulycheva, I.V. Elmanovich [et al.] // The Journal of Supercritical Fluids. – 2019. – Vol. 150. – P. 148-154. DOI: [10.1016/j.supflu.2019.02.024](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.02.024).

177. Superhydrophobic coatings on textiles based on novel poly(perfluoro-tert-hexylbutyl methacrylate-co-hydroxyethyl methacrylate) copolymer deposited from solutions in supercritical carbon dioxide / P.S. Kazaryan, M.S. Kondratenko, I.V. Elmanovich [et al.] // The Journal of Supercritical Fluids. – 2019. – Vol. 150. – P. 34-41. DOI: [10.1016/j.supflu.2019.03.018](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.03.018).

178. Omniphobic coatings based on vinyl pivalate–perfluorohexylethyl methacrylate copolymers formed in supercritical carbon dioxide / P.S. Kazaryan, V.V. Zefirov, I.V. El'manovich [et al.] // Polymer Science. Series A. – 2019. – Vol. 61, № 2. – P. 157-161. DOI: [10.1134/S0965545X19020056](https://doi.org/10.1134/S0965545X19020056).

179. Повышение нефтеотталкивания текстильных тканей для спецодежды путем осаждения фторполимерных покрытий из растворов в сверхкритическом диоксиде углерода / В.В. Зефилов, Н.А. Любимцев, А.И. Стаханов [и др.] // Территория НЕФТЕГАЗ. – 2018. – № 4. – С. 38-48.

180. Гидрофобные свойства тонких пленок гребнеобразных сополимеров перфторгексилэтилметакрилата с полидиметилсилоксаном, наносимых из растворов в сверхкритическом диоксиде углерода / М.С. Кондратенко, С.А. Анисенко,

И.В. Эльманович [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2018. – т. 60, № 4. – С. 275-283.

181. Сверхгидрофобизация полиэфирных тканей с использованием раствора низкомолекулярного фторполимера в сверхкритическом диоксиде углерода / Н.П. Пророкова, Т.Ю. Кумеева, Л.Н. Никитин, В.М. Бузник // Сборник тезисов докладов VI Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». – Новосибирск, 2011. – С. 52-53.

182. Придание полиэфирному волокнистому материалу сверхгидрофобных свойств на основе использования раствора низкомолекулярного политетрафторэтилена в сверхкритическом диоксиде углерода / Т.Ю. Кумеева, Н.П. Пророкова, Л.Н. Никитин, А.Е. Завадский // Новое в полимерах и полимерных композитах. – 2012. – № 1. – С. 134-146.

183. Kumeeva, T.Y. Use of preperata Forum for hydrophobic processing of polyester textile materials in supercritical carbon dioxide / T.Y. Kumeeva, N.P. Prorokova // Fluoropolymers: research, production problems, new areas of application: Collection of thesis of international conference. – Kirov: Vyatka State University, 2020. – P. 146-151.

184. Kumeeva, T.Y. Ultrathin hydrophobic coatings obtained on polyethylene terephthalate materials in supercritical carbon dioxide with co-solvents / T.Y. Kumeeva, N.P. Prorokova // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – Vol. 92, № 2. – P. 346-351. DOI: [10.1134/S0036024418020140](https://doi.org/10.1134/S0036024418020140).

185. Пророкова, Н.П. Модифицирование синтетических волокнистых материалов с использованием фторполимеров (обзор) / Н.П. Пророкова, В.М. Бузник // Полимерные материалы и технологии. – 2017. – т. 3, № 2. – С. 6-17.

186. Кумеева, Т.Ю. Сверхгидрофобизация полиэфирных текстильных материалов посредством модифицирования их поверхности политетрафторэтиленом: дисс. ... канд. техн. наук 05.19.02 / Кумеева Татьяна Юрьевна. – Иваново, 2010. – 140 с.

187. Гидрофобизация полиэфирных волокнистых материалов фторсодержащими полимерами и олигомерами / М.В. Комаров, Н.О. Потемин, Т.Ю. Кумеева, Н.П. Пророкова // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). – 2020. – № 1. – С. 192-197. DOI: [10.47367/2413-6514_2020_1_192](https://doi.org/10.47367/2413-6514_2020_1_192).

188. Water/oil repellent property of polyester fabrics after supercritical carbon dioxide finishing / X. Yan-Yan, Z. Lai-Jiu, Y. Fang [et al.] // Thermal Science. – 2015. – Vol. 19, № 4. – P. 1273-1277. DOI: [10.2298/TSCI1504273X](https://doi.org/10.2298/TSCI1504273X).

