

# ЗАЩИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ И МАТЕРИАЛЫ

Получение текстильных  
материалов с водо- и  
огнестойкостью

**САФОНОВ В.В.**

**ЧАСТЬ 1**



**В.В.Сафонов**

***Защитные полимерные  
покрытия и материалы***

**Часть 1. Получение материалов с водо- и огнестойкостью**

**Москва – 2014**

УДК 677.027  
С 12

Сафонов В.В. Защитные полимерные покрытия и материалы: монография. Часть 1. Получение материалов с водо- и огнестойкостью – М.: МГУДТ, 2014. – 145 с.

В книге рассмотрены современные способы получения и свойства текстильных материалов для защиты от действия воды, масел, а также материалов с пониженной горючестью.

Основное внимание было уделено физико-химическим механизмам при придании данных свойств.

Представлены теоретические основы и практические технологии получения таких материалов.

Книга предназначена для научных, инженерно-технических работников, занимающихся получением и эксплуатацией защитных материалов, а также будет полезна преподавателям, аспирантам и студентам химико-технологических и технологических вузов и факультетов.

ISBN 978-5-87055-221-7    © ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет дизайна и технологии», 2014  
© Сафонов В.В., 2014  
© Дизайн. Обложка. Целикова Г.А., 2014

## СОДЕРЖАНИЕ

|  |     |
|--|-----|
| Введение.....  | 4   |
| Глава 1. Придание текстильным материалам гидрофобных и олеофобных свойств..... | 6   |
| 1.1. Общие принципы гидрофобной отделки.....                                   | 6   |
| 1.2. Теоретические основы смачивания.....                                      | 7   |
| 1.3. Препараты для гидрофобной отделки.....                                    | 21  |
| 1.4. Кремнийорганические гидрофобизаторы.....                                  | 25  |
| 1.5. Методы модифицирования поверхности волокнистых материалов.....            | 49  |
| Литература.....  | 78  |
| Глава 2. Получение материалов с пониженной горючестью.....                     | 83  |
| 2.1. Термохимические свойства волокон.....                                     | 83  |
| 2.2. Методы оценки огнезащитных свойств текстильных материалов.....            | 87  |
| 2.3. Механизмы придания огнезащищенности.....                                  | 89  |
| 2.4. Огнезащитная отделка природных волокон.....                               | 98  |
| 2.5. Огнезащитная отделка химических волокон.....                              | 101 |
| 2.6. Модификация замедлителей горения.....                                     | 116 |
| 2.7. Огнезащитная отделка смесовых тканей.....                                 | 117 |
| 2.8. Термостойкие волокна.....   | 122 |
| Литература.....  | 142 |
| Заключение.....  | 144 |

## ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия изделия из технических текстильных материалов используются практически во всех отраслях техники. Это потребовало подготовки инженерно-технических работников, знакомых с физико-химическими основами процессов, протекающих при фото-, гидро-, огне-, электромагнитной защите, биологических и других обработках различных волокон и материалов. В свою очередь, это порождает необходимость в специализированной литературе. Предлагаемая книга призвана помочь в работе технологам, занимающимся созданием и эксплуатацией новых материалов. Она может служить и учебным пособием для подготовки кадров по этим профилям.

Особенность подхода заключается в том, что он охватывает различные аспекты защиты человека от агрессивных внешних факторов на одной физико-химической платформе, что делает понимание сущности процессов более глубоким, позволяет моделировать и миниатюризировать их.

Автор стремился осветить наиболее важные аспекты, не претендуя на исчерпывающий анализ проблемы, сочетая теоретический материал с примерами его практического понимания. Все это, по мнению автора, способствует более глубокому усвоению материала.

Изготовление защитных покрытий и материалов включает в себя весьма различные операции и технологии, поскольку человеку приходится защищаться не только непосредственно от различных внешних факторов (света, радиации, микроорганизмов и др.), но и опосредованно, например, от температур, давления, ускорений в авиации и в космосе, для защиты военнослужащих, необходимости защиты квартиры и определения был ли субъект в том или ином месте и от многих других факторов. Поэтому название монографии носит несколько условный характер, но роднит все эти подходы к вопросу изготовления защитных материалов одно: химическая обработка материалов, в качестве которых в подавляющем большинстве выступают текстильные субстраты или другие поверхности. Эта логика вызвана многовековым отбором в пользу текстиля: гибкость, двумерность, легкость, возможность модификации различными способами, придающим материалам разнообразные требуемые свойства, начиная с использования наночастиц, аппретирование, получение препрегов, ламинирование, печатание, напыление, облучение, прессование микрокапсулированием и др. Поэтому текстиль имеет преимущество перед пленками, кожей, металлическими и другими поверхностями.

Защитные покрытия и материалы с каждым годом находят все более широкое применение в различных отраслях техники. Методы получения таких материалов различны, поэтому важно обобщить фундаментальные основы таких подходов для получения максимального эффекта. Это представляется особенно важным в связи с тем, что подобные обобщающие монографии в мировой литературе, где бы с единых позиций рассматривались способы придания совершенно различных свойств материалам отсутствуют.

Автор старался придерживаться конкретных технических задач, поскольку в противном случае объем книги необходимо было бы увеличить как минимум в несколько раз. При этом требовалось изложить основные положения доступно для технических работников, но без ущерба для строгости изложения, чтобы она могла служить пособием как для студентов, так и для практических работников и научных исследователей. В то же время она может быть весьма полезной и специалистам в разных областях, которые найдут в ней подробное рассмотрение методических вопросов и современные данные о процессах.

Книга состоит из четырех частей. Первая часть включает две главы.

Первая глава посвящена вопросам придания гидрофобности различным поверхностям и материалам. Даны фундаментальные основы придания водо- и маслоотталкивающих свойств с позиций физикохимии и нанотехнологических подходов, оценки гидро- и олеофобных свойств.

Во второй главе описываются процессы, протекающие при горении полимерных материалов, способов защиты и показателей ее эффективности.

Автор надеется, что книга будет способствовать повышению уровня как студентов, так и специалистов, работающих в областях химической технологии, так и смежных с ней технологиях или пользующихся полученными материалами.

Конструктивные замечания можно направлять по адресу [svv@staff.msta.ac.ru](mailto:svv@staff.msta.ac.ru), они будут с благодарностью приняты. Считаю своим приятным долгом поблагодарить ведущего инженера Чеснокову Валентину Ивановну, помощь которой в подготовке книги неоценима.

# **ГЛАВА 1. ПРИДАНИЕ ТЕКСТИЛЬНЫМ И МАТЕРИАЛАМ ГИДРОФОБНЫХ И ОЛЕОФОБНЫХ СВОЙСТВ**

## **1.1. Общие принципы гидрофобной отделки**

В настоящее время рынок предъявляет повышенные требования к комфортности бытового текстиля, улучшению характеристик технического текстиля. Это, прежде всего, относится и к приданию гидрофобности и олеофобности текстильных изделий, защищающих человека от стихии, агрессивных сред для нефтяников, работников заправочных станций, военных, спасателей и др. Основным подходом для создания таких материалов является нанесение на текстильные материалы специальных веществ, обеспечивающих создание гидрофобных эффектов, устойчивых к эксплуатации, т.е. гидрофобная отделка.

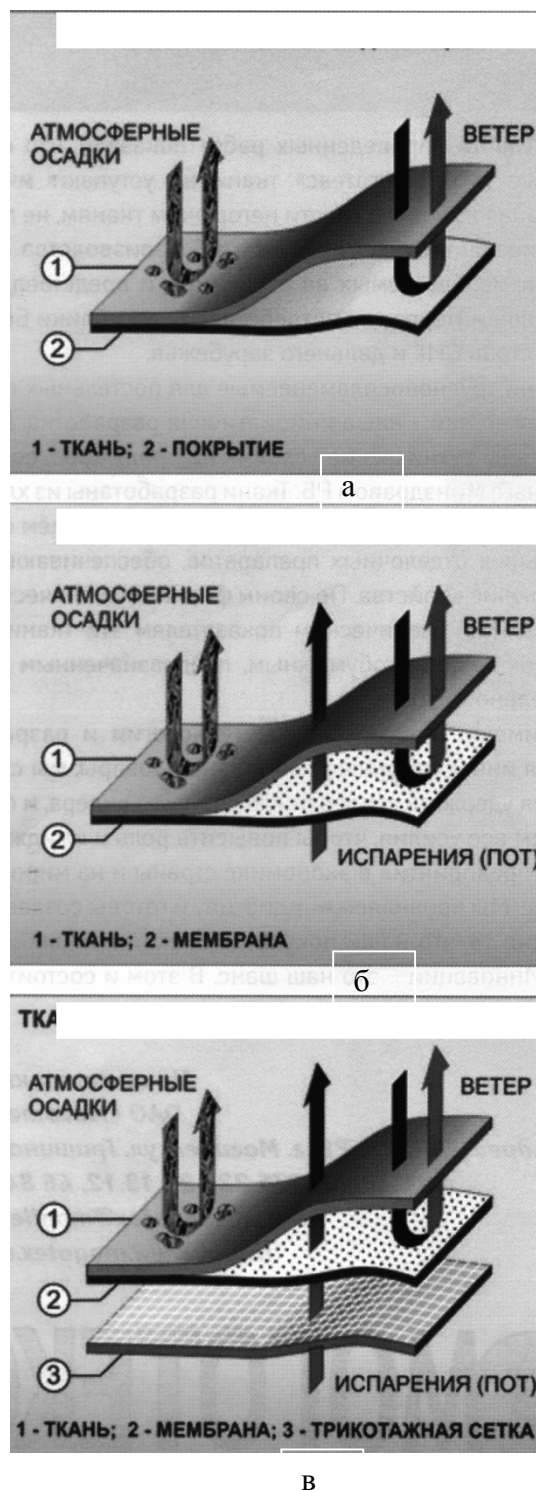
Гидрофобную отделку подразделяют на водонепроницаемую и водоотталкивающую. В последнее время выделяют гидрофобную отделку с помощью мембранной технологии. Водонепроницаемая технология характеризуется водонепроницаемостью 6000 КПа, а водоотталкивающая – примерно до 2500 КПа. Водонепроницаемая отделка осуществляется путем покрытия ткани сплошной пленкой гидрофобного вещества, которое заполняет все промежутки пространства между нитями, при этом ткань становится непроницаемой не только для жидкой воды, но и для ее паров и воздуха. Такая отделка используется для технических материалов: палаток, плащей, рюкзаков, сумок, покрытий и др.

Ткани бытового ассортимента подвергаются водоотталкивающей отделке. В этом случае гидрофобность придается отдельным волокнам, нитям, поверхность между нитями основы и утка остаются открытыми. В результате задерживается «жидкая вода», пропускаются ее пары и воздух, что сохраняет воздухопроницаемость ткани, т.е. ткань «дышит».

Акрилатные, полиуретановые «недышащие» и «дышащие» пленочные покрытия обеспечивают уровень водонепроницаемости от 399 до 1500 мм водяного столба. Основное назначение – изготовление спецснаряжения (рюкзаки, спальники, разгрузочные жилеты).

Разработаны высокотехнологичные ткани со специальным мембранным покрытием, которые обладают высоким уровнем водонепроницаемости (водоупорность 8000 – 10000 мм водяного столба). Ткань с таким покрытием не пропускает влагу снаружи, а пот, выделяемый телом во время работы, полностью выводится на внешнюю поверхность и испаряется, оставляя внутреннюю часть изделия сухой. Выпускаются двух- (ПлЛАМ) и трехслойные (ПлЗЛАМ) мембранные ткани. Механизм действия мембран приведен на рис. 1.1.

Разработанные ткани для длительной защиты от воды с оптимальным микроклиматом находят все более широкое применение в производстве форменной одежды; одежды для активного отдыха и спорта и защиты от агрессивных жидкостей (кислот, щелочей).



**Рис. 1.1. Механизм действия мембран: а – ткань с покрытием «недышащим»; б – ткань с покрытием «дышащим»; в – ткань с мембраной и сеткой**

## **1.2. Теоретические основы смачивания**

Находящиеся в сводном состоянии небольшие количества воды и других жидкостей принимают шарообразную форму. Эта способность жидких тел к образованию сферических капель, т.е. к максимальному сокращению своей поверхности, вызвана взаимным притяжением молекул жидкости (когезией). Именно благодаря этим межмолекулярным силам сцепления (когезионным)



жидкость стремится занять минимальный объем. Если капля жидкости находится на поверхности твердого тела, то наряду с межмолекулярным притяжением внутри жидкой капли существует взаимное притяжение молекул жидкости и молекул твердого тела (адгезия). Если притяжение между молекулами жидкости и твердого тела больше, чем между молекулами самой жидкости, то капля теряет свою первоначальную сферическую форму самопроизвольно и растекается тонким слоем по твердой поверхности, т.е. смачивает ее. В противоположном случае жидкость не смачивает твердое тело и лежащая на его поверхности капля имеет форму, близкую к сферической, но обычно слегка сплюсненную.

Смачиваемость или несмачиваемость твердого тела жидкостью не зависит от того, находится ли это тело в жидкости или соприкасается с ней лишь поверхностью или частью ее. Если тело хорошо смачивается водой, то оно, будучи погружено в воду и затем вынуто из неё, остается покрытым устойчивой пленкой воды; наоборот, несмачиваемые водой предметы остаются сухими. В случае неполного смачивания водяная пленка на твердом теле более или менее смачивается, оголяя сухую поверхность, однако отдельные участки все же покрыты слоем или капельками жидкости. Между крайними случаями абсолютного смачивания и абсолютного несмачивания может быть ряд промежуточных состояний, точно охарактеризовать которые с качественной стороны не представляется возможным. Следует отметить, что абсолютно несмачиваемых твердых поверхностей вообще не существует, поскольку нельзя представить полного отсутствия сил притяжения между молекулами твердого тела и молекулами соприкасающейся с ним жидкости.

Таким образом, все тела смачиваются водой, но в разной степени, что и позволяет их условно разделить на смачиваемые (гидрофильные) и несмачиваемые (гидрофобные). Само смачивание следует понимать как явление, имеющее место при соприкосновении трех фаз – твердого тела, жидкости и газа (обычно воздуха) – с образованием общей линии раздела, называемой периметром смачивания.

Способность твердого тела смачиваться или не смачиваться прежде всего определяется химической природой взаимодействующих фаз. В частности, водой смачиваются такие вещества, поверхность которых образована имеющими неподделённые пары электронов (O, N) анионами или атомами, способными взаимодействовать с молекулами воды в результате образования водородной связи. За счет водородных связей на сорбированной поверхности слой молекул воды наслаивается на другие слои. Подобной природой поверхности обусловлена гидрофильность большинства строительных материалов.

Явлением смачивания обусловлена способность воды притягиваться многими материалами и прочно сорбироваться на их поверхности. Значительную роль при смачивании играет структура твердой поверхности (ее шероховатость, пористость) и наличие на ней посторонних молекул. Благодаря смачиванию вода проникает в пористые материалы и не вытекает из них, задерживаясь в промежутках между их частицами (порах и микропорах). К материалам с гидрофобными свойствами относятся вещества со слабыми силами межмолекулярного взаимодействия, например, фторуглероды, органосилоксаны, углеводороды

(парафин) и некоторые их производные. Вода не только не смачивает поверхность таких веществ, но в ряде случаев легко скатывается с нее.

При соприкосновении жидкости с поверхностью твердого тела образуются три смежные фазы: жидкая, газовая и твердая с тремя поверхностями раздела двух фаз жидкость-газ, жидкость-твердое тело, твердое тело-газ. Кроме того, все три фазы имеют общую линейную границу – периметр смачивания. На каждой из трех поверхностей раздела имеется тонкий слой молекул (поверхностный слой), значительно отличающийся по свойствам от других слоев граничных фаз.

