

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва – 2024

Работа выполнена на кафедре Химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» (ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина»)

**Научный руководитель:** **Редина Людмила Васильевна**, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры Химии и технологии полимерных материалов нанокompозитов ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина»

**Официальные оппоненты:** **Владимирцева Елена Львовна**, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры химической технологии волокнистых материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

**Зубкова Нина Сергеевна**, доктор химических наук, профессор, заместитель генерального директора по науке акционерного общества «ФПГ ЭНЕРГОКОНТРАКТ»

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий» (ФГБОУ ВО «ВГУИТ»), г. Воронеж

Защита диссертации состоится «19» декабря 2024 года в 10-00 на заседании диссертационного совета 24.2.368.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» по адресу: г. Москва, ул. Малая Калужская, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» и на официальном сайте университета [www.rguk.ru](http://www.rguk.ru).

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
24.2.368.01  
канд. техн. наук, доцент



Черноусова  
Наталья Владимировна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 определенной 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 разветвленные 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 антибиотикоустойчивые 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  $\text{CO}_2$ ), в качестве среды для проведения процессов как обработки ткани, так и синтеза полимеров. Преимущества такой технологии в том, что  $\text{CO}_2$  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 Елишкиной В.А. созданы композиции, включающие помимо фторполимера антипирен, метилолмеламин, мочевины, карбамол 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  $\text{CO}_2$  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. Они установили, что полифторакрилаты растворимы в среде сверхкритического СК  $\text{CO}_2$ , 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 полифторалкилакрилатов позволяют создавать композиции 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.

**Методы исследования** и технические средства решения задач.

С целью получения латексов использовали метод миниэмульсионной полимеризации (МЭП). Размер латексных частиц определяли методами оптического светорассеивания и атомно-силовой микроскопии. Водо-, 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<sub>2</sub> применялся для синтеза фторполимерной композиции. Для проведения процесса модифицирования ткани использовался метод нанесения покрытий на текстильные материалы в среде СК CO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> проводилось на кафедре физики полимеров и кристаллов Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Синтез фторполимерных композиций в среде СК CO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>.

**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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

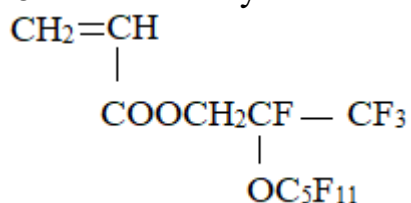
**Во введении** обоснована актуальность темы, обозначены цели и задачи исследований, приведена научная новизна и практическая значимость работы. **В первой главе**, представленной обзором научной литературы, выявлены закономерности смачивания, повышения огнестойкости и антимикробной защиты волокнистых материалов, особенности проведения процессов в среде СК CO<sub>2</sub>, а также значимость работ по multifunctionальной обработке тканей для придания им комплекса защитных свойств. **Во второй главе**, методическом разделе, описаны объекты исследования, методы синтеза фторполимеров, исследования коллоидно-химических свойств латексов, модифицирования волокнистых материалов и определения их защитных свойств. **В третьей главе** представлены основные результаты и их обсуждение.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С целью формирования на поверхности волокнистого материала покрытия, обладающего антиадгезионными, огнезащитными и биоцидными свойствами,

необходимо его модифицировать многофункциональными композициями, в состав которых должны входить фторсодержащий препарат для придания антиадгезионных свойств, антипирен для - огнезащитных свойств и биоцид для - антимикробных свойств. Среди фторсодержащих препаратов с технологичной точки зрения наиболее подходящими являются водные дисперсии полифторалкилакрилатов – латексы. Известно, что уровень свойств волокнистых материалов, достигаемый в процессе их модифицирования латексами, определяется наряду с химической природой фторполимера - длиной и расположением элементов его структуры, а также коллоидно-химическими показателями, особенно размером частиц дисперсной фазы, с уменьшением которого заметно увеличиваются уровень свойств материала. Следовательно, для получения высокоэффективных дисперсий необходимо регулировать основные коллоидно-химические характеристики водных дисперсий фторполимеров на стадии их синтеза для формирования наноразмерных элементов структуры.

Современные требования к антиадгезионной обработке волокнистых материалов заключаются в использовании препаратов с длиной фторалкильного радикала не более C<sub>6</sub>, так как по данным комиссии Европейского Союза препараты с C<sub>8</sub> оказывают губительное действие на здоровье людей и окружающую среду, по-



этому в данной работе для получения экологически безопасного препарата применялся мономер фирмы «P&M-Invest» (г. Москва) - 2-перфторпентокситетрафторпропилакрилат (ПФП), содержащий линейный радикал - C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>.