189. Eren, H.A. Supercritical carbon dioxide for textile applications and recent developments / H.A. Eren, O. Avinc, S. Eren // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 254, № 8. – 4 p. DOI: [10.1088/1757-899X/254/8/082011](https://doi.org/10.1088/1757-899X/254/8/082011).

190. VII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: создание перспективных материалов» // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2016. – т. 11, № 3. – С. 87.

191. Бобович, Б.Б. Полимерные конструкционные материалы (структура, свойства, применение) / Б.Б. Бобович. – М.: Форум, Инфра-М, 2014. – 400 с.

192. Торопцева, А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А. М.Торопцева, К. В. Белгородская, В. М. Бондаренко – Л.: Химия. – 1972. – 416 с.

193. Кузнецов, Е.В. Практикум по химии и физике полимеров / Е.В. Кузнецов, С.М. Дивгун. – М.: Химия, 1977. – 256 с.

194. Синтез фторполимера и модифицирование вязкозной ткани в среде сверхкритического диоксида углерода: Сборник материалов всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием «Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2020)», посвященной юбилейному году в ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина / Д.А. Козуб, Л.В. Редина, П.С. Казарян, А.И. Стаханов. – М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А. Н. Косыгина», 2020. – т. 2. – С. 71-75.

195. Нейман, Р.Э. Практикум по коллоидной химии (коллоидная химия латексов и поверхностно-активных веществ) / Р.Э. Нейман. – М.: Высшая школа, 1971. – 176 с.

196. Волков, В.А. Методические указания по коллоидной химии в технологических процессах производства химических волокон и текстильных материалов (электропроводные свойства волокон, дисперсий полимеров-латексов) / А.В. Волков. – М.: МТИ им. А.Н. Косыгина, 1990. – 45 с.

197. ГОСТ Р 51232-98. Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества: издание официальное: утвержден и введен в действие Постановлением Госстандарта России от 17 декабря 1998 г. № 449: введен впервые: дата введения 1999-07-01 / разработан Техническим комитетом по стандартизации ТК 343 "Качество воды" ВНИИСтандарт, Мосводоканал. – М.: Стандартинформ, 2010. – 18 с.

198. Волков, В.А. Лабораторные работы по коллоидной химии / В.А. Волков, Г.В. Данюшин, Т.В. Семенова. – М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2001. – 222 с.

199. Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов. – Нижний Новгород: РАН, Институт физики микроструктур, 2004. – 114 с.

200. Занавескин, М.Л. Атомно-силовая микроскопия в исследовании шероховатости наноструктурированных поверхностей: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Занавескин Максим Леонидович. – М., 2008. – 22 с.

201. Горин, М.С. Получение и исследование свойств нанодисперсий полифторалкилакрилатов и композиций на их основе для модифицирования химических волокон: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Горин Максим Сергеевич. – М., 2014. – 147 с.

202. Волков, В.А. Методические указания к выполнению НИР по курсу «Коллоидная химия» / В. А. Волков, Г. В. Данюшин. – М.: МТИ им. А.Н. Косыгина, 1991. – 48 с.

203. Hamaker, H.C. The London-van der Waals attraction between spherical particles / H.C. Hamaker // *Physica*. – 1937. – Vol. 4, № 10. – P. 1058-1072. DOI: [10.1016/S0031-8914\(37\)80203-7](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(37)80203-7).

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

205. Использование сверхкритического диоксида углерода в качестве растворителя поли-2-перфторпетокситетрафторпропилакрилата для придания волокнистым материалам антиадгезионных свойств: Сборник научных трудов «Энерго-ресурсоэффективные экологически безопасные технологии и оборудование» международного научно-технического симпозиума «Вторые международные Косыгинские чтения, приуроченные к 100-летию РГУ имени А. Н. Косыгина» / Д.А. Козуб, Л.В. Редина, П.С. Казарян, Н.А. Любимцев. – М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А. Н. Косыгина», 2019. – т. 1. – С. 28-32.

206. Антиадгезионные свойства тканей, обработанных фторполимером, синтезированным в сверхкритическом диоксиде углерода: Сборник трудов всероссийской научной конференции с международным участием преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах» / Д.А. Козуб, Л.В. Редина, П.С. Казарян, А.И. Стаханов. – Казань.: КНИТУ, 2020. – С. 17.