Между молекулами поверхностного слоя в отличие от молекул других слоев действуют неуравновешенные межмолекулярные силы притяжения, неуравновешенность которых обусловлена тем, что интенсивность сил молекулярного сцепления в каждой из фаз значительно отличается. Например, на границе жидкость-газ молекулы, расположенные вблизи поверхности, испытывают притяжение лишь молекул, находящихся на поверхности жидкости или ниже ее. Сравнительно незначительное количество молекул газа или пара, находящееся выше поверхности, не уравнивает притяжение молекул поверхностного слоя со стороны жидкой фазы. Вследствие этого каждая поверхностная молекула испытывает сильное притяжение, направленное внутрь жидкости нормально к ее поверхности. Это притяжение, называемое внутренним давлением, обуславливает стремление поверхности жидкости к самопроизвольному сокращению и необходимость затрат энергии при ее расширении.

Отмеченные факторы указывают на существование свободной поверхностной энергии. Свободной энергией обладает каждая поверхность раздела. Для расширения поверхности при давлении и температуре необходимо выполнить работу, т.е. затратить определенную энергию. Часть этой энергии и соответствует свободной энергии поверхности при постоянном давлении или так называемой свободной поверхностной энергии  $\sigma$ . Остальная часть представляет собой скрытую теплоту образования поверхности  $q$ , поскольку она равна количеству теплоты, которое нужно сообщить поверхности для поддержания постоянной температуры при её изотермическом расширении.

Таким образом, полная энергия единицы поверхности  $E$  складывается из двух частей – свободной поверхностной энергии  $\sigma$  и связанной энергии  $Td\sigma/dT$  и равна

$$E = \sigma - \frac{Td\sigma}{dT} . \quad (1.1)$$

Поглощение теплоты, происходящее при изотермическом расширении поверхности, вызывается тем, что молекулы должны двигаться к поверхности, преодолевая силы межмолекулярного сцепления. Это приводит к уменьшению их скорости и понижению температуры поверхностного слоя, происходящему при отсутствии притока теплоты извне.

Свободная энергия поверхности имеет первостепенное значение при решении вопросов, относящихся к явлениям смачивания и равновесию поверхностей. В этом случае достаточно знать значения удельной поверхностной энер-

гии. Мерой этой энергии является так называемое поверхностное натяжение. Оно представляет собой силу, действующую на один сантиметр длины поверхности и направленную тангенциально к ней. Численные значения и размерности поверхностного натяжения и удельной свободной энергии совпадают, так как эти величины эквивалентны. Величина поверхностного натяжения (свободной энергии) любой поверхности раздела между двумя различными фазами зависит от молекулярной структуры обеих фаз. Она тем больше, чем больше разность полярностей обеих смежных фаз.

При соприкосновении двух однородных жидкостей исчезает поверхность их раздела. Свободная энергия поверхности становится равной нулю, т.е. поверхность уже не существует, а выполненная при этом работа сцепления молекул жидкости оказывается равной сумме свободных энергий обеих поверхностей. Эта работа дает представление о силе притяжения между молекулами данной жидкости, поэтому она и называется работой когезии.

Удельную работу когезии можно представить как работу, необходимую для разрыва объема жидкости с поперечным сечением  $1 \text{ см}^2$  на две части. Поскольку при этом возникают две новые поверхности общей площадью  $2 \text{ см}^2$  там, где ранее не было границы раздела, то работа когезии  $W_k$  численно равна удвоенной свободной энергии или удвоенному поверхностному натяжению на границе с воздухом:

$$W_k = 2\sigma_{ж-г}. \quad (1.2)$$

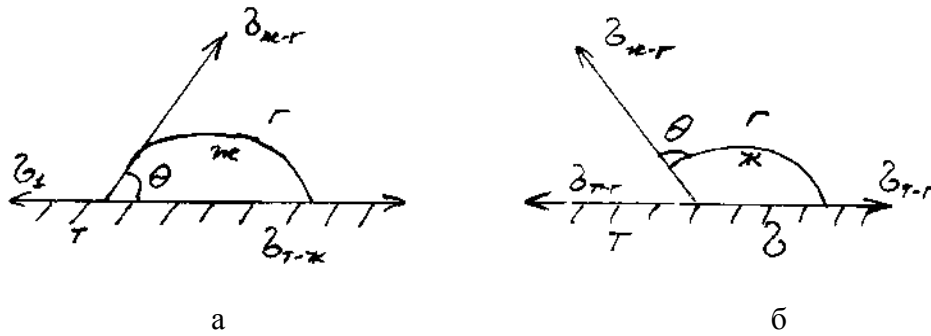
Силы сцепления между молекулами двух различных фаз характеризуется работой адгезии  $W_a$ . Эта работа затрачена на разделение обеих фаз для преодоления сил их притяжения, действующих через поверхность раздела. Нетрудно показать, что работа адгезии равна сумме поверхностных натяжений обеих фаз на границе с воздухом ( $\sigma_{т-г} + \sigma_{ж-г}$ ) с вычетом поверхностного натяжения на границе раздела  $\sigma_{т-ж}$ . Она определяется разностью свободных энергий поверхностей до и после образования межфазной границы раздела:

$$W_a = \sigma_{т-г} + \sigma_{ж-г} - \sigma_{т-ж}. \quad (1.3)$$

. Соотношение (1.3) носит название уравнения Дюпре (в случае смачивания при погружении  $W_a = \sigma_{ж-г} - \sigma_{т-ж}$ ).

Очевидно, что работа адгезии тем больше, чем больше поверхностное натяжение на границе раздела фаз.

Степень смачиваемости твердого тела жидкостью определяется отношением между адгезией жидкости к твердому телу и когезией самой жидкости. Это отношение характеризуется так называемым углом смачивания или краевым (контактным) углом  $\Theta$  между поверхностью капли жидкости и поверхностью твердого тела или, точнее, между поверхностями раздела жидкость-воздух (а) и твердое тело-воздух (б) (рис. 1.2) [1].



**Рис. 1.2. Распределение поверхностных натяжений для:**  
**а – гидрофильных поверхностей; б – гидрофобных поерхностей**

Краевой угол может изменяться от 0 до 180°. Если он равен нулю, это означает, что жидкость смачивает полностью твердое тело; краевой угол 180° указывает на абсолютную несмачиваемость. Все три межфазные границы раздела обладают соответствующими натяжениями (свободными энергиями)  $\sigma_{ж-г}$ ,  $\sigma_{ж-т}$  и  $\sigma_{т-г}$ . Эти силы, будучи проложены к периметру смачивания, вызывают растекание жидкости по поверхности твердого тела. Под воздействием поверхностного натяжения на границе твердое тело – газ капля стремится растянуться вдоль этой границы. При этом к силе поверхностного натяжения  $\sigma_{т-г}$ , заставляющей растекаться каплю, ещё прибавляются слагающие силы гидростатического давления жидкости

$$f = 1/2 h^2 dg,$$

где  $h$  – высота капли,  $d$  – ее плотность,  $g$  – ускорение силы тяжести).

Поверхностное натяжение твердого тела, под воздействием которого капля растягивается в жидкую пленку, должно быть больше суммы поверхностных натяжений на границе капли с газом ж - г и с твердым телом т - ж. Условием несмачиваемости твердого тела является неравенство

$$\sigma_{т-г} < \sigma_{т-ж} - \sigma_{ж-г} \quad (1.4)$$

и, наоборот, на границе с твердым телом ж – т ( $\sigma_{ж-т}$ ) стремится стянуться к центру. Поверхностное натяжение на границе ж – г ( $\sigma_{ж-г}$ ) направлено по касательной к поверхности капли в точке нуля на периметре смачивания, образующей с поверхностью тела краевой угол  $\Theta$ . Горизонтальная составляющая поверхностного натяжения  $\sigma_{т-г}$ , являющаяся её проекцией на поверхность твердого тела, равна  $\sigma_{ж-г} \cos \Theta$ . Если угол  $\Theta$  острый, то горизонтальная составляющая  $\sigma_{ж-г}$  совпадает по направлению с  $\sigma_{ж-т}$  и действия обеих сил складываются. Если же угол  $\Theta$  тупой, то  $\sigma_{ж-г}$  совпадает по направлению с  $\sigma_{т-г}$ , а  $\cos \Theta$  является отрицательной величиной. Отсюда следует, что для равновесия капли на твердой поверхности требуется равенство сил:

$$\sigma_{т-г} = \sigma_{т-ж} + \sigma_{ж-г} \cos \Theta. \quad (1.5)$$

Уравнение (1.5) получило название равенства Юнга. Таким образом, условие смачивания описывается неравенством

$$\sigma_{Т-Г} > \sigma_{Т-Ж} + \sigma_{Ж-Г} \quad (1.6)$$

или

$$\sigma_{Т-Ж} > \sigma_{Ж-Г} + \sigma_{Т-Г}, \quad (1.6, a)$$

т.е. поверхностное натяжение на границе жидкости и твердого тела должно быть больше суммы поверхностных натяжений твердого тела и жидкости на границе с газом. Под действием натяжения капля стремится в шар и не растекаться по поверхности твердого тела.

Из соотношения (1.5) следует, что краевой угол может быть вычислен из поверхностных натяжений трех поверхностей раздела, образующих периметр смачивания, по формуле:

$$\cos\Theta = \sigma_{Т-Г} - \sigma_{Т-Ж} / \sigma_{Ж-Г} = B \quad (1.7)$$

или

$$\Theta = \arccos \sigma_{Т-Г} - \sigma_{Т-Ж} / \sigma_{Ж-Г}. \quad (1.7, a)$$

Величина  $B = \cos\Theta$  называется смачиваемостью. Она может изменяться в пределах от +1 (при  $\Theta = 0^\circ$ ) до -1 (при  $\Theta = 180^\circ$ ), т.е. уменьшается с увеличением краевого угла.

Формулами (1.5-1.7) трудно оперировать, так как в них входят две неизвестные величины поверхностных натяжений твердого тела на границе с газом и жидкостью ( $\sigma_{Т-Г}$  и  $\sigma_{Т-Ж}$ ), не поддающиеся экспериментальному определению. Однако обе эти величины можно исключить, выразив их через работу адгезии.

Как следует из уравнения Дюпре (1.3), работу адгезии между твердой и жидкой фазами  $W_{Т-Ж}$  можно выразить как баланс межфазных натяжений:

$$W_{Т-Ж} = \sigma_{Т-Г} + \sigma_{Ж-Г} - \sigma_{Т-Ж}. \quad (1.8)$$

При суммировании с уравнением (1.5) получим

$$W_{Т-Ж} = \sigma_{Ж-Г}(1 + \cos\Theta). \quad (1.9)$$

Из последнего уравнения, являющегося измененным равенством Юнга, следует, что краевой угол или смачивание действительно определяются соотношением величин работы адгезии между жидкостью и твердым телом и работы когезии  $W_{Ж}$ .

Поскольку  $W_{Ж} = 2\sigma_{Ж-Г}$ , а  $\cos\Theta = W_{Т-Ж} / \sigma_{Ж-Г} - 1$ , что следует из равенства Юнга, то

$$B = \cos\Theta = 2W_{Т-Ж} / W_{Ж} - 1. \quad (1.10)$$

Если краевой угол равен нулю, т.е.  $\cos\Theta = 1$ , то, как следует из соотношения (1.10), адгезия между твердым телом и жидкостью  $W_{Т-Ж}$  равна когезии по-

следней  $W_{\text{ж}}$ . Угол смачивания равен нулю и в том случае, если притяжение к твердой поверхности больше взаимного притяжения молекул жидкости.

Краевой угол, равный  $90^\circ$  ( $\cos\Theta=0$ ), означает, что силы притяжения жидкости к поверхности твердого тела составляет половину сил сцепления молекул жидкости. Краевой угол в  $180^\circ$  ( $\cos\Theta=-1$ ) означает полное отсутствие притяжения между жидкостью и твердым телом ( $W_{\text{ж}}$  бесконечно больше  $W_{\text{т-ж}}$ ), что не реально. Все твердые тела, с которыми вода образует вогнутый мениск, т.е. краевой угол меньше  $90^\circ$  ( $\cos\Theta>0$ ), обычно называют смачивающимися, или гидрофильными. В случае выпуклого мениска ( $\Theta>90^\circ$ ,  $\cos\Theta<0$ ) твердые тела называют несмачивающимися или гидрофобными.

Из уравнения (1.9) следует, что жидкости с малым поверхностным натяжением должны лучше смачивать твердые тела. Например, углеводороды (гексан, бензол, бензин), имеющие поверхностное натяжение  $\sigma=20-30$  мН/см, смачивают все твердые тела. Вода ( $\sigma=73$  мН/см) смачивает стекло, кварц, многие минералы, но не смачивает «жирные» поверхности, такие как воск, парафин. Ртуть ( $\sigma=470$  мН/см), смачивает только некоторые металлы.

Чем ниже поверхностное натяжение, тем меньше силы сцепления между молекулами жидкости и, следовательно, тем сильнее их натяжение со стороны молекулы твердого тела.

Многие из применяемых материалов имеют волокнистую или пористую структуру. Эту структуру можно рассматривать как систему открытых капилляров (узких каналов), доступных для перемещения в них воды. Если конец такого капилляра со средним радиусом  $r$ , стенки которого полностью смачиваются жидкостью, соприкасается с нею, то жидкость, смачивая внутренние стенки капилляра, образует внутри него вогнутый мениск. Такой мениск, созданный приподнятыми краями уровня жидкости, приводит к появлению капиллярного давления  $P = 2\sigma/r$ , вызывающего всасывание жидкости внутрь капилляра на высоту  $h$ . Это давление, возрастающее обратно пропорционально радиусу капилляра, в случае узких пор диаметром меньше 1 мкм превышает одну атмосферу. Капиллярное давление поднимает жидкость до тех пор, пока оно не уравнивается гидростатическим давлением столба поднявшейся жидкости, равным  $gdh$  ( $g$  – ускорение свободного падения,  $h$  – плотность жидкости). Таким образом, принимая, что в условиях равновесия капилляр имеет цилиндрическую форму, получаем

$$gdh = 2\sigma/r. \quad (1.11)$$

Соответственно выражение, определяющее высоту поднятия жидкости в капилляре, который имеет абсолютно смачиваемые стенки,

$$h = 2\sigma/gdr. \quad (1.12)$$

Следует отметить, что равновесие (1.11) устанавливается в течение определенного времени, тем большего, чем меньше радиус пор. Это обусловлено тем, что скорость всасывания жидкости в очень тонкие поры весьма незначительна вследствие высокого вязкого сопротивления, определяемого по закону

Пуазейля. При ухудшении смачиваемости стенок капилляра капиллярное давление понижается пропорционально  $\cos\Theta$ , значение которого по абсолютной величине всегда меньше единицы:

$$P=2\sigma \cos\Theta/r. \quad (1.13)$$

В соответствии с этим в случае неполного смачивания высота капиллярного поднятия жидкости выражается формулой Жюрена:

$$h=2\sigma \cos\Theta/r. \quad (1.14)$$

Для воды  $\sigma=73$  мН/см,  $d=1$  г/см<sup>3</sup>,  $g=981$  см/сек<sup>2</sup> эта формула принимает вид  $h=0,15\cos\Theta/r$ , т.е. высота поднятия воды в порах обратно пропорциональна их радиусу и прямо пропорциональна характеристике смачивания  $V=\cos\Theta$ .

Таким образом, чем выше угол смачивания пористого материала, тем меньшим капиллярным подсосом он обладает. При  $\Theta>90^\circ$  (выпуклый мениск) величина  $V=\cos\Theta$  изменяет знак, а следовательно, изменяет направленность и капиллярное давление, которое в этом случае, наоборот, препятствует проникновению жидкости в поры (противокапиллярное давление).

Противокапиллярное давление пористого материала можно определить непосредственным измерением уравнивающего его гидростатического давления, которое при данном радиусе пор вызывает проникновение в них жидкости. Оно может быть также вычислено по формуле

$$P=\sigma S \cos\Theta/\delta, \quad (1.15)$$

где  $S$  – удельная поверхность (см<sup>2</sup>),  $\delta$  – пористость [2].

Абсолютную величину противокапиллярного давления, выражаемую формулой (1.15), можно считать мерой гидрофобности гидрофобизованных пористых материалов с  $\Theta>90^\circ$ . К аналогичным выводам можно прийти, рассматривая каплю или большую массу воды на поверхности пористого материала. Если угол смачивания поверхности материала (включая стенки пор) больше  $90^\circ$ , то участки нижней поверхности капли (слоя воды), находящиеся под поверхностью открытых пор и не соприкасающиеся с твердыми частицами, будут расположены выше поверхности твердого тела.