### **1 Получение новых дисперсий поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата в присутствии фторированного ПАВ**

Для получения водных дисперсий (латексов) проводили синтез полиПФП методом миниэмульсионной полимеризации (МЭП). В предыдущих работах по синтезу полиПФП (латекс ЛФМ-Н-У) в качестве ПАВ выступал С-10 (частично сульфированные гидроксиэтилпроизводные нонилфенола с числом оксиэтильных групп 10). Использование близкого по химической природе к мономеру 2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата фторированного ПАВ – калий перфтор(4-метил-3,6-диоксооктан)сульфонат может повлиять как на кинетику процесса, так и на коллоидно-химические свойства синтезированного латекса. Диспергирование водной эмульсии мономера в присутствии ПАВ осуществляли с помощью ультразвуковой установки УЗУ-025, что способствовало образованию микрокапель мономера, в которых и осуществляется синтез полимера. Из рисунка 1.а видно, что с повышением количества ПАВ в системе увеличивается скорость процесса и выход полимера. Использование фторсодержащего ПАВ (8 % от массы мономера) обеспечивает 100 % выход полимера уже через 40-50 минут от начала реакции. Установлено, что порядок реакции по эмульгатору составляет 1,9, что на 23,3 % выше по сравнению с таким же показателем для эмульгатора С-



10. Стабильность образующихся водных дисперсий после достижения максимальных значений сухого остатка не изменяется, что говорит о высокой эмульгирующей способности фторПАВ. Полученный в указанных условиях латекс получил название ЛФМ-НФ.

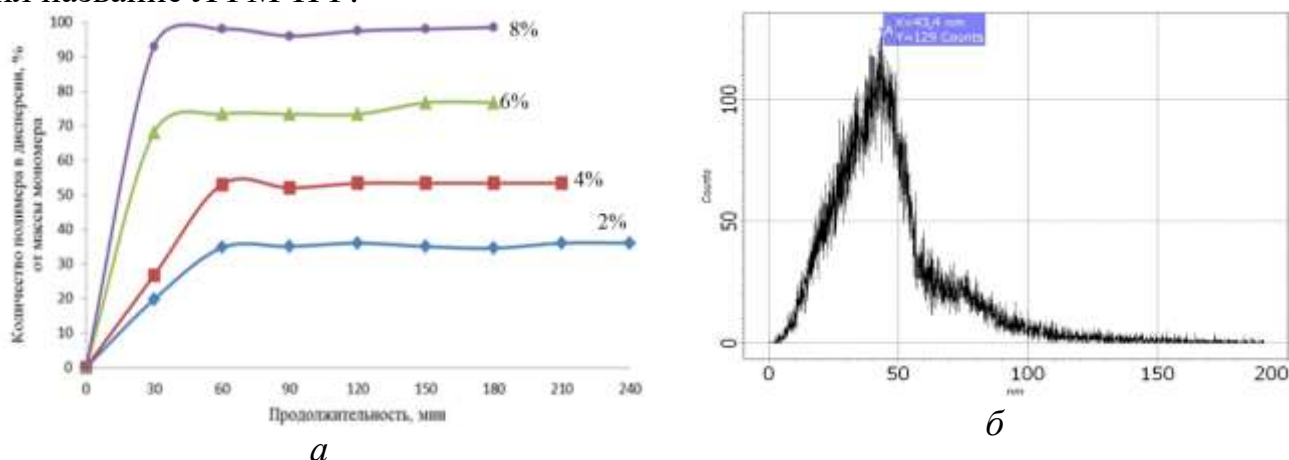


Рисунок 1 – Кинетика эмульсионной полимеризации ПФП при различном содержании ПАВ (а) и среднее распределение частиц по размерам латекса ЛФМ-НФ (б)

Водные дисперсии латексов представляют собой коллоидные системы, поэтому оценка их поведения при смешении с другими препаратами может быть дана на основании изучения коллоидно-химических свойств (таблица 1).

Таблица 1 – Коллоидно-химические свойства латекса ЛФМ-НФ

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

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) установлен нанометровый диапазон частиц с узким распределением (рисунок 1.б), что практически идентично латексу, синтезированному с использованием ПАВ С-10. Однако у латекса ЛФМ-НФ 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.