207. Патент США 4147851, C 08 F 220/24 F. Fluorine-containing oil- and water-repellant copolymers / Raynolds S. – № 05/915,152; заявл.13.06.78; опубл. 3.04.79, Бюл. №1. – 9 с.

208. Grajeck, E.J. Oil and Water Repellent Fluorochemical Finishes for Cotton / E.J. Grajeck, W.H. Petersen // *Textile Research Journal*. – 1962. – Vol. 32, № 4. – P. 320-331. DOI: [10.1177/004051756203200408](https://doi.org/10.1177/004051756203200408).

209. ГОСТ 11209-2014. Ткани для специальной одежды. Общие технические требования. Методы испытаний: издание официальное: утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12 декабря 2014 г. № 2085-ст: введен взамен ГОСТ 11209-85: дата

введения 2016-01-01 / разработан ООО «Центральный научно-исследовательский институт швейной промышленности». – М.: Стандартинформ, 2015. – 14 с.

210. Хейфец, А. Л. Инженерная компьютерная графика. AutoCAD / А.Л. Хейфец. – М.: Диалог-МИФИ, 2014. – 432 с.

211. ГОСТ Р ИСО 4920-2014. Материалы текстильные. Определение стойкости к поверхностному смачиванию (метод испытания разбрызгиванием): издание официальное: утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 25 декабря 2014 г. № 2104-ст: введен впервые: дата введения 2016-01-01 / разработан техническим комитетом по стандартизации ТК 412 "Текстиль", ОАО «ВНИИС». – М.: Стандартинформ, 2015. – 11 с.

212. ГОСТ 12.1.044-2018. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения: издание официальное: утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 5 октября 2018 г. № 717-ст: введен взамен ГОСТ 12.1.044-89: дата введения 2019-05-01 / разработан ФГБУ ВНИИПО МЧС России. – М.: Стандартинформ, 2018. – 196 с.

213. ГОСТ 29127-91. Пластмассы. Термогравиметрический анализ полимеров. Метод сканирования по температуре: издание официальное: утвержден и введен в действие Постановлением Комитета стандартизации и метрологии СССР от 15 ноября 1991 г. № 1747: переиздание июль 2004 г.: дата введения 1993-01-01 / разработан ТК 230 "Пластмассы, полимерные материалы и методы испытаний» Росстандарта. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 7 с.

214. МУК 4.2.1890-04. Методы контроля. Биологические и микробиологические факторы. Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам: издание официальное: утверждены и введены в действие Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации – Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации Г.Г.Онищенко от 4 марта 2004 г.: введены взамен "Методических указаний по определению чув-

ствительности микроорганизмов к антибиотикам методом диффузии в агар с использованием дисков": дата введения 2004-04-03 / разработан ФБУН Центральный НИИ эпидемиологии Роспотребнадзора. – М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 92 с.

215. ОФС.1.2.4.0010.18. Определение антимикробной активности антибиотиков методом диффузии в агар. – Взамен ОФС.1.2.4.0010.15: Дата введения 2018-12-01. – М.: Государственная фармакопея Российской Федерации, 2018. – 43 с.

216. Критерий оценки энергетических свойств поверхности / М. А. Фролова, А. С. Тутыгин, А. М. Айзенштадт [и др.] // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2011. – № 2. – С. 120-125.

217. Owens, D.K. Estimation of the surface free energy of polymers / D. K.Owens, R. C. Wendt // Journal of Applied Polymer Science. – 1969. – Vol. 13. – P. 1741-1747.

218. Влияние силанольной модификации сополимеров этилена с винилацетатом на поверхностные энергетические характеристики / А. Е. Чалых, В. К. Герасимов, С. Н. Русанова, О. В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2006. – № 2. – С. 180-184.

219. ГОСТ 6611.1-73. Нити текстильные. Метод определения линейной плотности: издание официальное: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 20 августа 1973 г. № 2019: введен взамен ГОСТ 6611.1-69: дата введения 1976-01-01 / разработан Государственным комитетом стандартов Совета Министров СССР. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. – 29 с.

220. ГОСТ 6611.2-73. Нити текстильные. Методы определения разрывной нагрузки и удлинения при разрыве: издание официальное: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 20 августа 1973 г. № 2020: введен взамен ГОСТ 6611.3-69: дата введения 1976-01-01 / разработан Государственным комитетом стандартов Совета Министров СССР. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. – 35 с.