Для прохождения воды через поры требуется довольно высокое давление, необходимое для преодоления значительной кривизны жидкой поверхности, тем больше, чем тупее краевой угол и чем меньше ширина пор. Если пористое тело гидрофильное, т.е.  $\Theta<90^\circ$ , то смачивание стенок пор вызывает проникновение в них жидкости. При этом капиллярное давление суммируется с гидростатическим давлением самой жидкости, определяемым высотой капли или слоя жидкости  $h$  (при  $\Theta>90^\circ$  гидростатическое давление противодействует противокапиллярному).

Наличие противокапиллярного давления в порах гидрофобизованных материалов свидетельствует о том, что употребляемый термин «водоотталкивающее покрытие» действительно имеет реальный физический смысл. Именно благодаря этому давлению гидрофобные пористые материалы, оставаясь воздухо-

проницаемыми, оказываются непроницаемыми для воды при сравнительно высоких гидростатических давлениях.

Давление, при котором вода начинает просачиваться в гидрофобизованные материалы (водоупорность), определяется в основном шириной пор, так как существующие водоотталкивающие покрытия характеризуются примерно одинаковой степенью гидрофобности ( $90^\circ < \Theta < 110^\circ$ ). Например, гидрофобизованный материал, имеющий поры со средним диаметром около 10 мкм, способен противостоять гидростатическому давлению около 1/3 атм, т.е. выдерживать, не впитывая, столб воды высотой до трех метров.

Тем не менее, если гидростатическое давление воды на материал выше противокапиллярного, то после заполнения пор водой протекает процесс фильтрации, который может идти даже легче, т.е. при меньшем коэффициенте проницаемости, чем если бы материал был гидрофильным. Это обусловлено тем, что гидрофильные материалы сорбируют воду, проникающую в мельчайшие дефекты поверхности пор. Явление, вызванное сорбцией воды, приводит к уменьшению размеров пор, а также к расклеиванию, в результате чего от поверхности отщепляются малые частицы, закрывающие поры. У гидрофобных материалов такие явления проявляются лишь в незначительной степени или не обнаруживаются вовсе.

Благодаря противокапиллярному давлению пропитанные водой гидрофобизованные пористые материалы высыхают быстрее, чем негидрофобизованные, впитавшие такое же количество воды, поскольку вода стремится выйти из несмачивающихся капилляров ( $\Theta > 90^\circ$ ).

Таким образом, гидрофобизация пористых и волокнистых материалов служит защитой от проникновения воды лишь при сравнительно невысоком гидростатическом давлении. Для обеспечения максимальной водоупорности гидрофобизованных материалов необходимы большой краевой угол, шероховатость поверхности, обеспечивающей наибольший кажущийся угол смачивания; минимальная величина эффективного радиуса пор материала (максимальная плотность текстильного материала).

Максимальный краевой угол, образуемый водой на твердых телах с гладкой поверхностью составляет  $106-108^\circ$ . Этот угол указывает на то, что вычисленная работа адгезии составляет 54 мН/см.

К числу веществ, характеризующихся особенно сильным и устойчивым понижением при адсорбции на поверхностях их смачиваемости водой, относятся полисилоксановые полимеры. Эти соединения являются поверхностно-активными, состоящими из полярных силоксановых группировок и неполярных углеводородных радикалов. Адсорбируясь на поверхности гидрофильного тела, обращаются к нему своими полярными группами. Гидрофобные углеводородные радикалы при такой ориентированной адсорбции оказываются ориентированными наружу так, что адсорбированный слой напоминает собой щетку.

Момент, при котором гидрофильная поверхность, адсорбируя поверхностно-активное вещество становится гидрофобным, т.е. отвечающей краевому углу  $90^\circ$ , называется точкой инверсии смачивания.

По мере адсорбции, протекающей согласно уравнению Гиббса,



$$\Gamma = -c/RT \cdot d\sigma/dc, \quad (1.16)$$

где  $\Gamma$  – предельная плотность слоя в состоянии адсорбционного насыщения;  $\sigma$  – поверхностное натяжение на границе раствор–газ;  $c$  – концентрация гидрофобизирующего агента [3].

Уже незначительное возрастание концентрации вызывает увеличение краевого угла  $\Theta$ , т.е. понижение смачиваемости ( $\cos\Theta$ ) вплоть до точки инверсии ( $\Theta=90^\circ$ ). При дальнейшем повышении концентрации краевой угол вплоть до снижения максимального значения увеличивается значительно медленнее. Максимальное значение краевого угла отвечает полному насыщению адсорбционного слоя, когда достигается наиболее полная ориентация молекул поверхностно-активного вещества гидрофобными концами наружу. Именно насыщенный адсорбционный слой на поверхности твердого тела, представляющий собой мономолекулярную пленку, предельно понижает смачиваемость твердого тела. Уравнение, связывающее краевой угол с плотностью адсорбционного слоя гидрофобизирующего агента и его физико-химическими константами, имеет вид

$$\sigma_1 \cos\Theta = \sigma_0 - \Gamma RT \ln(\Gamma / \Gamma - m) - mL, \quad (1.17)$$

где  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение чистой воды;  $\sigma_1$  – поверхностное натяжение воды в условиях смачивания;  $L$  – постоянная Ленгмюра (работа десорбции), эрг/моль;  $m$  – плотность адсорбционного слоя, моль/см<sup>2</sup>.

Когда  $\sigma_0 = \sigma_1$ , то

$$\sigma_{H_2O}^t (\cos\Theta - 1) = \Gamma RT \ln(\Gamma / \Gamma - m) + mL. \quad (1.18)$$

Для расчетов

$$K(1 - \cos\Theta) = mL/\Gamma RT - \ln(1 - m/\Gamma), \quad (1.19)$$

где  $K = \sigma_{H_2O}^t / \Gamma RT$  – константа для данного гидрофобизирующего агента.

В точке инверсии, когда  $\cos\Theta=0$ :

$$K = \ln(\Gamma / \Gamma - m) + mL/RT\Gamma \quad (1.20)$$

Уравнение (1.19) показывает, что значение для данной гидрофобизованной твердой поверхности в том случае, если поверхностное натяжение воды не понижается, является функцией только относительной плотности адсорбционного слоя гидрофобизирующего агента на поверхности  $m/\Gamma$ . Вычисление относительной плотности адсорбционного слоя в точке инверсии показывает, что с увеличением длины углеводородной молекулы поверхностно-активного вещества отношение  $m/\Gamma$  уменьшается. Это свидетельствует о том, что смачиваемость поверхностей, гидрофобизированных поверхностно-активными веществами, оказывается при одинаковых относительных плотностях адсорбционного слоя меньше в случае гидрофобизаторов с большей длиной углеводородной цепи.

Оценка качества водоотталкивающей отделки может быть определена различными методами по таким показателям, как:

- водопоглощение, т.е. количество воды, впитываемое текстильным материалом при выдерживании его в воде в течение 1 или 60 мин;
- количество воды, поглощаемое текстильным материалом при дождевании;
- водоупорность (метод Шоппера), определяемая по высоте столба жидкости, при котором на поверхности материала появляются первые капли;
- краевой угол смачивания, образуемый каплей жидкости на поверхности текстильного материала
- величина критической поверхностной энергии [4, 5].

Для уменьшения степени смачиваемости текстильного материала водой необходимо путем введения в поверхностный слой волокна соединений соответствующего строения резко снизить поверхностную энергию волокна так, чтобы она стала меньше поверхностной энергии (натяжения) жидкости.

Под смачиваемостью понимают явления, происходящие на границе соприкосновения трех фаз с образованием общей линии раздела (периметром смачивания): 1 – я фаза – твердое тело, 2 – я и 3 – я фазы – несмешивающиеся жидкости или жидкость и газ.

Способность твердого тела смачиваться определяется химическим строением взаимодействующих фаз. Наличие в твердом теле большого числа полярных –ОН групп обуславливает взаимодействие их с дипольными молекулами воды с образованием водородных связей. За счет водородных связей на сорбированной поверхности твердого тела слой молекул воды настраивает другие слои, т.е. происходит смачивание поверхности.

Большую роль играет и структура поверхности, ее пористость. Капля при соприкосновении с пористой поверхностью образует с ней кажущийся угол смачивания  $\theta_p$ , который можно определить по уравнению:

$$\cos \theta_p = f_1 \cos \theta - f_2,$$

где  $f_1$  – поверхность соприкосновения твердое тело-вода;  $f_2$  – поверхность соприкосновения вода-воздух;  $\theta$  – угол смачивания на ровной поверхности из того же материала, что и поверхность.

При рассмотрении капли воды на поверхности пористого тела (ткани) можно видеть следующее. Для гидрофильного тела  $\theta < 90^\circ$ , то есть смачивание стенок пор вызывает проникновение в них жидкости, которая образует внутри пор вогнутый мениск. Такой мениск приводит к появлению капиллярного давления

$$P = \frac{2\sigma}{R},$$

где  $P$  – капиллярное давление;  $\sigma$  – поверхность натяжение воды;  $R$  – минимальный радиус цилиндрической водной поверхности.

Капиллярное давление способствует проникновению жидкости в поры, причем оно суммируется с гидростатическим давлением самой жидкости, определяемым высотой капли.

Если угол смачивания больше  $90^\circ$ , то участки нижней поверхности капли,

находящейся над поверхностью открытых пор, и не соприкасающиеся с твердым телом (волокном), будут образовывать выпуклый мениск, т.е. будут расположены выше поверхности волокна.

Для гидрофобных поверхностей  $\theta > 90^\circ$

$$P = \frac{2\sigma \cos \theta}{R},$$

где  $P$  – капиллярное давление;  $\sigma$  – поверхность натяжение воды;  $R$  – минимальный радиус цилиндрической водной поверхности.

Для прохождения воды через поры требуется довольно высокое давление, необходимое для преодоления значительной кривизны жидкостной поверхности, тем больше, чем меньше ширина пор. При ухудшении смачиваемости стенок пор капиллярное давление понижается пропорционально  $\cos \theta$ . Для  $\theta > 90^\circ$  (выпуклый мениск) величина  $\cos \theta$  изменяет знак и, следовательно, изменяется направленность капиллярного давления, которое в этом случае препятствует проникновению жидкости в поры, – «противокапиллярное давление». Гидростатическое давление противодействует противокапиллярному.

Таким образом, гидрофобизация пористых волокнистых материалов служит защитой от проникновения сквозь них воды лишь при определенном гидростатическом давлении.

Благодаря противокапиллярному давлению гидрофобизированные текстильные материалы высыхают быстрее, чем не отделанные, впитавшие в себя такое же количество воды, так как вода стремится выйти из несмачивающихся капилляров. Чтобы удалить воду из гидрофильных капилляров  $\theta < 90^\circ$  приходится, наоборот прикладывать внешнее давление.

Наличие противокапиллярного давления в порах гидрофобизированного текстильного материала свидетельствует о том, что термин «водоотталкивающее покрытие» имеет реальный физический смысл.

Угол смачивания независим, пока трехфазная система волокно - жидкость – воздух находится в равновесии. Смачивание поверхности ткани, однако, очень сложный процесс, на который кроме межповерхностного натяжения оказывают влияние кривизна поверхности волокна, капиллярное действие между элементарными волокнами, диффузия жидкости в волокне, а также защемление воздуха.

Методы изучения смачивающего поведения текстильных материалов зависят от способов измерения угла смачивания: микроскопический, фотографический, гравиметрический [7]. В промышленной практике обычно используют эмпирические методы для оценки смачиваемости из-за их простоты и быстроты. Однако с их помощью не всегда можно предсказать смачивающее поведение тканей в последующих процессах колорирования. Кроме того, эти методы справедливы только при равновесных значениях процесса смачивания, тогда как само измерение производят за ограниченное время.

Более объективная энергетическая характеристика – критическая поверхностная энергия волокна. Это минимальная поверхностная энергия, при которой наблюдается полное смачивание волокна. В основе определения критиче-

ской поверхностной энергии лежит метод флотации полупогруженных волокон с круглым сечением в жидкость, причем плотность волокна  $\rho_v$  должна быть больше плотности жидкости  $\rho_{ж}$ . Сущность предлагаемой методики заключается в последовательной замене водно-спиртовых эталонных растворов (поверхностное натяжение которых показано на рис. 1.3.) до такого момента, когда поверхность волокна из несмачивающейся (рис. 1.4, а) превращается в смачивающуюся (рис. 1.4, б) [5].

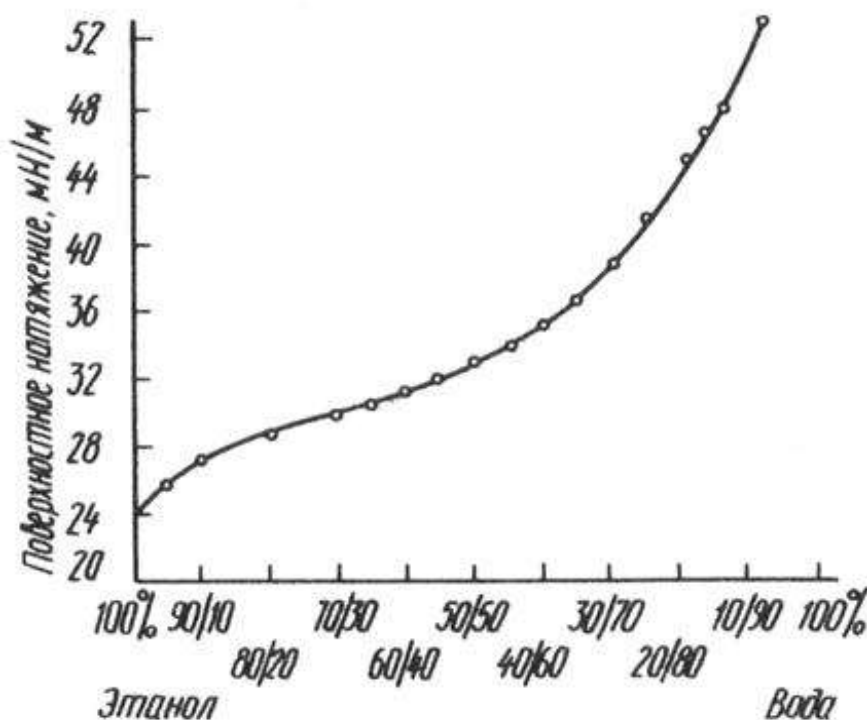


Рис. 1.3. Зависимость поверхностного натяжения водно-этанольных смесей от их состава

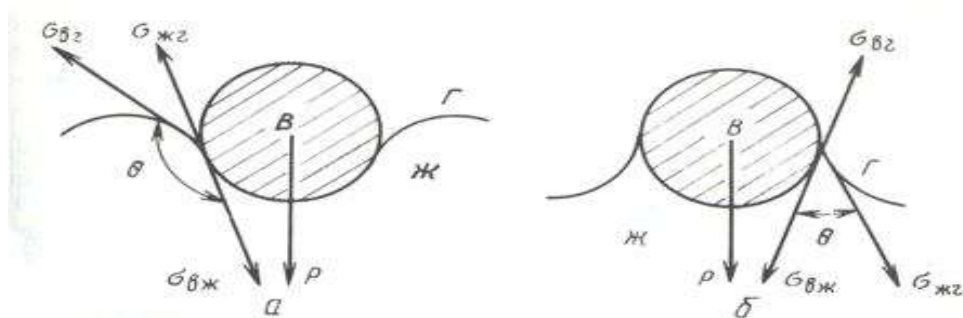


Рис. 1.4. Схема смачивания гидрофобной (а) и гидрофильной (б) твердых поверхностей жидкостью

При гидрофобной поверхности волокна краевой угол  $\Theta > 90^\circ$ . Поверхностные натяжения волокна и жидкости на границе с газовой фазой  $\sigma_{вг}$  и  $\sigma_{жг}$  направлены вверх и превышают силу гравитации  $P = g [\rho_v S' + (\rho_v - \rho_{ж}) S]$ , где  $S'$ ,  $S$  — площади поверхности волокна над и под жидкостью соответственно, и волокно всплывает. При смачивании ( $\Theta < 90^\circ$ ) распределение сил поверхностного натяжения изменяется (см. рис. 1.4, б), волокно захватывается водой и тонет. В этом случае  $\sigma_{жг}$  соответствует минимальному значению полного смачивания

волокна, и эту величину можно назвать критической поверхностной энергией. Она определяется свойствами твердого тела и практически не зависит от свойств используемой жидкости.