Таким образом, латекс ЛФМ-НФ, полученный методом миниэмульсионной полимеризации ПФП в присутствии близкого по химической природе фторированного ПАВ, является нанодисперсной системой (размер частиц  $\leq 50 \text{ нм}$ ), поэтому его эффективность ожидается более высокой, в том числе за счет формирования на волокнистом материале покрытия, содержащего только фторированные радикалы. Этот латекс был использован для получения композиций с антипире-

нами и антимикробными добавками для придания волокнистым материалам комплекса защитных свойств.

## 2 Получение и исследование коллоидно-химических свойств композиций на основе нового фторполимерного латекса

Поскольку антипирены и антимикробные препараты, использованные в работе, являются полиэлектролитами, вызывающими коагуляцию латексных систем, то необходимо было установить - в каких соотношениях они могут смешиваться с латексом с образованием устойчивой однородной композиции. 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), аммонийная соль амида метилфосфоновой кислоты (Нофлан), высокоэффективный перманентный замедлитель горения на основе сложного эфира фосфорной кислоты (Flamatic DM-3088) и диалкилфосфопропиониламид-N-метил (Aflammit KWB). Совместимость компонентов оценивали визуально по образованию осадка при смешении. При содержании в составе композиции антипиренов более 10 % образуется осадок. Для придания ткани антимикробных свойств в композицию добавляли полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ-ГХ) в концентрации 2,5 %, которая по литературным данным является достаточной для сообщения биоцидности.

При изучении коллоидно-химических свойств (таблица 2) показано, что повышение в составе композиции концентрации антипирена от 3 % до 9 % приводит к повышению размера латексных частиц, особенно значительно (в 6 раз) для композиции с ПФА (рисунок 2.а).

Таблица 2 – 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

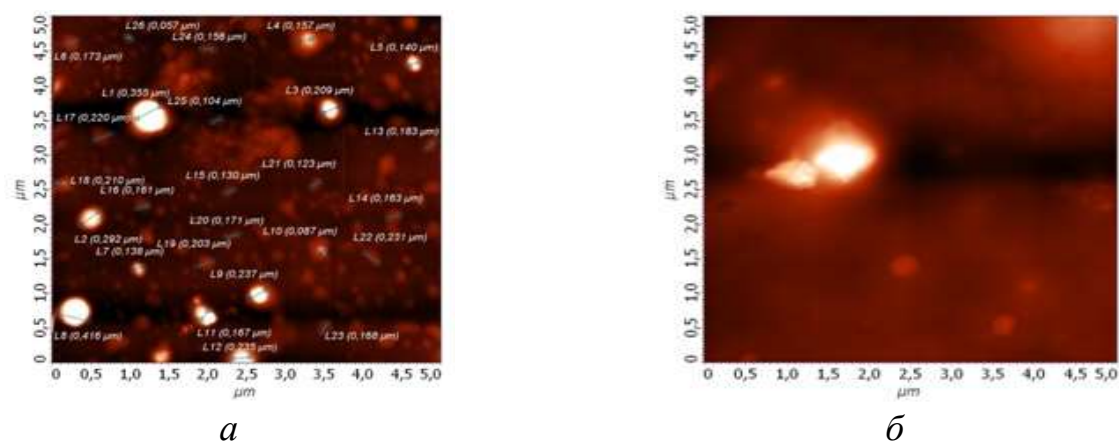


Рисунок 2 – АСМ изображение частиц композиций 1,5 % ЛФМ-НФ + 9 % ПФА (а) и 1,5 % ЛФМ-НФ + 9 % ПФА + ПГМГ-ГХ 2,5 % (б)

Увеличение размера показывает, что происходит агрегация частиц, вероятно связанная с изменением их дзета-потенциала. 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 ее поверхностью, что способствует уменьшению или полному исчезновению защитного барьера, который определяет агрегирование частиц и улучшает гетерокоагуляцию при контакте латексных частиц с поверхностью волокна.

При включении в состав композиции ПГМГ-ГХ происходит изменение коллоидно-химических свойств (таблица 3, рисунок 2.б). 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 в композиции при добавлении ПГМГ-ГХ.