221. ГОСТ Р ИСО 6330-2014. Материалы текстильные. Процедуры домашней стирки и сушки, применяемые для испытаний: издание официальное: утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 25 декабря 2014 г. № 2112-ст: введен впервые: дата введения: 2016-01-01 / разработан ТК 412 «Текстиль» Росстандарта и ОАО «ВНИИС». – М.: Стандартинформ, 2015. – 28 с.

222. Акантьев, М. С. Способы аппроксимации экспериментальных данных интерполяционным и экстраполяционным методами / М. С. Акантьев, И.Е. Петров, М.А. Колпакова // Смоленский медицинский альманах. – 2020. – № 1. – С. 4-8.

223. ГОСТ Р 8.736—2011. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения: издание официальное: утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 13 декабря 2011 г. № 1045-ст: введен впервые: дата введения: 2013-01-01 / разработан ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева». – М.: Стандартинформ, 2019. – 20 с.

224. Atomic-force microscopy studies of polyfluoroalkylacrylate latex particles / L.V. Redina, N.A. Sazhnev, D.A. Kozub, A.V. Novikov // Fibre chemistry. – 2019. – Vol. 50, №5. – P. 396-398. DOI: [10.1007/s10692-019-09996-1](https://doi.org/10.1007/s10692-019-09996-1).

225. Redina, L.V. New composites from aqueous dispersions of polyfluoroalkylacrylates to give fibrous materials oil-, water-, and flame-protection properties / L.V. Redina, D.A. Kozub // Fibre chemistry. – 2019. – Vol. 51, №3. – P. 182-185. DOI: [10.1007/s10692-019-10070-z](https://doi.org/10.1007/s10692-019-10070-z).

226. Редина, Л.В. Композиции для придания текстильным материалам комплекса защитных свойств: Сборник материалов международной научно-технической конференции «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности» (Инновации-2018) / Л.В. Редина, Д.А. Козуб. – М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2018. – т. 2. – С. 165-169.

227. Еремкин, Н.В. Математическое моделирование процесса модифицирования волокнистых материалов композициями фторполимерный латекс – анти-

пирен: Сборник материалов международной научной студенческой конференции «Инновационное развитие легкой и текстильной промышленности» / Н.В. Еремкин, Д.А. Козуб, Л.В. Редина. – М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2018. – т. 1. – С. 246-249.

228. Исследование защитных свойств волокнистых материалов, модифицированных композициями на основе фторполимерного латекса / Д.А. Козуб, Л.В. Редина, И.В. Эльманович, М.Е. Денисов // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2023. – № 3 (405). – С. 156-162. DOI: [10.47367/0021-3497_2023_3_156](https://doi.org/10.47367/0021-3497_2023_3_156).

229. Козуб, Д.А. Исследование свойств волокнистых материалов, модифицированных композициями фторполимерный латекс – замедлитель горения: Тезисы докладов всероссийской научной конференции молодых ученых «Инновации молодежной науки» / Д.А. Козуб, Н.В. Еремкин, Л.В. Редина. – СПб.: ФГБОУ ВПО «СПГУТД», 2018. – С. 334.

230. Козуб, Д.А. Исследование антимикробных свойств волокнистых материалов, модифицированных композициями на основе фторполимерного латекса / Д.А. Козуб, Л.В. Редина // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2023. – № 65 (91). – С. 47-51. DOI: [10.36807/1998-9849-2022-65-91-47-51](https://doi.org/10.36807/1998-9849-2022-65-91-47-51).

231. Timbalari, E. Modern disinfectants remedy / E. Timbalari // Arta Medica. – 2012. – Vol. 48, № 1. – P. 24-27.

232. Придание гидро-, олеофобности тканям в среде сверхкритического CO₂: Сборник стендовых докладов молодых ученых и студентов международного Косыгинского форума «Современные задачи инженерных наук» / Д.А. Козуб, Л.В. Редина, П.С. Казарян, Н.А. Любимцев. – М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2019. – С. 74-76.

233. Козуб, Д.А. Исследование гидрофобности текстильных материалов, модифицированных поли-2-перфторпетокситетрафторпропилакрилатом в среде сверхкритического CO₂: Сборник материалов международной научно-технической конференции «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и лег-

кой промышленности» (Инновации-2020) / Л.В. Редина, Д.А. Козуб. – М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2020. – т. 2. – С. 131-134.