В качестве примера ниже представлены значения критической поверхностной энергии (КПЭ) хлопчатобумажной ткани после различных операции подготовки, мДж/м<sup>2</sup>:

|  |      |
|--|------|
| Суровая.....   | 26,3 |
| Расшлихтованная суровая.....                                   | 30,7 |
| Расшлихтованная, обработанная кислотой.....                    | 31,8 |
| Расшлихтованная и отваренная плюсовочно-запарным способом..... | 38,4 |
| То же жидкофазным способом.....                                | 40,5 |
| Расшлихтованная, отваренная и обработанная кислотой.....       | 41,3 |
| Расшлихтованная, отваренная и отбеленная.....                  | 50,6 |
| Отваренная, отбеленная и мерсеризованная.....                  | 48   |
| Расшлихтованная и мерсеризованная.....                         | 37,8 |

Из этих данных следует, что КПЭ суровой ткани (26,3 мДж/м<sup>2</sup>) меньше, чем КПЭ обычно используемого для смачивания раствора с ПАВ концентрацией 1-2 г/л (30-35 мДж/м<sup>2</sup> при температуре 20°C), что необходимо учитывать при организации технологических процессов.

Приведенные значения КПЭ показывают, что расшлихтовка незначительно повышает гигроскопические свойства ткани. Кислование расшлихтованной ткани в течение 5 мин раствором серной кислоты концентрацией 5 г/л при температуре 20°C способствует повышению критической поверхностной энергии ткани с 30,7 до 31,8 мДж/м<sup>2</sup>. Наибольший вклад в повышение смачиваемости ткани оказывают операции щелочной отварки и пероксидного отбеливания. Так, после щелочной отварки стандартным плюсовочно-запарным способом значение КПЭ ткани по сравнению с суровой тканью повышается на 12,1 мДж/м<sup>2</sup> и после отварки по периодическому способу – на 14,2 мДж/м<sup>2</sup>. Как и следовало ожидать, отварка жидкофазным способом обеспечивает лучшую смачиваемость хлопчатобумажного волокна, чем плюсовочно-запарный способ. Интересно, что и при отбеливании наблюдается существенное повышение поверхностной энергии волокна (на 10-12 мДж/м<sup>2</sup> при обработке пероксидом водорода). Это может свидетельствовать и об изменении структуры поверхности хлопкового волокна.

Техническая ценность препаратов для водоотталкивающей отделки определяется возможностью получения высоких, устойчивых показателей водостойкости тканей, низкой токсичностью, доступностью, удобством применения, а также низкой стоимостью. Предпочтительно, чтобы гидрофобизаторы были растворимы в воде. Нерастворимые в воде препараты приходится использовать из растворов в органических растворителях, что требует применения специальной аппаратуры для нанесения препарата на ткань, сушки обработанной ткани и рекуперации органического растворителя, а также специально оборудованных, изолированных помещений. В настоящее время существуют промышленные установки для заключительной отделки в среде органических растворителей, хотя их стоимость значительно превышает стоимость аналогичных

установок для отделки из водной среды. Также весьма распространено использование гидрофобизирующих препаратов в виде эмульсий. В качестве эмульгатора используют: неионогенные вещества, аммониевые соли простых эфиров полиэтиленгликоля, поливиниловый спирт, содержащий 10-15% ацетильных групп. Многие эмульгаторы, оставаясь на ткани после отделки, ухудшают ее водоупорность. Поэтому предложено заменять их веществами, которые, будучи эмульгаторами, при термообработке ткани переходят в нерастворимое в воде состояние и теряют смачивающую и эмульгирующую способность. Такими веществами являются, например, растворимые в воде продукты реакции эпокси-дов с аминами.

В результате обработки такого рода ткань приобретает способность отталкивать воду, полностью сохраняя при этом воздухопроницаемость. Капельки воды скатываются с ткани, и она или вообще не смачивается, или смачивается поверхностно только после продолжительного воздействия воды. При водоотталкивающей отделке не удастся достигнуть абсолютной водонепроницаемости. Однако значительным преимуществом таких тканей является то, что они свободно пропускают воздух и водяные пары и совершенно безупречны в отношении гигиенических свойств.

Препараты, применяемые для гидрофобной отделки текстильных материалов, можно разделить на следующие группы:

- препараты, препятствующие смачиванию текстильных материалов водой или затрудняющие ее проникание благодаря отложению на поверхности текстильного материала гидрофобных веществ с большим краевым углом: восковые и парафиновые эмульсии; соли тяжелых металлов;

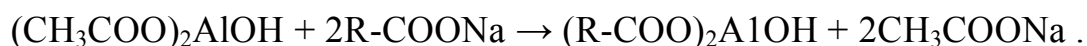
- препараты, вызывающие эффект водоотталкивания в результате химических изменений волокна с заменой полярных гидрофильных групп на неполярные гидрофобные группы: соединения хлорметильных производных высших жирных кислот с пиридином; изоционаты; производные метилольные соединения, содержащие длинные алкильные цепочки, хромстеарилхлоридные соединения; фторсодержащие соединения;

- кремний- и фторорганические соединения: мономеры, химически закрепляемые на волокне; олигомеры – силоксаны, гидросилоксаны, силазаны, фиксирующиеся на волокне сорбционно-физическими силами.

### **1.3. Препараты для гидрофобной отделки**

*Эмульсии парафина и восков с солями алюминия и циркония.* Эти препараты могут быть использованы не только для водоотталкивающей (гидрофобной), но и для водонепроницаемой отделки. В первом случае гидрофобную пленку формируют на каждом отдельном волокне, оставляя макропоры открытыми, а во втором – закрывают гидрофобном пленкой всю поверхность текстильного материала, включая макропоры. Издавна для придания текстильным материалам гидрофобности применяли жиры, воска, парафины, водонерастворимые мыла. Устойчивость эффекта определялась степенью закрепления этих препаратов на текстильном материале.

Практическое применение до сих пор имеет двухванная технология осаждения на текстильном материале водонерастворимого мыла. Для этой цели на текстильный материал наносят водный раствор мыла ( $\text{RCOONa}$ ), а затем во второй ванне обрабатывают солью алюминия, например, гидроксиацетатом алюминия  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{AlOH}$ . На текстильном материале происходит обменная реакция с образованием нерастворимой гидрофобной пленки:



Пленка нерастворимого мыла формируется таким образом, что «жирный» радикал  $\text{R}=\text{C}_{17}\text{H}_{35}$  ориентируется в сторону воздуха, а остальная часть молекулы – к поверхности текстильного материала (рис. 1.5):

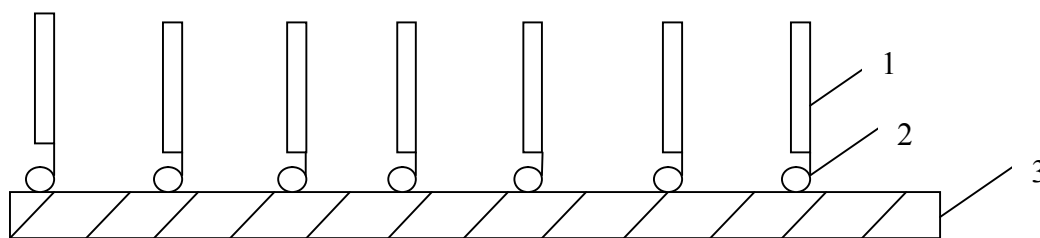
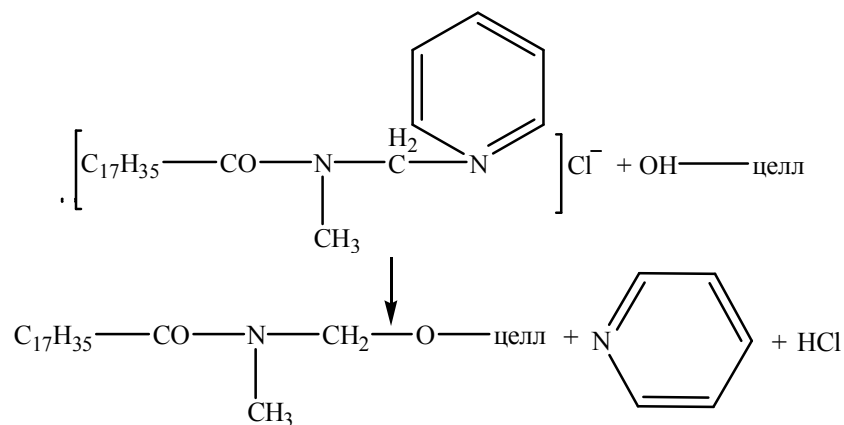


Рис. 1.5. Формирование пленки нерастворимого мыла: 1 – гидрофобный остаток; 2 – остаток кислоты; 3 – текстильный материал

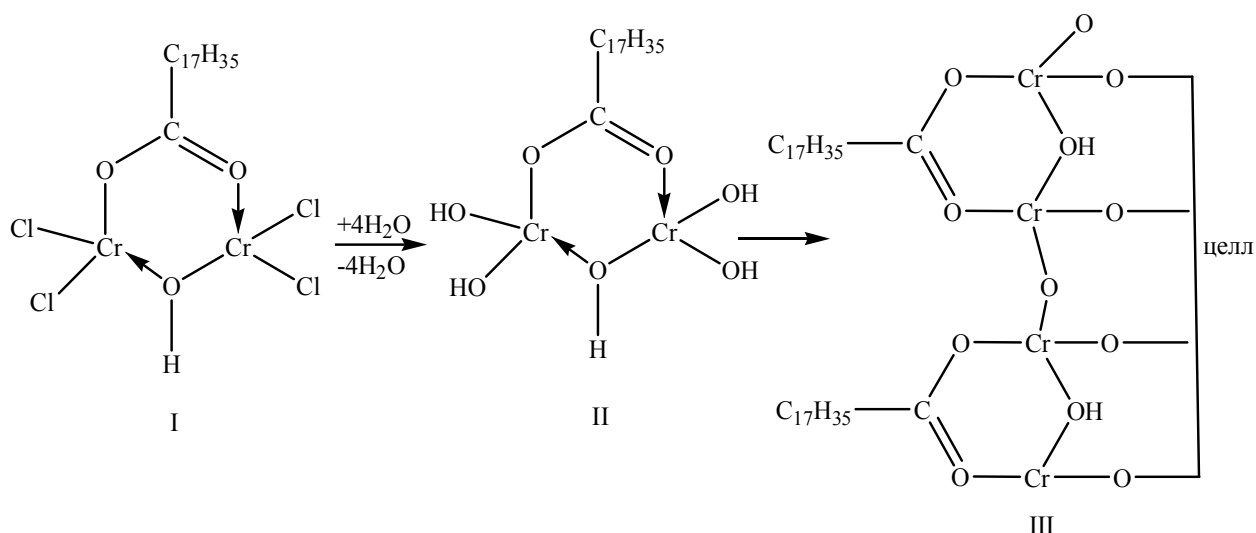
*Четвертичные аммониевые соединения.* Эти препараты в качестве гидрофобной части содержат остатки высших жирных кислот, а катионная, пиридиновая форма обеспечивает их растворимость и одновременно играет роль активного центра в реакциях с целлюлозой. Наибольшее практическое применение из препаратов этого типа приобрел N-метил-N-стеариламидометиленпиридиний хлорид, который с целлюлозными волокнами реагирует по реакции:



В результате химической реакции образуется простая эфирная связь с целлюлозой  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ , обеспечивающая перманентность гидрофобного эффекта на текстильном материале из целлюлозных волокон.

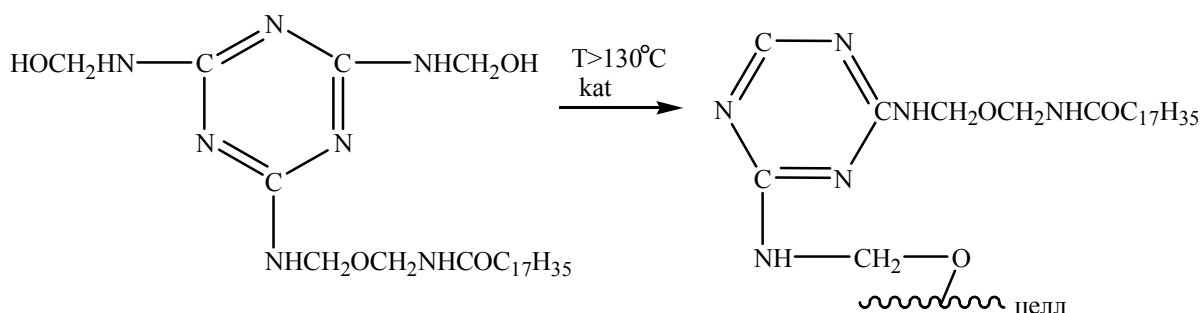
*Комплексные соединения хрома и высших жирных кислот.* Водорастворимый комплекс хлористой соли хрома и жирной кислоты является дифильным соединением, в котором остаток жирной кислоты – гидрофобный элемент, а атом хрома, связывая гидроксилы воды, образует гидрофильный элемент. Ис-

ходный препарат в спиртовом (изопропанол) растворе имеет строение (I). В водной ванне оно гидролизуется до соединения II, которое во время сушки (110–130°C) дегидратируется с образованием комплексной пленки, химически (ковалентно) связанной с гидроксилами целлюлозы (III):



В результате получается зеленый цвет, обусловленный наличием атома хрома в комплексе. Из-за зеленого цвета эти препараты могут быть использованы только для темно окрашенных текстильных материалов.

*Производные меламина или этиленмочевины и высших жирных кислот.* Для придания эффекту гидрофобности стабильности к стиркам и химчисткам используют принципы химии активных красителей. Для этого в молекулу гидрофобизатора вводят активный центр, способный химически, ковалентно связываться с нуклеофильными группами волокна. Для этой цели используют те же активные центры–носители гидрофобного ядра гидрофобизатора, что и в традиционных N-метилольных препаратах для малосминаемой отделки или другие активные центры. Примером соединений первого типа является отечественный препарат аламин или зарубежный Фоботекс ФТЦ – продукты конденсации метилолмеламина с N-оксиметилстеариламидом I:



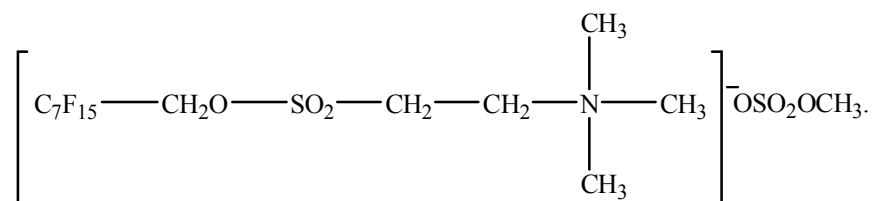
*Фторорганические гидрофобизаторы.* Перфторированные соединения обладают уникальными свойствами: они имеют самую низкую поверхностную энергию из всех известных соединений (6–8 мН/м по сравнению с 20–35 мН/м для углеводородов и 72 мН/м для воды). Гидрофобный эффект придается наличием в их составе неполярных CF<sub>3</sub>– и CF<sub>2</sub>– групп. Поверхности, покрытые перфторированными соединениями, смачиваются только теми жидкостями, у кото-



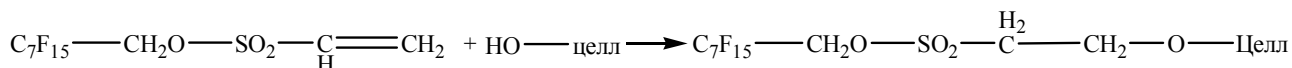
рых поверхностное натяжение ниже, чем у фторсодержащих препаратов. Поэтому ткани, обработанные перфторированными соединениями, обладают одновременно водоупорностью, маслостойкостью и устойчивостью к образованию пятен. Для сообщения тканям свойств гидрофобности обычно используют соединения, содержащие углеводородные цепочки с числом атомов углерода 16–18 и более. При использовании для этой цели фторсодержащих препаратов соединения могут иметь перфторированные радикалы с числом углеродных атомов не более 8.