Таблица 3 – 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 + Flamatic DM-3088 + ПГМГ-ГХ	197	-29	26
ЛФМ-НФ + Aflammit KWB + ПГМГ-ГХ	216	-41	26

Для управления процессом осаждения частиц композиции были рассмотрены возможные взаимодействия этих частиц между собой и с волокном. 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. Из рисунка 3 видно, что в латексе ЛФМ-НФ и в его композициях в при-

существовании электролита между частицами преобладает отталкивание, особенно значительно для латекса – 107,85 кТ, что свидетельствует об устойчивости данной системы. В композициях также присутствуют антипирен ПФА и биоцид ПГМГ-ГХ, которые по своей природе являются полиэлектролитами, поэтому барьер отталкивания снижается до 12,1 кТ, но остается достаточным для поддержания стабильности системы. При взаимодействии частиц с волокном в присутствии электролита потенциальная энергия снижается ( $< 0$  кТ), происходит осаждение частиц на волокне (рисунок 4).

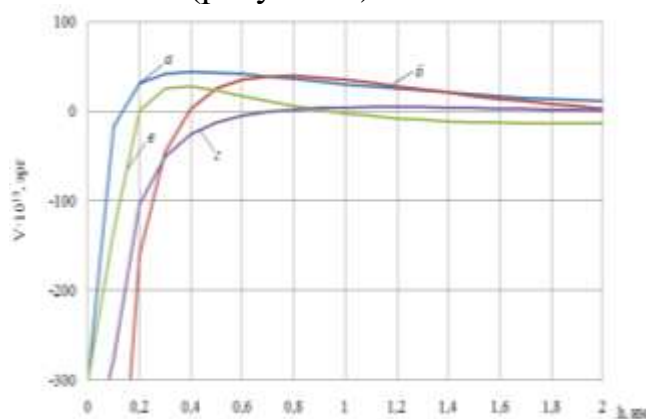


Рисунок 3 – Потенциальная энергия взаимодействия частиц латекса (а), латекса и антипирена (б), латекса и биоцида (в) и тройной композиции (г) между собой в присутствии электролита

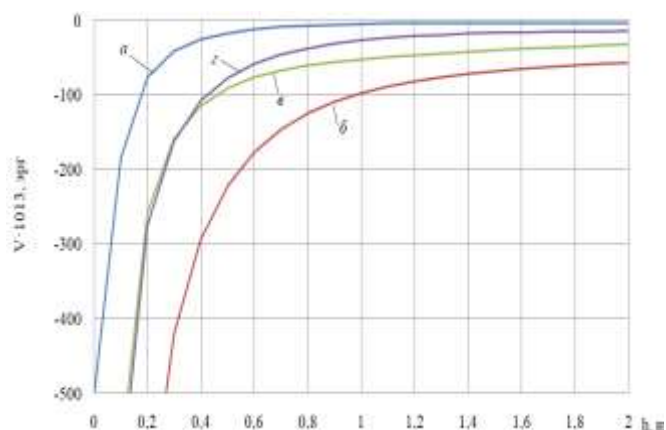


Рисунок 4 – Потенциальная энергия взаимодействия частиц латекса (а), латекса и антипирена (б), латекса и биоцида (в) и тройной композиции (г) с волокном в присутствии электролита

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 ограничения максимальная концентрация ПГМГ-ГХ в композиции составляет 2,5 %. 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.

### 3 Исследование функциональных свойств волокнистых материалов, обработанных композициями на основе фторполимерного латекса

Полученные композиции латексов с антипиренами и биоцидными препаратами были использованы для обработки волокнистых (вискозных) материалов, по схеме, включающей пропитку, отжим, сушку и термофиксацию. С помощью метода математического планирования эксперимента рассчитывались оптимальные условия модифицирования вискозных материалов. В качестве варьируемых параметров процесса обработки выбирались концентрации латекса ЛФМ-НФ ( $X_1$ , %) и антипирена ПФА ( $X_2$ , %), а выходных – маслоотталкивающие ( $Y_1$  – Му, усл. ед.) и огнезащитные ( $Y_2$  – коксовый остаток (КО), %) свойства. Для построения матема-

тической модели процесса обработки тканей выбраны нелинейные полиномы 2-го порядка.