234. Влияние силанольной модификации сополимеров этилена с винилацетатом на поверхностные энергетические характеристики / А.Е. Чалых, В.К. Герасимов, С.Н. Русанова, О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2006. – № 2. – С. 180-184.

235. Surface energy of viscose fibers modified by a fluoropolymer in supercritical carbon dioxide / D.A. Kozub, L.V. Redina, P.S. Kazaryan, N.V. Kolokolkina // Fibre chemistry. – 2022. – Vol. 54, № 4. – P. 233-236. DOI: [10.1007/s10692-023-10383-0](https://doi.org/10.1007/s10692-023-10383-0).

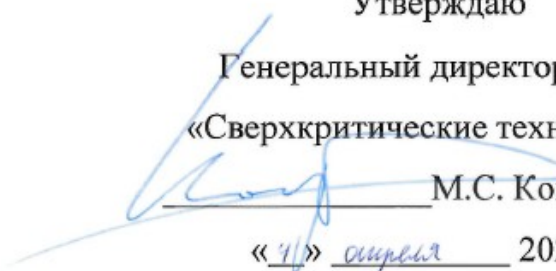
236. Кондратенко, М.С. Технология «SC-tek» / М.С. Кондратенко // ООО «СК-ТЕХ». – 2023. – URL: <http://www.sc-tek.ru/ru/технология/> (дата обращения: 15.04.2023).

237. Шкробышева, В.И. Современное оборудование для отделки текстильных материалов: учеб. пособие / В.И. Шкробышева, Р.А. Быков, Н.П. Щитова. – Иваново.: Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2008. – 80 с.

Приложение А

Утверждаю

Генеральный директор ООО
«Сверхкритические технологии»

 М.С. Кондратенко

« 4/ » апреля 2023 г.

Акт внедрения

результатов диссертационной работы Козуба Дмитрия Александровича на тему: «Разработка композиций для придания целлюлозным волокнистым материалам комплекса защитных свойств».

Я, нижеподписавшийся, генеральный директор ООО «Сверхкритические технологии» с одной стороны и представитель ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», аспирант кафедры «Химии и технологии полимерных материалов и нанокомпозитов» Козуб Д.А., с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в производственных условиях ООО «Сверхкритические технологии» реализованы результаты диссертационной работы по теме: «Разработка композиций для придания целлюлозным волокнистым материалам комплекса защитных свойств».

В качестве материала использована вискозная ткань ГОСТ 10793-64. Гидро-, олеофобизация поверхности происходит за счет применения поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата, огнестойкость повышалась благодаря Flamatic DM-3088 – высокоэффективного антипирена на основе сложного эфира фосфорной кислоты. Для сообщения антимикробных свойств в композицию добавляли метацид – полигексаметиленгуанидин гидрохлорид. Технологический процесс получения текстильных материалов с комплексом защитных свойств проводили по флюидной технологии:

1. Рулон ткани помещали в реактор высокого давления вместе с фторполимером, антипиреном и биоцидным веществом, которое предварительно было перемешано с замедлителем горения.
2. Реактор герметизировали и повышали давление диоксида углерода.
3. С повышением давления и температуры, CO_2 переходил в сверхкритическое состояние, в котором он растворял композицию на основе фторполимера.
4. Фторполимер, замедлитель горения и антимикробное вещество оседали на поверхности текстильных волокон.
5. После декомпрессии на поверхности волокон образуется прочное водо-, маслоотталкивающее, огнезащитное и антимикробное покрытие.

В результате производственной проверки установлено, что опытная партия модифицированных вязкозных материалов имеет высокие водоотталкивающие (5 баллов), маслоотталкивающие (110 усл. ед.), огнезащитные (кислородный индекс 29 %) и антимикробные (зона подавления роста микроорганизмов – 3,5 мм) свойства. Это позволит создать спецодежду для пожарных, спасателей МЧС, спецназа, и т.д. Также возможно применение в качестве обивочного материала в салоне самолетов, поездов, автомобилей.

Следовательно, результаты диссертационного исследования Козуба Д.А. на тему: «Разработка композиций для придания целлюлозным волокнистым материалам комплекса защитных свойств» обладают актуальностью, представляют практический интерес и были использованы при разработке технологии получения материалов с комплексом защитных свойств в среде сверхкритического диоксида углерода.

Аспирант кафедры ХТПМиН

Козуб Д.А.

Научный руководитель, д.т.н., проф.

Редина Л.В.

Генеральный директор ООО
«Сверхкритические технологии»



Кондратенко М.С.