Перфторированные соединения должны обладать способностью покрывать поверхность волокна непрерывной пленкой и ориентироваться таким образом, чтобы фторированный радикал был направлен перпендикулярно поверхности волокна с образованием структуры типа «щетki». Гидрофобность и олеофобность резко падают при нарушении непрерывности пленки и перпендикулярной ориентации фторированных радикалов.

Чтобы фторсодержащие препараты придавали ткани устойчивые к стиркам и химической чистке эффекты, в молекулы соединений, составляющих основу препаратов, вводят активные группировки. В качестве примера таких соединений можно привести следующее соединение:



Под действием щелочи это соединение на волокне переходит в активный винилсульфон, образующийся по схеме:



Первым фторсодержащим соединением для водоотталкивающей отделки, выпущенным в промышленном масштабе в 1956 г., был препарат скачгард ФЦ-205 фирмы «Минесота Мининг» (США). В ФРГ на основе комбинации из фторуглеродных производных и модифицированных аминопластов выпускается препарат под названием репеллан ОН. Следует отметить, что перфторированные соединения пока еще очень дороги, поэтому их применяют в композициях с другими препаратами, предназначенными для водоотталкивающей отделки, в частности, с производными меламина, парафиновыми соединениями, полимерами и сополимерами акриловой и метакриловой кислот. Фторированные препараты обычно применяют для отделки тканей из водных растворов или эмульсий путем плюсования с последующей сушкой и термообработкой ткани [7, 8]. Ниже будет описано более подробно использование фторсодержащих гидрофобизаторов.

## 1.4. Кремнийорганические гидрофобизаторы

В последние годы для водоотталкивающей отделки текстильных материалов широко применяются кремнийорганические соединения (силиконы). Для получения устойчивого гидрофобного эффекта необходимо, чтобы были использованы кремнийорганические мономеры и полимеры, содержащие у атома кремния реакционноспособные функциональные группы.

Несомненный интерес представляют кремнийорганические соединения, которые наряду с высокими гидрофобными показателями придают текстильным материалам ряд дополнительных потребительских свойств: малосминаемость, мягкий гриф, малоусадочность. Это позволяет снизить затраты на обработку ткани и уменьшить риск снижения ее прочностных характеристик. Использование кремнийорганических препаратов позволяет придать тканям комплекс свойств специального назначения, сохраняя при этом гигиенические свойства ткани. Привлекательность в использовании кремнийорганических препаратов заключается в том, что среди них есть водорастворимые препараты на основе алкилсиликонатов натрия ГКЖ–10 и ГКЖ–11, что, несомненно, облегчает их использование на текстильных предприятиях. Эти препараты относятся к малоопасным, поэтому при работе с ними не требуются дополнительных средств защиты для работников. Однако, к сожалению, рН этих препаратов выше 13, что затрудняет их применение. Интерес представляет исследование возможности снижения рН водорастворимых препаратов, что можно сделать с помощью использования различных кислот, или модификацией их полиалкилалкоксисиланами.

*Особенности строения кремнийорганических соединений.* Кремнийорганические соединения – представляют собой класс химических соединений, содержащих в молекулах связь кремний – углерод. В периодической системе элементов кремний и углерод находятся в одной главной группе. Это наводит на мысль о сходстве химических свойств этих двух элементов. При первом знакомстве обнаруживается, что оба элемента действительно имеют некоторые общие черты. Так, кремний и углерод образуют соединения с одинаковой молекулярной формулой:  $\text{CO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$  и  $\text{SiCl}_4$  и т. д. Кремний и углерод имеют тетраэдрически направленные валентные связи и способны давать оптически активные соединения, если все четыре заместителя у центрального атома различны. Проявляя четырехвалентность, кремний и углерод соединяются как с электроположительными элементами, так и с электроотрицательными элементами.

Однако более характерным и важным является различие между физическими и химическими свойствами как самих элементов, так и соединений, которые они образуют.

Прежде всего, отличия продиктованы тем что, атом кремния в полтора раза крупнее атома углерода и имеет ковалентный радиус 1,17 Å, тогда как углерод имеет радиус 0,77 Å. Отсюда вытекает одно важное следствие: заместители, стоящие у атома кремния, находятся на большем расстоянии друг от друга, чем у атома углерода. Например, расстояние между атомами хлора в  $\text{SiCl}_4$  и

$\text{CSi}_4$  равны соответственно 3,29 и 2,98 Å. Таким образом, центральный атом кремния менее экранирован, чем атом углерода, и в этом кроется одна из причин чрезвычайной легкости гидролиза галогенсодержащих соединений кремния, которые выделяют хлористый водород уже при действии влаги воздуха.

С другой стороны, большой объем атома кремния позволяет получить соединения кремния с объемистыми заместителями, которые невозможно связать с углеродом. В частности, известны тетраафтилсилан и трис(триметилсилил) фосфит, углеродные аналоги которых получить не удастся.

Если сравнить строение электронных оболочек атомов углерода и кремния ( $\text{C}^{12}_6 1s^2 2s^2 2p^2$  и  $\text{Si}^{28}_{14} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ), то легко увидеть, что, хотя кремний и углерод имеют одинаковое число валентных электронов, однако, у кремния эти электроны расположены на более удаленной от ядра оболочке, которая к тому же имеет вакантные 3d-орбиты.

Большой объем электронной оболочки и наличие вакантных 3d- орбит у атома кремния приводит к тому, что в отличие от углерода, который имеет валентность и координационное число, равное четырем, кремний проявляет валентность четыре, пять и даже шесть. Например, шестивалентным кремний будет в комплексном ионе  $\text{SiF}_6^{2-}$ , который образуется, если к  $\text{SiF}_4$  присоединяются два фториона или промежуточное образование соединений с пентавалентным атомом кремния при гидролизе трифенилфторсилана.

Указанная способность кремния увеличивать свою валентность является специфической особенностью этого элемента и позволяет в ряде случаев объяснить те реакции, которые не имеют аналогии в ряду соединений углерода. С образованием промежуточных соединений с пентавалентным атомом кремния протекают и многие другие обменные реакции кремнийорганических соединений гидролиз, этерификация, переэтерификация и т. д.

Важной особенностью кремния является его значительно меньшая, чем у углерода, электроотрицательность, которая, как известно, характеризует способность атома в молекуле к удерживанию электронов. Электроотрицательность элементов является одним из важных факторов, обуславливающих природу связей в химических соединениях.

При взаимодействии двух элементов, разность в электроотрицательностях которых велика (например, щелочных металлов и галогенов), образуются ионные связи. Если разность электроотрицательностей двух элементов равна нулю или мала, то между ними образуется ковалентная связь.

Большинство химических связей занимает промежуточное положение, т.е. они являются и ковалентными, и ионными одновременно, причем степень ионности (полярность) связи определяется в значительной степени разностью электроотрицательности двух элементов, ее образующих. Чем больше разность в электроотрицательностях элементов, тем полярнее связь. Полярность связи, в свою очередь, сильно влияет на физические свойства и химическую активность соединений.

Степень ионности и энергия связи углерода и кремния представлены в табл. 1.1.

Данные приведенные в табл. 1.1, показывают, что большая степень ион-

ности связей характерная для кремния с электроотрицательными элементами – галогенами и кислородом. Необходимо подчеркнуть высокую степень ионности и большую энергию силоксановой связи Si—O, которая превышает энергию C—O связи на 86 кДж/моль.

Таблица 1.1

Степень ионности и энергия связей углерода и кремния

| Связь | Разность электроотрицательности | Степень ионности, % | Энергия связи, ккал/моль | Связь  | Разность электроотрицательности | Степень ионности, % | Энергия связи, ккал/моль |
|-------|---------------------------------|---------------------|--------------------------|--------|---------------------------------|---------------------|--------------------------|
| C—F   | 1,3                             | 26                  | 116                      | Si - F | 2,0                             | 46                  | 134                      |
| C—Cl  | 0,5                             | 7                   | 81,0                     | Si -Cl | 1,2                             | 24                  | 90,3                     |
| C—Br  | 0,3                             | 3                   | 68,0                     | Si -Br | 1,0                             | 18                  | 73,5                     |
| C—I   | 0                               | 0                   | 51,0                     | Si -I  | 0,7                             | 10                  | 55,0                     |
| C—O   | 0,9                             | 15                  | 85,5                     | Si -o  | 1,6                             | 35                  | 106,0                    |
| C—H   | 0,5                             | 6                   | 98,7                     | Si -H  | 0,2                             | 3                   | 76,0                     |
| C—C   | 0                               | 0                   | 83,0                     | Si -Si | 0                               | 0                   | 51,0                     |

Силоксановая связь наиболее характерна для химии кремнийорганических соединений и, как будет показано ниже, ее наличие в кремнийорганических полимерах – полисилоксанах обуславливает в основном ценные технические свойства последних [6]. Интересно отметить также, что связь Si—Si менее прочна, чем связь C—C, причем она менее прочна, чем это можно было бы ожидать, исходя из данных энергий связи. Электроположительный характер атома кремния приводит к тому, что цепочки из атомов кремния для химии кремнийорганических соединений не являются характерными, в отличие от органических соединений.

Для углерода образование углерод - углеродной связи C—C является типичным, и длина углеродной цепочки практически не ограничена (она может включать тысячи и более атомов углерода, как в полиэтилене), а для кремневодородов известны только цепочки, содержащие не более шести атомов кремния. Правда, замена атомов водорода на органические радикалы позволяет получить цепочки, содержащие свыше 50 связанных между собой атомов кремния, но и тогда длина этих цепочек не может конкурировать с длиной цепочек из углерод - углеродных связей.

Важной особенностью атома кремния является неспособность его давать устойчивые двойные или тройные связи между собой или с атомами углерода, кислорода, азота или какого-либо другого элемента.

Если сравнить химические свойства соединений углерода и кремния в общем виде, то наиболее существенная разница между соединениями этих двух элементов будет заключаться в исключительно легкой гидролизуемости кремнийорганических соединений, содержащих связи Si—O—C, Si—галоген, Si—N, Si—S—C, и т. д. Соединения углерода с соответствующими связями, как пра-

вило, значительно более устойчивы к гидролизу.

Соединения, содержащие связь  $\text{Si—H}$ , называемые «гидросиланами», «гидросилоксанами», существенно отличаются по реакционной способности от своих органических аналогов, содержащих связи  $\text{C—H}$ . Это отличие обусловлено прежде всего различным направлением полярности связи. Кремний более электроположителен, чем водород. Углерод, наоборот, более электроотрицателен по сравнению с водородом ( $X_{\text{Si}} = 1,9$ ;  $X_{\text{H}} = 2,1$ ;  $x_{\text{C}} = 2,6$ ). Отсюда понятно, что атом водорода, связанный с кремнием, несет некоторый отрицательный заряд и поэтому может отщепляться в определенных реакциях в виде гидрида иона ( $\text{H}^-$ ).

В связи  $\text{C—H}$  водород заряжен положительно. Важной особенностью связи  $\text{Si—H}$  является уменьшение ее реакционной способности по мере замещения атомов водорода в силане на органические радикалы, при переходе от  $\text{SiH}_4$  к  $\text{R}_3\text{SiH}$ . В ряду углеводородов, как известно, реакционная способность изменяется в обратном порядке, увеличивается при переходе от  $\text{CH}_4$  к  $\text{R}_3\text{CH}$ .

Соединения, содержащие связи  $\text{Si—OH}$  относятся к органилсиланолам. По структуре и некоторым физическим и химическим свойствам органилсиланолы  $\text{R}_n\text{Si}(\text{OH})_{4-n}$  близки к своим органическим аналогам – спиртам. Действительно, органилсиланолы, имея сходные черты со спиртами, резко отличаются от них своим химическим поведением.

Прежде всего, необходимо отметить повышенную реакционную способность органилсиланолов. Связь  $\text{Si—OH}$  имеет более ионный характер, чем связь  $\text{C—OH}$ , что должно обуславливать более основной характер органилсиланолов по сравнению со спиртами. Это проявляется при оптических исследованиях неассоциированных триалкилсиланолов в смещении частоты колебания гидроксильной группы  $\text{Si—OH}$  в область, характерную для иона  $\text{OH}^-$ .

В химическом отношении основные свойства органилсиланолов проявляются в повышенной склонности их к межмолекулярной ангидроконденсации. Третичные спирты в отличие от триорганилсиланолов не образуют дитретичных эфиров, которые вообще почти неизвестны. При дегидратации третичных спиртов основной является реакция образования олефинов.

Наряду с основными свойствами органилсиланолы в ряде случаев обладают и кислотными свойствами, причем более отчетливо выраженными, чем у соответствующих спиртов. Так, данные ядерного магнитного резонанса триметилсиланола показывают, что протон группы  $\text{OH}$  в нем экранирован меньше, чем в триметилкарбиноле. Это можно объяснить образованием дополнительной связи между  $\text{Si}$  и  $\text{O}$  за счет неподеленной пары р-электронов кислорода и вакантной 3d-орбиты кремния.

Более высокую реакционную способность органилсиланолов по сравнению со спиртами можно проиллюстрировать на примере их реакции с металлическим натрием. Так, взаимодействие триэтилсиланола с металлическим натрием в растворе ксилола приводит к количественному выделению водорода в течение 20 мин. Триэтилкарбинол при кипячении с натрием в течение двух часов вообще не реагирует.

Характерно образование триметилсиланолята натрия при взаимодействии триметилсиланола с 12 Н раствором гидроксида натрия. Существенным отличием органилсиланолов от спиртов является достаточная устойчивость соединений, содержащих две или даже три гидроксильные группы у атома кремния, которые могут быть выделены в свободном состоянии.

Соединения, содержащие связь  $\text{Si—O—Si}$  играют основную роль в кремнийорганической химии. Связи этого типа и обуславливают в основном ценные технические свойства полиорганилсилоксанов: повышенную термостойкость, устойчивость к окислению и озонированию, малый коэффициент вязкости и т.д. Перечисленные свойства, с одной стороны, являются следствием высокой энергии связи  $\text{Si—O}$ , равной 106 ккал/моль и, с другой стороны, обусловлены ее сильно ионным характером, который различными авторами оценивается в 30-50%.

На сильную полярность связи  $\text{Si—O}$  указывают данные по измерению дипольного момента силоксанов и значительная интенсивность полосы поглощения связи  $\text{Si—O}$  в ИК- спектрах.

Органические радикалы, связанные с кремнием, обуславливают значительно меньшую термическую устойчивость силоксановой связи в полиорганилсилоксанах (350-600°C) по сравнению с кварцем (1800°C), однако и приведенная выше термостойкость достаточно высока.

Если рассматривать химическую устойчивость дисилоксановой связи  $\text{Si—O—Si}$  более широко, то следует подчеркнуть, что эта связь более химически активна, чем, например, группировка  $\text{C—O—C}$  в простых эфирах. Об этом говорит чрезвычайная легкость, с которой протекает расщепление дисилоксановой связи галогенидами элементов, бескислородными и кислородными кислотами, щелочами, спиртами, фенолами и т. д. Следует отметить, что многие из перечисленных реакций с простыми эфирами не идут вообще или идут в значительно более жестких условиях [6].

Повышенная реакционная способность связи  $\text{Si—O—Si}$  в органилсилоксанах по сравнению со связью  $\text{C—O—C}$  в простых эфирах заключается в различной природе атомов кремния и углерода. Большой объем атома кремния по сравнению с атомом углерода затрудняет экранирование атома кремния заместителями, что облегчает атаку на него различных реагентов. Вследствие большого объема атома кремния его электронная оболочка легче подвергается поляризации. Поляризуемость атома кремния облегчена и его более электроположительным характером, т. е. его большей электрофильностью. В более высокой поляризуемости атома кремния и его связей с другими элементами лежит вторая причина повышенной реакционной способности органилсилоксанов по сравнению с органическими эфирами.