Концентрация латекса ЛФМ-НФ изменялась от 0,28 до 1,7 %, что обусловлено минимально и максимально возможным количеством полимера для сообщения волокнистому материалу маслооталкивающих свойств. Концентрация ПФА изменялась от 5 до 10 %, так как минимальная концентрация, обеспечивающая огнезащитные свойства, составляет 5 %, а при содержании более 10 % он коагулирует с латексом. В результате расчета коэффициентов уравнения регрессии на ЭВМ получена система уравнений, исследование по F-тесту подтвердило адекватность разработанной математической модели на 5 % уровне значимости:

$$Y_1=108+9,05X_1+3X_2+2,5X_1*X_2-0,96X_1^2-0,96X_2^2 \quad (1)$$

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

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 композиций на основе латекса ЛФМ-НФ показана в таблице 4, из нее видно, что двойные композиции латекса ЛФМ-НФ сообщают ткани высокие показатели антиадгезионных свойств, при введении в эти композиции ПГМГ-ГХ уровень свойств остался на прежнем уровне. Исключение составляет композиция с Нофланом, которая остается устойчивой лишь при содержании антипирена 5 %, при этом водооталкивающие свойства обработанной ткани незначительно снижаются, а маслооталкивающие - не изменяются.

Таблица 4 – Антиадгезионные свойства вискозной ткани, модифицированной фторполимерными композициями

Состав композиции	Во, балл	$\theta_v$ , град	Му, усл. ед.
ЛФМ-НФ	5	135	100
ЛФМ-НФ + Нофлан	5	118	100-110
ЛФМ-НФ + Нофлан (5 %) + ПГМГ-ГХ	4	129	110
ЛФМ-НФ + ПФА	5	118	110
ЛФМ-НФ + ПФА + ПГМГ-ГХ	5	128	100-110
ЛФМ-НФ + Aflammit KWB	5	130	110
ЛФМ-НФ + Aflammit KWB + ПГМГ-ГХ	5	133	110
ЛФМ-НФ + Flamatic DM-3088	5	125	110
ЛФМ-НФ + Flamatic DM-3088 + ПГМГ-ГХ	5	127	110

Огнестойкость материалов, обработанных композициями с Aflammit KWB или Flamatic DM-3088, недостаточна, так как кислородный индекс (КИ)  $\leq 27$  %, поэтому их использование для сообщения материалу комплекса защитных свойств не является целесообразным. Образцы, обработанные двойными композициями с ПФА и Нофланом, демонстрируют высокие значения огнезащитных свойств (рисунок 5, таблица 5). Однако тройная композиция, включающая в каче-

стве антипирена Нофлан (5 %), не позволяет придавать волокнистому материалу высокий уровень огнезащитных свойств (падение КИ до 25 %). Добавление биоцида в композицию латекса и ПФА, снизило КИ обработанной ткани до 30 %, что достаточно для обеспечения огнестойкости материала.

Таблица 5 – Огнезащитные свойства вискозной ткани, модифицированной композициями на основе латекса ЛФМ-НФ

Концентрация, %			КИ, %	КО, %	Остаточное горение на воздухе
ЛФМ-НФ	ПФА	Нофлан			
0	-	-	18	1,4	Горит
1,5	0	-	18	-	Горит
	9,27	-	37	37,8	Не горит
	-	9,27	37	37,8	Не горит

При термогравиметрическом анализе образца, модифицированного композицией ЛФМ-НФ с ПФА или с Нофланом, установлено, что разложение происходит медленнее, чем у исходной вискозной ткани (рисунок 5.а). Максимальная скорость разложения исходной ткани фиксируется при 355 °С, у модифицированных композициями с ПФА и Нофланом она достигается раньше – 281 °С и 289 °С соответственно, у тройной композиции с ПФА – 276 °С (рисунок 5.б). КО при 400 °С исходного образца невысокий – 15 %, модифицирование композициями с ПФА и Нофланом значительно увеличивает его до 40 % для Нофлана, 45 % для ПФА и 43 % для тройной композиции с ПФА.