Третьей важной причиной, обуславливающей повышенную реакционную способность органилсилоксанов, является большая полярность связи  $\text{Si—O}$  по сравнению со связью  $\text{C—O}$  (разность электроотрицательности атомов, образующих эти связи равна 1,6 и 0,9 соответственно). Более ионный характер связи  $\text{Si—O}$  (35-50%) по сравнению со связью  $\text{C—O}$  (22%) делает связь  $\text{Si—O—Si}$

более чувствительной к действию полярных реагентов.

Существенное значение в повышенной реакционной способности соединений кремния по сравнению с соединениями углерода имеет тот факт, что кремний может повышать свою валентность при взаимодействии с реагентами за счет использования вакантных 3d-орбит. У углерода внешние валентные электроны находятся в оболочке, где d-орбит нет.

Соединения, содержащие связь Si — галоген, типа  $R_nSiH_mX_{t-m-n}$ , где  $n=0-3$ ;  $t = 0$  или  $1$ ;  $X$  = галоген; R- органический радикал, называются органилгалогенсиланами.

Соединения этого типа (органилхлорсиланы) являются основными исходными промышленными продуктами для синтеза различных полиорганилсилоксанов, полиорганилсилазанов, кремнийорганических эфиров и т.д.

Характерной особенностью связи кремний - галоген по сравнению со связью углерод - галоген в соединениях типа  $R_nCH_mX_{t-m-n}$  является ее исключительно высокая реакционная способность, напоминающая скорее связь C—X в галогенангидридах кислот типа RCOX, а не связь C—X в галогензамещенных углеводородах. Это отличие обусловлено прежде всего высокой степенью ионности связи Si—X, а также теми особенностями кремния, о которых было сказано выше.

Алкилгалогенсиланы очень энергично реагируют с соединениями, содержащими активный атом водорода (вода, спирты, фенолы, силанолы, органические и неорганические кислоты), со многими солями, с аммиаком, первичными и вторичными аминами. В присутствии хлорного железа или хлористого алюминия органилгалогенсиланы вступают во взаимодействие с алкилалкоксисиланами, алкилацилоксисиланами и даже с силоксанами, где  $n= 0 - 3$ ; R и R' = H, галоген, одинаковые или различные органические или кремнийорганические радикалы.

Приведенные примеры дают наглядное представление о реакционной способности связи Si—галоген.

Следует отметить, что скорость реакций органилгалогенсиланов в значительной степени зависит от их строения. Как правило, увеличение количества органических радикалов, связанных с кремнием, уменьшает реакционную способность связи Si—галоген. Существенную роль играет строение самого органического радикала. Обычно с увеличением его длины и разветвленности реакционная способность связи кремний-галоген уменьшается.

Наиболее легко это увидеть на примерах реакции гидролиза четыреххлористого кремния, метилтрихлорсилана, изобутилтрихлорсилана, диметилдихлорсилана, триметилхлорсилана и трициклогексилхлорсилана. Первые пять соединений легко гидролизуются влагой воздуха, причем скорость гидролиза уменьшается в порядке перечисления, а последнее соединение вообще не гидролизуются водой, по-видимому, вследствие пространственных затруднений.

Природа атома галогена у кремния также влияет на устойчивость связи Si—X к гидролизу. Наиболее устойчивой к гидролизу является связь Si—F. По видам связей кремнийорганические соединения подразделяют на следующие

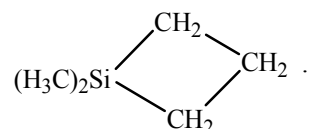
группы:

органогалогенсиланы [алкил(арил)-галогенсиланы]  $R_nSiX_{4-n}$ ; органогидридгалогенсиланы  $R_nSiH_mX_{4-(n+m)}$  (где X – чаще Cl; оргоаноалкоксисиланы  $R_nSi(OR')_{4-n}$ ; оргоаноацилоксисиланы  $R_nSi(OCOR')_{4-n}$ ; оргоаноаминосиланы  $R_nSi(NH_2)_{4-n}$ ;

органосиланы (замещенные силаны)  $R_nSiH_{4-n}$ ;

органосилоксаны, включающие дисилоксаны  $R_3SiOSiR_3$ , трисилоксаны  $R_3SiOSi(R_2)OSiR_3$  и т.д.; циклосилоксаны  $(R_2SiO)_n$ , где  $n=3\div 10$ ;

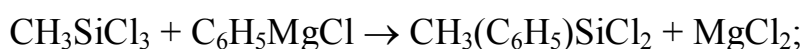
гетероциклические соединения – диметилсилациклобутан



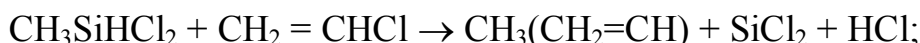
К соединениям первых двух групп примыкают близкие им по химическим свойствам соответствующие неорганические аналоги, такие как галогенсиланы  $SiH_mX_{4-m}$ , силаны  $Si_xH_y$ , а также алкоксисиланы  $Si(OR)_4$  [8].

*Способы получения кремнийорганических соединений.* В промышленности кремнийорганические соединения получают главным образом непосредственным взаимодействием хлористых алкилов (арилов) с кремнием в присутствии меди или также реакциями:

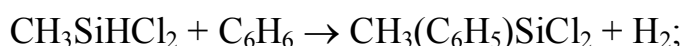
с металлоорганическими соединениями



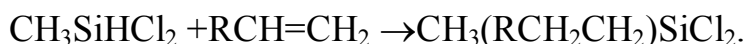
термической конденсацией



жидкофазной дегидроконденсацией



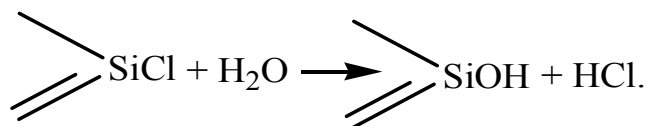
присоединением органогидридхлорсиланов к ненасыщенным соединениям



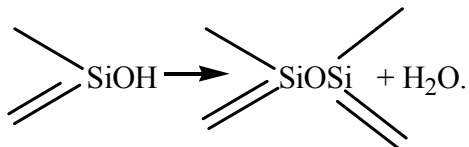
Алкокси- и ацилоксисиланы получают чаще всего взаимодействием оргоанохлорсиланов со спиртами, кислотами и др. [9].

Почти все кремнийорганические соединения – бесцветные жидкости лишь некоторые из них, например циклосилоксаны  $(R_2SiO)_3$ , – твердые кристаллические вещества. Обычно кремнийорганические соединения термически устойчивы ( $\sim 600^\circ C$ ), перегоняются при атмосферном давлении и в вакууме; хорошо растворяются в углеводородах, хлорированных углеводородах, эфирах и других органических растворителях; с водой не смешиваются. Кремнийорганические соединения легко гидролизуются, особенно оргоанохлорсиланы:



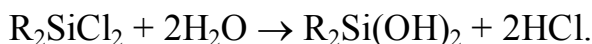


Образующиеся при гидролизе органогидроксисиланы вступают в межмолекулярную конденсацию с образованием органосилоксанов:



Под влиянием выделяющейся или вводимой кислоты происходит поликонденсация с образованием кремнийорганических полимеров. В соответствии с числом способных к гидролитическому отщеплению групп (обычно хлор, иногда алкокси-, ацилокси- или аминогруппы) различают моно-, ди-, три- и тетрафункциональные кремнийорганические соединения, образующие при гидролизе соответственно дисилоксаны, смесь линейных полимеров  $\text{HO}-(\text{R}_2\text{SiO})_n\text{H}$  и низкомолекулярных циклических диорганосилоксанов  $(\text{R}_2\text{SiO})_n$  (в основном  $n=4$ ), полимеры циклолинейной и сшитой структур  $(\text{RSiO}_{1,5})_n$  и  $(\text{SiO}_2)_n$ . Циклические диорганосилоксаны (главным образом тримеры и тетрамеры), образующиеся также при термokatалитической деструкции (щелочь, 150- 400°C) полимеров, содержащих концевые гидроксильные группы, используют для производства кремнийорганических каучуков и кремнийорганических жидкостей. Полиорганосилоксаны получают тремя методами.

1. Гидролитическая поликонденсация кремнийорганических соединений – важнейший промышленный метод синтеза кремнийорганических соединений. Основан на том, что многие функциональные группы, связанные с кремнием (алкокси-, ацилокси-, аминогруппы, галогены), легко гидролизуются, например:



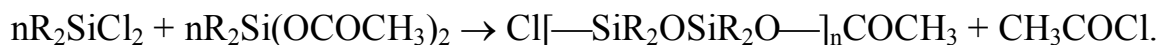
Образующиеся органосиланолы немедленно вступают в поликонденсацию с образованием циклических соединений:



Эти соединения затем полимеризуются по катионному или анионному механизму. В зависимости от функциональности мономеров образуются полимеры линейной, разветвленной, лестничной или сшитой структуры.

2. Ионная полимеризация циклических органосилоксанов применяется для синтеза каучуков с молярной массой ~ 600000 и более, а также лестничных и разветвленных полимеров.

3. Гетерофункциональная поликонденсация кремнийорганических соединений, содержащих различные функциональные группы, например [7]:



Олигоалкилгидридсилоксаны. Это наиболее реакционноспособные жидкости, содержащие связь Si-H. Они могут иметь как циклическое, так и линейное строение. Из олигомеров этого типа наиболее ценными свойствами обладает жидкость Ж-136 (ГКЖ-94) - олигоэтилгидридсилоксан, которая легко растворяется в различных органических растворителях, а также хорошо эмульгируется. Препарат ГКЖ-94 как универсальное средство нашел применение в виде водной эмульсии КЭ-30-04. Этой эмульсией обрабатываются любые ткани: шелковые, шерстяные, хлопчатобумажные, плащевые, из синтетических и смешанных волокон, для спецодежды.

В качестве эмульгатора используют: неионогенные вещества, аммониевые соли простых эфиров полиэтиленгликоля, поливиниловый спирт, содержащий 10-15% ацетильных групп. Многие эмульгаторы, оставаясь на ткани после отделки, ухудшают ее водоупорность. Поэтому предложено заменять их веществами, которые, будучи эмульгаторами силиконов, при термообработке ткани переходят в нерастворимое в воде состояние и теряют смачивающую и эмульгирующую способность.

Таковыми веществами являются, например, растворимые в воде продукты реакции эпоксидов с аминами. Благодаря наличию активного водорода у атома кремния олигоэтилгидридсилоксан легко вступает в реакцию с другими активными группами, например гидроксильными, и прочно закрепляется на разных поверхностях. При введении в звено полимерной цепи  $\text{СН}_3$ -группы получают олигомер с более высоким содержанием активного водорода, а следовательно, с большей реакционной способностью ГКЖ-94М [10].

При гидрофобной отделке целлюлозных материалов эмульсиями полиалкилгидросилоксанов или их смесей с полиалкилсилоксанами ткань пропитывают на плюсовке при 90-100%-ном отжиге, высушивают при температуре 70-110°C и термообработывают при температуре 140-170°C в течение 3-5 мин. Концентрация силикона в пропиточной ванне варьируется в пределах 2-6% в зависимости от требуемого эффекта водоотталкивания.

На показатель гидрофобности ткани большое влияние оказывает ее предварительная подготовка. Перед отделкой хлопчатобумажные ткани рекомендуются обрабатывать раствором, содержащим 0,5% борной кислоты, 0,1% уксусной кислоты и 0,1% хлористого бария при  $\text{pH} = 2-6$  или смесью щавелевой кислоты с сульфатом аммония. По имеющимся данным предварительная обработка ткани танином позволяет снизить ее влагопоглощение с 28 до 15%.

При гидрофобной отделке хлопчатобумажных тканей эмульсиями олигоалкилгидросилоксанов (препараты ГКЖ-94, ГКЖ-94М) рекомендуется в пропиточный раствор вводить катализаторы, ускоряющие реакцию образования полимерной пленки на волокне. В качестве катализаторов могут выступать органические соединения олова, свинца, циркония, а так же кремнийорганические амины.

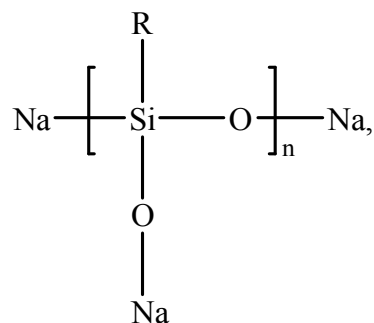
После пропитки, сушки и термической обработки при температуре 150°C в течение 5 мин ткань приобретает эффект водоотталкивания порядка 20-35 см

вод. ст. по пенетрометру. Такой широкий диапазон изменения эффекта водоотталкивания обусловлен различиями в структуре, плотности и степени подготовки исходной ткани. При обработке в аналогичных условиях вязкозных штапельных тканей эффект водоотталкивания несколько ниже (не превышает 20 см вод. ст.). Наиболее полно гидрофобизирующая способность полиалкилгидросилоксанов проявляется при отделке плотных тканей, изготовленных из смеси хлопка (33%) и полиэфира (67%). В этом случае эффект водоотталкивания достигает 35- 40 см вод. ст.

При обработке тканей растворами олигоалкилгидросилоксанов в органических растворителях типа три- и тетрачлорэтилена, а также толуола в качестве катализатора используется тетрабутоксититан в количестве 5% от массы силиконового масла. В этом случае показатели водоупорности отделанных тканей повышаются на 10-15% по сравнению с соответствующими величинами, достигаемыми при применении эмульсий. При отделке как эмульсиями олигоалкилгидросилоксанов, так и их растворами в органических растворителях на ткань должно наноситься не менее 3% силикона от массы обрабатываемой ткани. При гидрофобизации нерастворимыми в воде силиконами целлюлозные ткани не теряют прочности на разрыв. Устойчивость же их к истиранию даже несколько повышается. Показатели воздухо- и паропроницаемости остаются после отделки такими же, как и у исходной ткани. Отделка устойчива к стиркам, химической чистке и к действию погоды.

Обработку тканей эмульсиями олигоалкилгидросилоксанов можно проводить на тех же поточных линиях, которые используют при несминаемой отделке или применять для этой цели плюсовки, сушильно-ширильные машины и термические камеры, не агрегированные друг с другом. Для гидрофобной отделки тканей растворами силиконов в органических растворителях требуется специальное оборудование.

Алкилсиликонаты. Алкилсиликонаты натрия в отличие от олигосилаксанов хорошо растворимы в воде. Выпускаются в нашей стране в виде 30%-х щелочных растворов под марками ГКЖ-10 этилсиликонат натрия и ГКЖ-11 метилсиликонат натрия. Они имеют следующую формулу:



где R – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (препарат ГКЖ-10); R – CH<sub>3</sub> (препарат ГКЖ-11).

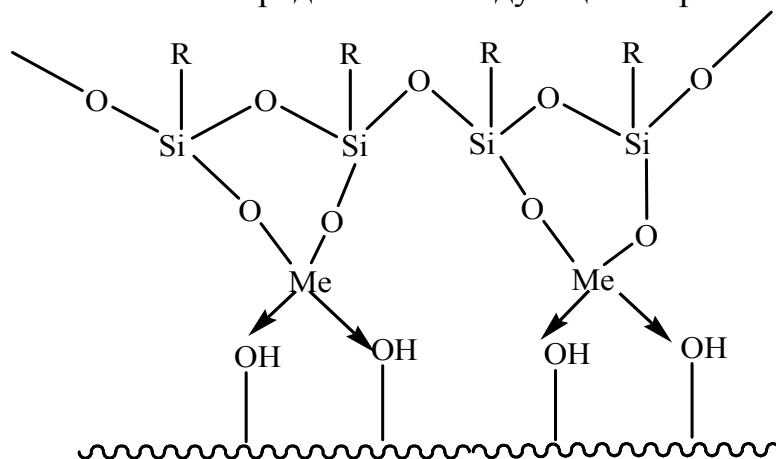
Оба препарата характеризуются невысокой степенью полимеризации и существуют в водных растворах в виде мономеров и димеров, где n= 1 или 2. В выпускной форме эти препараты представляют собой жидкости от желтого до светло-коричневого цвета с содержанием около 30% сухого остатка. Щелоч-

ность препаратов в пересчете на гидроксид натрия равна около 13%, плотность 1,17-1,24 г/см<sup>3</sup>, хорошо растворяются в воде и этиловом спирте, не смешиваются с углеводородами и при использовании не выделяют вредных паров и газов. Гидрофобизирующая способность (проба на кошель) составляет не менее 3 ч. При упаривании водных растворов алкилсиликонаты могут быть выделены в виде порошков, растворимых в воде [10].