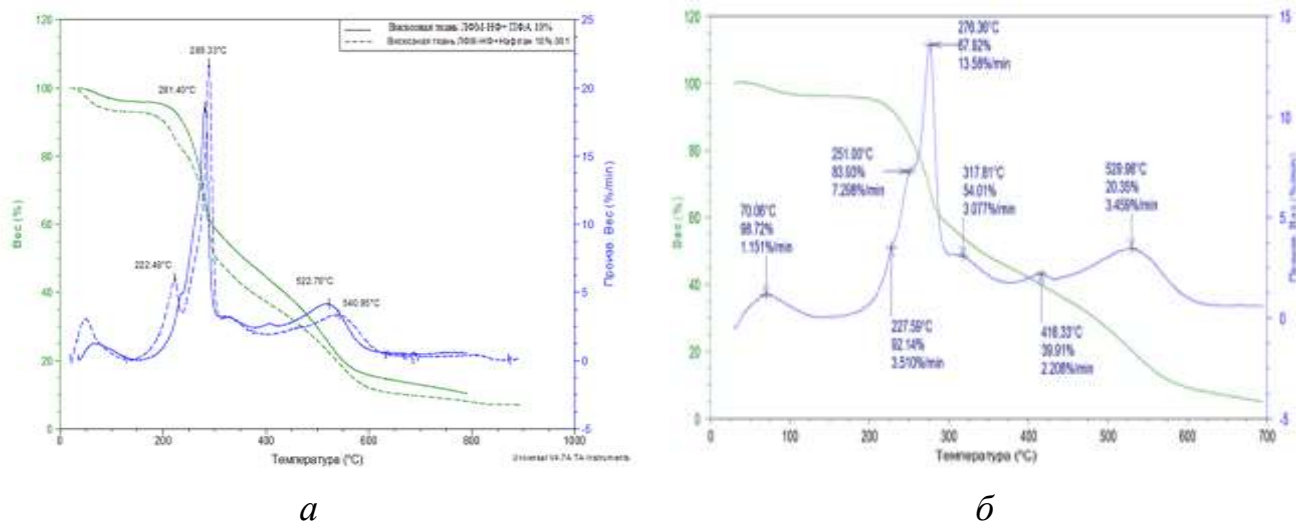


Рисунок 5 – Термогравиметрические кривые вискозной ткани, модифицированной композициями ЛФМ-НФ с ПФА / Нофланом (а) и ЛФМ-НФ, ПФА и ПГМГ-ГХ (б)

Антимикробные свойства модифицированных материалов оценивали по стойкости к бактериям *Bacillus Subtilis* (сенная палочка). Посев культуры для определения эффективности биоцидной отделки осуществлялся методом диффузии в агар. Как показали эксперименты, обработка волокнистого материала ПГМГ-ГХ как отдельно, так и в составе композиции, включающей латекс ЛФМ-НФ и антипирен, придает ему антимикробные свойства, зона подавления роста микроорганизмов составила 4,75 мм и 3,75 мм соответственно.



Кроме того, оценивались физико-механические характеристики обработанных волокнистых материалов – модифицирование латексом ЛФМ-НФ и ПГМГ-ГХ повышает прочностные показатели, а обработка антипиреном, наоборот, значительно снижает их. Однако при модифицировании вязкой нити тройной композицией прочность на разрыв снижается не существенно, при этом материалу придаются высокие показатели защитных свойств.

Таким образом, на основе синтезированного латекса разработан оптимальный состав композиции - ЛФМ-НФ (1,5 %), ПФА (9,27 %) и ПГМГ-ГХ (2,5 %), сообщающий волокнистым материалам комплекс защитных свойств – высокий уровень водо-, маслоотталкивания, огнестойкости и биоцидности, что позволит использовать такие материалы для одежды пожарных, сотрудников МЧС и т.п.

#### 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 технология, основанная на применении СК  $\text{CO}_2$  в качестве среды для проведения реакций синтеза полимеров и модифицирования текстильных материалов. Такая технология является перспективной ввиду использования экологически безопасного для окружающей среды  $\text{CO}_2$ , который, имеет низкую вязкость и поверхностное натяжение, что позволяет фторполимеру фиксироваться на поверхности волокнистого материала, повторяя его микрорельеф. Такое покрытие характеризуется однородной структурой и отсутствием дефектов. Следовательно, синтез полиПФП и обработка фторполимерными композициями волокнистых материалов в среде СК  $\text{CO}_2$  являются актуальными задачами и требуют дальнейшего изучения.

При полимеризации ПФП в среде СК  $\text{CO}_2$  инициатором выступал ДАК (азобисизобутиронитрил). Для синтеза фторполимера в реактор помещали мономер, инициатор в количестве 1 % от массы мономера и магнитную мешалку для перемешивания, закачивали в него  $\text{CO}_2$  и отправляли в термостат. После повышения температуры до 40 °С в реакторе нагнетали давление до 240 атм и осуществляли