Алкилсиликонаты используют для гидрофобной отделки хлопчатобумажных тканей, трикотажа и других материалов и изделий однованнным и двухваннным способом.

Однованный способ пропитки заключается в непосредственной пропитке материала на плюсовке, отжиме, термофиксации и промывке раствором уксусной кислоты. Алкилсиликонаты разбавляют водой до необходимой рабочей концентрации, обычно до 2-3%-ной концентрации (по сухому остатку). Уменьшение концентрации алкилсиликоната и уменьшение щелочности раствора в результате разбавления резко увеличивает скорость гидролиза и образование алкилсиликонатной кислоты. Устойчивость разбавленных растворов алкилсиликонатов резко падает. При стоянии таких гидролизированных растворов или при их выпаривании при нагревании происходит полимеризация алкилсиликоната и образование нерастворимых алкилсилоксанов [11].

Для повышения гидрофобного эффекта используют двухванный способ, основанный на образовании нерастворимых соединений алкилсиликонатов никеля или меди, прочно фиксирующихся на целлюлозных волокнистых материалах. Схематически это можно представить следующим образом:



Для этого материалы пропитывают 0,5-2,0 %-ными растворами солей металлов (никеля или меди в пересчете на катион) и затем 2,5%-ными растворами (в расчете на сухой остаток) препаратов ГКЖ-10 или ГКЖ-11, после высушивания или лежки следуют промывка и обычная сушка. Такая обработка придает хлопчатобумажным тканям водоупорность, равную 25-30 см вод. ст. При гидрофобизации материалов из вискозного волокна концентрация препарата ГКЖ-10 (ГКЖ-11) и соли никеля (или меди) в пропиточных ваннах должна быть увеличена в 2 – 3 раза. По данным института охраны труда ВЦСПС хлопчатобумажные ткани для спецодежды, отделанные препаратом ГКЖ-11 и солями никеля, приобретают кроме гидрофобности свойства кислотоустойчивости и сохраняют их после 10 и более стирок в мыльно-содовых растворах [12].

Гидрофобная отделка по двухванному способу может быть выполнена следующим образом. В начале ткань пропитывают солями металла, затем алкилсиликонатом натрия. Либо первая и вторая ванны содержат раствор азотно-кислого никеля – 50 г/л, далее следует сушка на сушильных барабанах (20 цилиндров), третья и четвертая ванны содержат раствор ГКЖ- 11– 100 г/л. Затем происходит окончательная сушка, и термообработка при температуре 150°С в течение 5 мин.

Или же первая и вторая ванны содержат раствор азотнокислого никеля – 50 г/л; третья ванна содержит раствор ГКЖ- 11 – 100 г/л; после сушки на сушильных барабанах следует повторная пропитка солями металла, поэтому четвертая ванна содержит раствор азотнокислого никеля – 50 г/л; пятая и шестая ванны содержат раствор ГКЖ- 11 – 100 г/л. После повторной пропитки ткань окончательно высушивается и термообрабатывается при температуре 150°С в течение 5 мин.

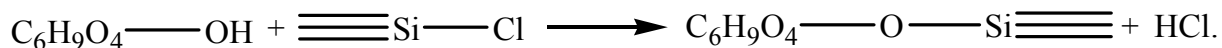
При переходе из одной ванны в другую степень отжима ткани составляет 70% [13].

Основной недостаток препарата ГКЖ- 11 и ГКЖ- 10 – высокая щелочность. При нейтрализации рабочего раствора уксусной кислотой гидрофобные свойства препаратов исчезают. С этой точки зрения большой интерес представляет препарат АМСР. Это водный раствор метилсиликоната натрия, содержащий связанный алюминий. Препарат АМСР – прозрачная опалесцирующая жидкость от светло-желтого до желтого цвета без механических примесей, его получают путем растворения металлического алюминия в растворе метилсиликоната натрия. Соотношение кремния и алюминия указаны в марке (так, в марке АМСР-3 соотношение Si : Al=3). Технический продукт содержит от 6 до 8% кремния и от 0,5 до 5,3 % алюминия. Атомное соотношение Si/Al изменяется от 2 до 10. По составу препарат является многокомпонентным. В его состав входят алюмосилоксаносиланоляты, алюминаты и полимеризованные основные соли. После растворения алюминия рН раствора можно изменять в широких пределах (от 2 до 12) .

Технология применения препарата АМСР для гидрофобной отделки хлопчатобумажных тканей несколько проще по сравнению с их пропиткой препаратами ГКЖ-10 и ГКЖ-11. В этом случае ткань обрабатывают в ванне, содержащей 60 г/л препарата АМСР, и высушивают при температуре 100°С. Для приготовления рабочего раствора необходимое количество препарата АМСР частично разбавляют водой. Затем при непрерывном перемешивании вводят 30%-ную уксусную кислоту в количестве, необходимом для установления рН ванны равным 5,5-6, после чего объем раствора доводят до рабочей концентрации [14].

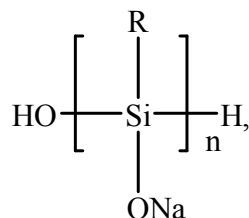
Описанные способы отделки тканей растворимыми в воде силиконовыми препаратами сообщают текстильным материалам не только эффект гидрофобности, но и повышают их изнosoустойчивость при сохранении прочностных показателей и воздухопроницаемости на исходном уровне, что очень важно для спецодежды и некоторых других изделий бытового и технического назначения.

Первыми кремнийорганическими гидрофобизаторами были метилхлорсиланы  $-(CH_3)_nSiCl_{4-n}$ , которые, химически взаимодействуя с целлюлозным волокном, придавали ткани устойчивый гидрофобный эффект:



Эти соединения негативно действуют на целлюлозу из-за выделяющегося хлористого водорода. Также происходит коррозия оборудования. Были предприняты попытки заменить алкилхлорсиланы более безвредными веществами. Основными из них являлись орстаноаминосиланы  $-R_nSi(NR'_2)_{4-n}$ ; орстаноалкоксисиланы  $-R_nSi(RO)_{4-n}$ ; орстанокарбоксисиланы  $-R_nSi(RCOO)_{4-n}$ . Однако по сравнению с хлорсиланами указанные соединения более дорогостоящие и менее эффективны. Для гидрофобизации можно применять также ацетоксисиланы типа  $R_nSi(OCOCH_3)_{4-n}$  или  $R_n(OCOR)(OCOR')_{3-n}$ . Ацетоксисиланы легко взаимодействуют с гидроксисиланами целлюлозы. В результате гидролиза образуются реакционноспособные силинольные группы и выделяется слабая кислота, которая не разрушает целлюлозу. Это делает их удобными для гидрофобизации тканей, бумаги и кожи. Ацетоксисиланы в качестве гидрофобизаторов применяют в растворах органических растворителей (толуол, дихлорэтан, четыреххлористый углерод и т.д.). Технология обработки гидрофобизирующим составом довольно проста: пропитанную ткань сушат на воздухе и подвергают термообработке при температуре 130–140°C в течение 5 мин.

К мономерным гидрофобизирующим кремнийорганическим соединениям также относятся водорастворимые соли алкилсиланов – алкилсиликонаты натрия:

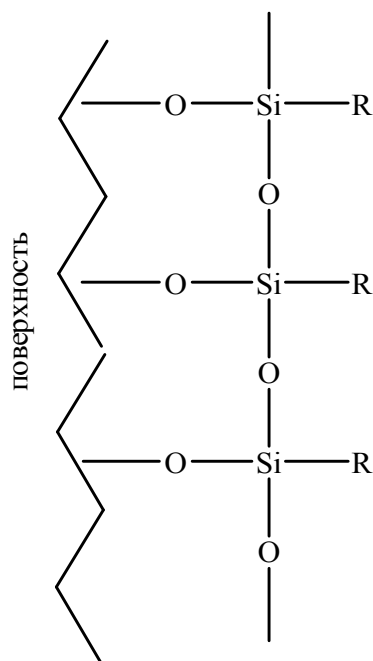


где: R – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (препарат ГКЖ-10); R – CH<sub>3</sub> (препарат ГКЖ-11); n=1÷2.

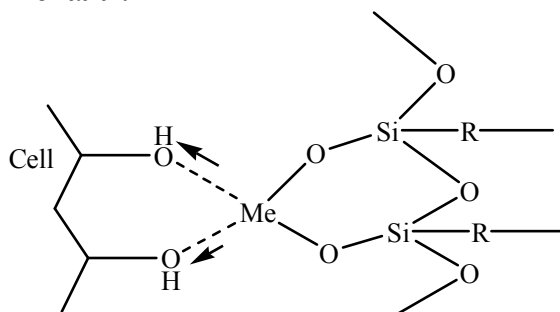
Алкилсиликонаты натрия дешевы, доступны, хорошо растворяются в воде, не токсичны, pH водных растворов 12-13. На поверхности обрабатываемого материала под действием углекислоты воздуха алкилсиликонаты ралагаются:



Алкилсилантриолы (n=1) и полиалкилсилоксанола (n>2), образующиеся в результате химической реакции, образуют на поверхности материала нерастворимую водоотталкивающую пленку состава (RSiO<sub>1,5</sub>)<sub>n</sub>. В этой пленке атомы кремния химически связаны через атомы кислорода не только между собой, но и с поверхностью материала:



Щелочноземельные металлы (Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Cu и др.) образуют алкилсиликонаты соответствующих металлов, не растворимые в воде. Используя это свойство силиконатов и комплексообразующие свойства ряда металлов (Ni, Cu), разработаны способы гидрофобизации волокнистых материалов алкилсиликонатами с солями никеля или меди. Наиболее устойчивый эффект достигается при использовании двухстадийной технологии. На первой стадии происходит обработка солями Cu или Ni (40 – 50 г/л); температура сушки 70°C. На второй стадии – обработка препаратом ГКЖ-10 или ГКЖ-11 (100 г/л); температура сушки 100°C. Далее промывка, нейтрализация уксусной кислотой (5 г/л) и снова промывка. В результате образуются два типа связей: координационные – между металлом и гидроксильными группами целлюлозы и химические – кремний – кислород – металл:



Механизм взаимодействия алкилсиликонатов с триацетатным, полиэфирным, полиамидным волокнами отличается от рассмотренного выше для целлюлозы, и поэтому соли никеля или меди почти не оказывают влияния на процесс фиксации препарата на материалах из этих волокон. Устойчивые гидрофобные свойства связаны в основном с процессами полимеризации и физической адсорбции силиконатов на поверхности ткани из химических волокон. Важным свойством алкилсиликонатов является способность придавать тканям стойкие комбинированные свойства, например, водоупорные и противогнилотные. Так, при обработке льняных брезентовых тканей жидкостями ГКЖ-10 и ГКЖ-11 наряду с гидрофобностью, стабильной во времени, ткани приобретают

и стойкие противогнилостные свойства. При этом сохраняются все физико-механические свойства ткани.

Применение алкилсиликонатов затруднено из-за высокой щелочности их водных растворов ( $\text{pH} = 12 - 13$ ). Нейтрализация рабочих растворов уксусной кислотой резко снижает эффект гидрофобности. Одним из методов нейтрализации раствора метилсиликоната натрия основан на обработке его металлическим алюминием с образованием алюмометилсиликоната натрия (препарат АМСР).

Алюминий в разбавленных растворах метилсиликоната натрия растворяется в очень больших количествах, однако при соотношении  $\text{Si}/\text{Al}$  меньше 0,6 такие растворы мало стабильны.

Наибольшую стабильность в широком интервале  $\text{pH}$  (от 2 до 13) имеет препарат, в котором отношение  $\text{Si}/\text{Al}$  равно 3. Характер связи алюминия с метилсиликонатом натрия различается и зависит от  $\text{pH}$  среды. При  $\text{pH}$  от 5 – 13 метилсиликонат натрия с алюминием образует координационное соединение с внутримолекулярными водородными связями, катионом во внешней сфере является натрий. Начиная с  $\text{pH}=5$  и ниже, химическая связь между алюминием и силиконатом постепенно ослабевает. При различных значениях  $\text{pH}$  координационное число  $n$  алюминия различно, при  $\text{pH}$  11 – 12 оно равно 6, а при  $\text{pH}$  8 – 9 равно 4.

Препарат АМСР, выпускаемый промышленностью, представляет собой сложную многокомпонентную систему, содержащую алюмометилсиликонат натрия, ионы алюмината, гидратированные ионы алюминия и т. д.

Гидрофобная отделка препаратом АМСР проста: ткань пропитывается на двух-, трехкратной плюсовке концентрации препарата 60 г/л, затем высушивается при температуре 100 °С.

Кроме водоупорных свойств, ткани, пропитанные препаратом АМСР, обладают также противогнилостными и грязеотталкивающими свойствами. Качество гидрофобной отделки зависит не только от условий гидрофобизации, но и от химической природы волокна.

*Кремнийорганические жидкости, нерастворимые в воде.* Применяются в текстильной промышленности чаще всего в виде эмульсий. Использование водных эмульсий на основе силоксанов безопасна и имеет ряд других преимуществ.

Эмульсии по концентрации дисперсной фазы подразделяются на разбавленные (до 0,1%), концентрированные (до 74%) и высококонцентрированные (более 74%). Наибольший практический интерес представляют высококонцентрированные эмульсии, так как они более устойчивые и легко разбавляемые до нужной концентрации. В качестве эмульгаторов используют водные растворы желатина, сульфанола ОП-10, казеината аммония и сольвара (поливиниловые спирты, содержащие 4–15% остаточных ацетатных групп в молекуле). Наиболее универсальным эмульгатором является сольвар. Из-за того, что макромолекулы кремнийорганических полимеров обладают большой гибкостью и малыми силами межмолекулярного взаимодействия, органосилоксаны легко могут образовывать эмульсии. В связи с этим такие молекулы образуют глобулярные структуры, которые легко эмульгируются. Эмульгаторы, концентрируясь на поверхности раздела фаз, снижают поверхностное натяжение и образуют проч-



ные адсорбционные слои, хорошо защищающие капли эмульсии от конденсации.

В современной практике существуют различные аппараты для приготовления эмульсий дисперсионным методом: лопастные мешалки, гомогенизаторы разных конструкций, ультразвуковые установки и др. В производственных условиях высококонцентрированные и разбавленные эмульсии получают в лопастных мешалках, вращающихся со скоростью от 0,1 до 3–10 тыс. об/мин. Отечественная промышленность выпускает 50–70%-ные водные эмульсии кремнийорганических соединений, представляющие собой белую массу сметанообразной консистенции. Такие эмульсии перед использованием легко разбавляются водой до 3–5% -ной концентрации.

На стабильность эмульсий и сроки их хранения влияют много факторов: тип кремнийорганической жидкости и тип эмульгатора, концентрации эмульсии и условий хранения. Под влиянием этих факторов может происходить коалесценция капелек, т. е. слияние отдельных капель эмульсии, или коагуляция эмульсии, т. е. слипание капелек. Последнее возможно и без разрушения эмульсии: капли эмульсии остаются разделенными прослойками дисперсионной среды (раствором эмульгатора) и существуют отдельно. Коалесценция же вследствие нарушения прочности адсорбционных защитных слоев стабилизатора в результате укрупнения капель приводит к изменению дисперсности эмульсии в целом; она необратимо разрушает эмульсию. Такое разрушение эмульсии происходит при низких температурах, при которых вначале замерзает свободная вода и затем гидратационная оболочка защитных слоев. Устойчивость системы изменяется и от того, что уменьшаются тепловое движение и взаимное отталкивание частиц.