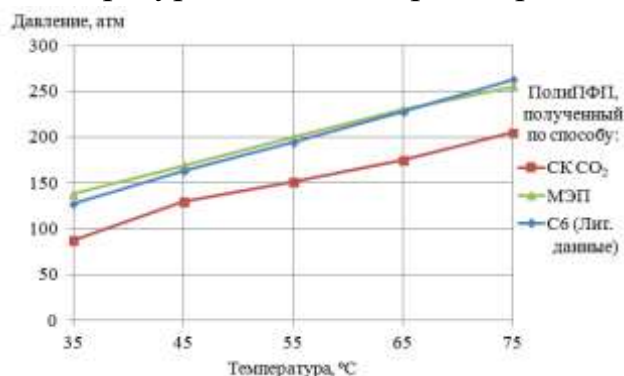


Рисунок 6 – Фазовая диаграмма системы полиПФП– $\text{CO}_2$  для полимеров, синтезированных с помощью МЭП и в среде СК  $\text{CO}_2$

синтез полимера. Затем медленно снижали температуру и давление до комнатных значений, выход полимера составил 85 %. Полимер, синтезированный в СК  $\text{CO}_2$ , менее вязкий, чем полимер, полученный МЭП, что вероятно связано с меньшей молекулярной массой.

Для нахождения значений давления и температуры, при которых фторполимер будет осаждаться на ткань, была построена фазовая диаграмма (рисунок 6) для двух фторполимеров: первый – получен-

ный по методу МЭП, второй – синтезированный в СК CO<sub>2</sub>. Фазовая диаграмма для обоих полиПФП имеет вид, типичный для систем полимер–сверхкритический CO<sub>2</sub>, то есть линейную зависимость давления в реакторе от температуры, что подтверждают и другие работы на эту тему. Например, исследование ученых из МГУ, где растворимость сополимера перфторгексилэтилметакрилата и винилпивалата (сокращенно С6) также имеет линейный характер и практически совпадает с данными для полиПФП, полученным МЭП.

Модифицирование волокнистого материала происходит в реакторе после перехода CO<sub>2</sub> в сверхкритическое состояние согласно фазовой диаграмме (рисунок 6). После растворения полиПФП (2 % от массы материала) равномерно распределялся в толще ткани благодаря высокой проникающей способности CO<sub>2</sub> и отсутствию капиллярных эффектов вследствие газообразного способа удаления CO<sub>2</sub>.

При сравнении разных способов обработки видно, что модифицирование в среде СК CO<sub>2</sub> 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 (таблица 6). ПолиПФП, синтезированный по флюидной технологии, придает материалу более низкий уровень водо-, маслоотталкивающих свойств, что может быть связано с недостаточно высокой молекулярной массой фторполимера. Для более точной оценки эффективности определяли свободную энергию поверхности (СЭП) модифицированной ткани, которая у обработанной полиПФП, полученным МЭП, оказалась ниже, чем у ткани, обработанной полимером, синтезированным в СК CO<sub>2</sub>, что связано с более эффективной упаковкой фторалкильных групп. Следовательно, для сообщения антиадгезионных свойств волокнистому материалу по флюидной технологии в составе многофункциональной композиции был выбран полиПФП, полученный МЭП.

Таблица 6 – Антиадгезионные свойства модифицированной вискозной ткани

Способ модифицирования	Форма полимера, условия получения	V <sub>y</sub> , балл	θ <sub>в</sub> , °	M <sub>y</sub> , усл. ед.	θ <sub>м</sub> , °	СЭП, мДж/м <sup>2</sup>
Пропитка	латекс ЛФМ-НФ	5	135	100	129	-
Обработка в среде СК CO <sub>2</sub>	полиПФП, полученный МЭП	6-7	121	90-100	114	11,9
	полиПФП, синтезированный в СК CO <sub>2</sub>	5	117	60	109	17,7

Получение композиции по флюидной технологии происходит непосредственно в реакторе после перехода диоксида углерода в сверхкритическое состояние. Главное условие образования композиции заключается в том, что ее компоненты должны растворяться в среде СК CO<sub>2</sub>. К сожалению, часть рассматриваемых в работе антипиренов – ПФА, Нофлан и Aflammit KWВ плохо растворяются в среде СК CO<sub>2</sub>. При обработке материала по флюидной технологии Flamatic DM-3088 наблюдается повышение КИ при увеличении концентрации антипирена до 15 %, дальнейшее повышение концентрации приводит к снижению этого показателя.



теля. Композиция на основе полиПФП (2 %) и Flamatic DM-3088 (15 %) сообщает ткани достаточный уровень огнезащитных свойств (КИ – 28 %).

ПГМГ-ГХ также не растворялся в среде СК  $\text{CO}_2$ , поэтому его добавляли в состав Flamatic DM-3088, перемешивали до однородного состояния и затем наносили вместе с полиПФП на ткань. В результате ткань приобрела огнезащитные свойства (КИ – 29 %). Температурный интервал первого пика скорости разложения сдвигается с 355 °С для исходной ткани в область более низких температур 304 °С для материала, модифицированного тройной композицией по флюидной технологии (рисунок 7). Значения КО при температуре 400 °С увеличиваются с

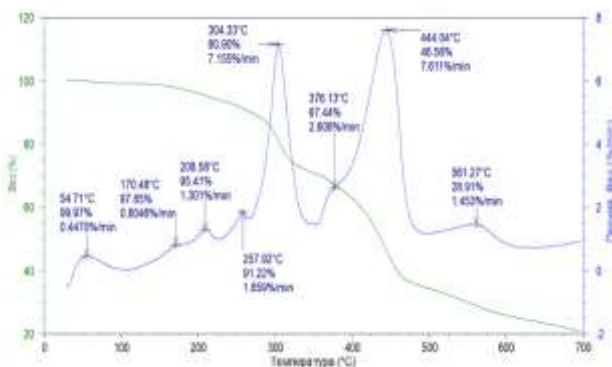


Рисунок 7 – Термогравиметрическая кривая ткани, модифицированной полиПФП, Flamatic DM-3088 и ПГМГ-ГХ в СК  $\text{CO}_2$

15 % для исходной ткани до 63 % – для тройной композиции в среде СК  $\text{CO}_2$ , что говорит о хороших огнезащитных свойствах ткани.

В результате исследования антимикробных свойств волокнистого материала, модифицированного тройной композицией в среде СК  $\text{CO}_2$ , установлено, что на поверхности ткани сформировалось биоцидное покрытие с зоной подавления роста микроорганизмов – 3,5 мм.

Исследование влияния среды СК  $\text{CO}_2$  на прочность нитей показало, что обработка вязких материалов фторполимерной композицией в среде СК  $\text{CO}_2$  увеличивает их прочностные характеристики. Таким образом, разработан состав композиции – полиПФП (2 %), Flamatic DM-3088 (15 %) и ПГМГ-ГХ (2,5 %), придающий волокнистым материалам по флюидной технологии комплекс защитных свойств – антиадгезионных, огнезащитных и антимикробных.

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  $\text{CO}_2$  для сообщения им комплекса защитных свойств. Акт внедрения приведен в Приложении А диссертации.

При сравнении защитных свойств вязкой 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. По огнестойкости, с одной стороны, у ткани, обработанной по традиционной технологии, больший кислородный индекс, а с другой, при обработке материала в сверхкритической среде у него при нагревании до 400 °С образуется больший коксовый остаток. Физико-механические свойства нити, обработанной по флюидной технологии, значительно выше, чем по традиционной технологии. Эти результаты свидетельствуют о том, что вне зависимости от способа создания защитного покрытия обе технологии удовлетво-

ряют 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 огнезащитных 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 %. Водо-, 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<sub>2</sub> и придания волокнистым материалам вы-

соких маслооталкивающих (90-100 усл. ед.) и водоотталкивающих (6-7 баллов) свойств. Данные результаты подтверждаются низкими значениями СЭП тканей в диапазоне от 12 до 18 мДж/м<sup>2</sup>.

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 вязкой 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России:*

1. 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).

2. 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).

3. 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).

4. 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).

5. 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).

*Статьи в прочих изданиях:*

1. Еремкин, Н.В. Математическое моделирование процесса модифицирования волокнистых материалов композициями фторполимерный латекс – антипирен: 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.

2. 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.

3. 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.

4. Придание гидро-, олеофобности тканям в среде сверхкритического CO<sub>2</sub>: 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.

5. Использование сверхкритического диоксида углерода в качестве растворителя поли-2-перфторпетокситетрафторпропилакрилата для придания волокнистым материалам антиадгезионных свойств: Сборник научных трудов «Энергоресурсоэффективные 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.

6. Синтез фторполимера и модифицирование вискозной 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.

7. 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.

8. Козуб, Д.А. Исследование гидрофобности текстильных материалов, модифицированных поли-2-перфторпетокситетрафторпропилакрилатом в среде сверхкритического CO<sub>2</sub>: Сборник материалов международной научно-технической конференции «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности» (Инновации-2020) / Л.В. Редина, Д.А. Козуб. – М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2020. – т. 2. – С. 131-134.