Морозостойкими считают эмульсии, способные после многократного замерзания и последующего оттаивания возвращаться в первоначальное состояние без коагуляции с сохранением исходной вязкости. Хранение эмульсий при низких температурах не меняет их гидрофобизирующих свойств. Однако замечено, что при замерзании и последующем размораживании иногда эмульсии расслаиваются, что может привести к снижению качества обрабатываемых материалов за счет появления масляных пятен на тканях. Целесообразно хранить и транспортировать водные эмульсии кремнийорганических продуктов при температурах выше 0°C.

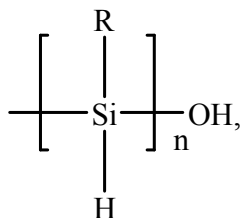
Различают эмульсии катионоактивные, анионоактивные и неионогенные. Катионоактивные эмульсии имеют ряд преимуществ: они хорошо впитываются тканями и применяются для пропитки методом, так называемого выбирания с истощением пропиточной ванны.

При использовании для гидрофобизации кремнийорганических эмульсий следует учитывать, что они сравнительно легко проникают в ткань и эмульгатор (до его удаления во время стирки) нередко придает пленке некоторую гигроскопичность.

Для водоупорной отделки целесообразно применять ткани с плотным переплетением, обладающие гладкой поверхностью. В этом случае количество

пропитывающего состава расходуется меньше и концентрация его может быть изменена.

Наиболее широкое распространение в качестве гидрофобизаторов в текстильной промышленности нашли олигоалкилгидросилоксаны, в частности олигоэтилгидросилоксан:



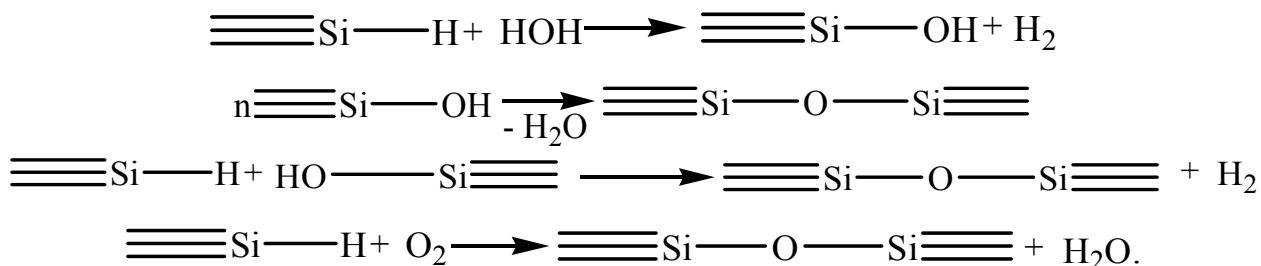
где  $n=10\div 12$ ,  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$  препарат 136-41 (ГКЖ-94);  $\text{R}=\text{CH}_3$  препарат ГКЖ-94М;  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$  препарат ГКЖ-94Ф.

Олигоэтилгидросилоксан представляет собой полидисперсный продукт, состоящий из смеси олигомеров с молекулярной массой от 300 до 5000. Низкокипящие фракции олигоэтилгидросилоксана являются смесью тетра-, пента- и гексаэтилгидросилоксанов и составляют 20 – 30 % общей массы препарата.

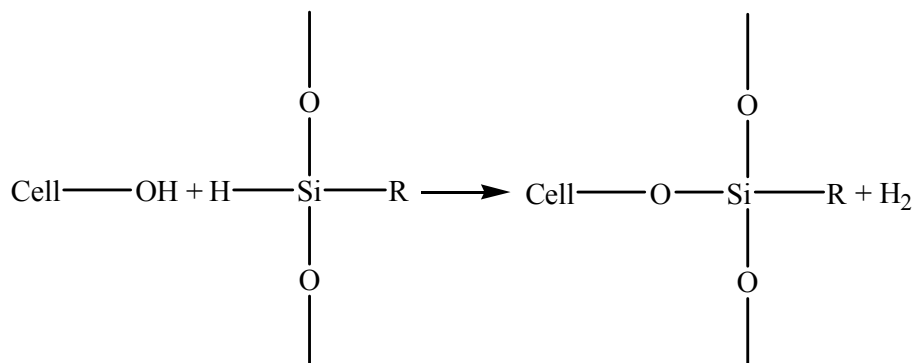
Молекулярная масса олигосилоксанов сильно влияет на гидрофобные свойства. Например, олигосилоксаны с молекулярной массой 300 – 400 практически не обладают гидрофобизирующими свойствами, а с молекулярной массой 2000–3000 придают наибольшую гидрофобность. Это возможно объяснить, исходя из сорбционного механизма фиксации силоксана на волокне. На волокне образуются водородные связи с кислородом силоксановой группы за счет адсорбции силоксана. На это влияют силы межмолекулярного притяжения между полярными группами поверхности волокна и диполем  $=\text{Si}=\text{O}$  связи.

Кроме того, при сорбции гидридсилоксана большую роль играют конформационные превращения цепей полимеров, причем с увеличением молекулярной массы полимера число возможных конформационных превращений возрастает. Кремнийорганические полимеры имеют спиралеобразную структуру молекул. Слабое взаимодействие между цепями молекул обеспечивает их большую гибкость. Конформационные превращения таких силоксанов приводят к увеличению адгезии их к материалу.

Кроме сорбционного механизма фиксации силоксана на волокне возможен физический механизм закрепления, обусловленный низким поверхностным натяжением силиконов, вследствие этого легкой смачиваемостью волокон и обволакиванием их с образованием поперечно сшитой полимерной пленки силикона:



При гидрофобной отделке тканей из целлюлозных волокон высокая устойчивость кремнийорганических пропиток обусловлена химическим взаимодействием реакционноспособных групп силоксана (активного водорода) с гидроксильными группами целлюлозы с образованием химической связи по следующей схеме:

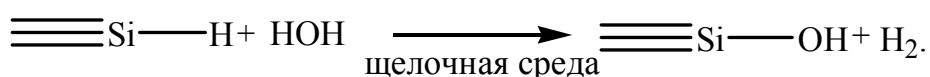


Гидрофобная пленка образуется во времени. Причем, полиметил-, полиэтилгидросилоксан проявляет свои гидрофобизирующие свойства через 10 – 12 дней, полифенилгидросилоксан – через 50 – 60 дней.

Чтобы получить устойчивый водоотталкивающий эффект необходима термообработка. Ее проводят при температуре 120 – 150 °С в течение 4 – 5 мин. В процессе термообработки удаляется вода, изменяется форма молекул полимера из спиральной в линейную, при которой полимер обеспечивает наибольший гидрофобный эффект.

Олигоалкилгидросилоксаны придают текстильным материалам высокий и устойчивый к стиркам гидрофобный эффект. Однако при мыльно-содовых обработках наблюдается спад гидрофобных свойств, которые восстанавливаются только после последующей термообработки при 150 °С

Вероятно, при мыльно-содовых обработках появляются силанольные группы по реакции:



Из-за этого происходит ухудшение гидрофобных свойств. Если после мыльно-содовой обработки провести термообработку, то наряду с конденсацией силанольных групп идут процессы полимеризации олигомеров и гидрофобные свойства ткани восстанавливаются:

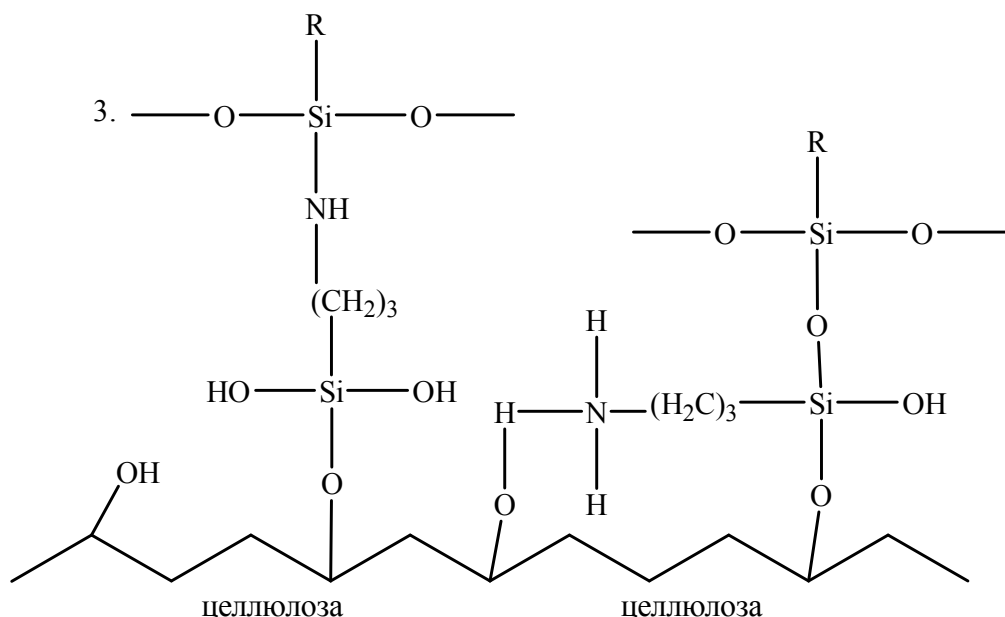
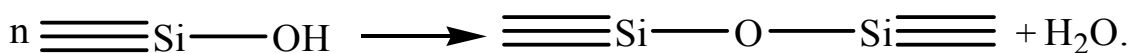
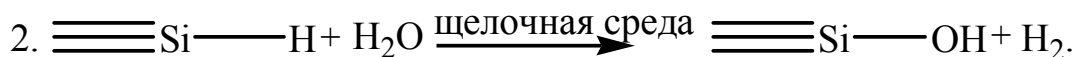


Устойчивый гидрофобный эффект возможно получить путем введения в пропиточную ванну различных добавок: солей цинка, свинца, олова, циркония, титана и др.

Однако наилучший эффект получается при введении в пропиточную ванну, содержащую олигоэтилгидросилоксан, кремнийорганических аминов, в частности, препарата АГМ9-γ-аминопропилтриэтоксисилана  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  (рН 10,5-11).

При гидрофобизации тканей из целлюлозных волокон на поверхности адсорбируются продукты взаимодействия  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана с олигоэтилгидросилоксаном, которые образуют вокруг волокна плотную пленку, прочно связанную с целлюлозой. Возможно образование химической связи между целлюлозой и олигоэтилгидросилоксаном через аminosилан.

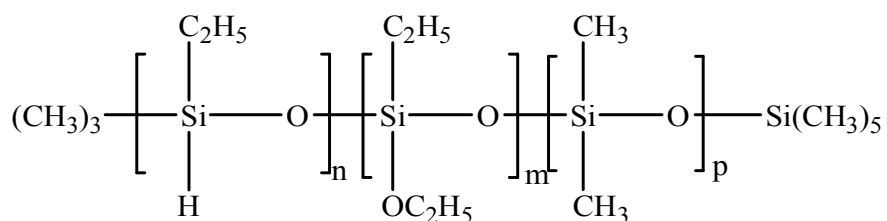
Протекают следующие реакции:



Олигосилоксаны в воде не растворяются и обычно применяются в виде 50%-ных водных эмульсий. В качестве эмульгатора используется 4%-ный раствор сольвара (поливиниловый спирт, содержащий 10 – 15% ацетильных групп). Технология гидрофобной отделки: пропитка аппретом, содержащим 50%-ную эмульсию ГКЖ-94 концентрацией 60 г/л, препарат АГМ-9 концентрацией 1,5 г/л. Далее материал отжимают, степень отжима 80 – 90 %; сушат и термообработывают при температуре 120 – 150°C. Полученный гидрофобный эффект устойчив к стиркам и химчистке без усилителя.

Огромное значение при применении гидросилоксанов имеет наличие активного водорода в препарате. Например, олигоэтилгидросилоксан только при содержании активного водорода 0,7 – 0,9% обладает хорошими гидрофобизирующими свойствами. Снижение содержания активного водорода до 0,6 % приводит к резкому снижению гидрофобных показателей аппретированной ткани.

Улучшить гидрофобизирующие свойства препарата при низком содержании активного водорода можно путем введения других активных групп, чаще всего алкоксигрупп. В частности, хорошими гидрофобизирующими свойствами обладает препарат ПЭНТЭМ-олигометил(этил)этоксигидридсилоксан (ЭГЭ-2)



с содержанием 0,6% активного водорода и 20 % этокси-групп.

В работе [6] определялись гидрофобные свойства тканей, аппретированных препаратом ЭГЭ-2 по водоупорности в мм вод. ст.; кислотопроницаемость по отношению к действию 20% и 50%-ной серной кислоты и устойчивость этих показателей к стиркам, а также потребительские свойства: несминаемость – по суммарному углу раскрытия складки (СУР) и в процентах к необработанной ткани, усадка – по основе и утку, а также физико-механические показатели. Исследования проводили на целлюлозных и шерстяных тканях, а также на тканях из смеси хлопка и шерсти с полиэфирным волокном: хлопчатобумажная ткань; хлопко-полиэфирная ткань, «Ярославна» (67% ПЭ, 33% хлопок); вискозно-полиэфирная ткань, арт. С-67 (67% ПЭ, 33% вискозное волокно); чисто-шерстяная ткань «Горнячка»; полушерстяная ткань арт. 23198 (60% ПЭ, 40% шерсть).

Исследуемые свойства сравнивались со свойствами вышеуказанных тканей, обработанных широко известным кремнийорганическим препаратом Ж-136-41 (ГКЖ 94–олигоэтилгидридсилоксан), содержание активного водорода в котором составляет 0,9–1%.

Ткани пропитывали 50%-ной эмульсией концентрацией 20–100 г/л. В качестве катализатора использовали препарат АГМ-9 (γ-аминопропилтриэтоксисилан). После пропитки следовали сушка и термообработка в лабораторном шкафу при температуре 150°C в течение 5 мин.

Анализ водо-, кислотоотталкивающих свойств силиконированных тканей показал, что для препарата ЭГЭ-2 оптимальной является концентрация 30 г/л, в то время как для препарата Ж-136-41 – 60 г/л. Концентрация препарата АГМ-9 в обоих случаях составляет 0,5% от массы силоксана.

Дальнейшие исследования осуществляли с выбранными концентрациями. Для всех тканей показатели по водоупорности, кислотопроницаемости, несминаемости и т.д. для препарата ЭГЭ-2 были несколько выше, чем для препарата Ж-136-41. Полученный гидрофобный эффект максимален для данного артикула ткани и во многом зависит не только от волокнистого состава, но и от структуры ткани.

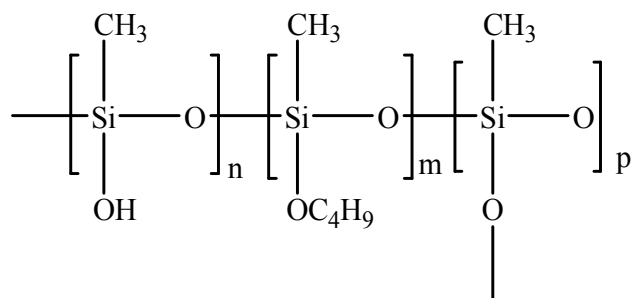
В ходе эксперимента было выявлено, что наряду с приданием специальных свойств ткань приобретает комплекс ценных потребительских свойств: малосминаемость, малоусадочность; увеличивается устойчивость к истиранию, исчезает пиллингуемость тканей, содержащих полиэфирное волокно. Кроме того, ткань приобретает наполненность, мягкое туше.

Следует отметить, что ткань, обработанная препаратом ЭГЭ-2, сохраняет свои гигиенические свойства: гигроскопичность и воздухопроницаемость в результате отделки практически не изменяются.

Сравнивая показатели силиконированных тканей, можно сделать вывод, что ткани, отделанные препаратом ЭГЭ-2, по своим свойствам не уступают тканям, обработанным препаратом Ж-136-41, а по ряду показателей и превосходят их.

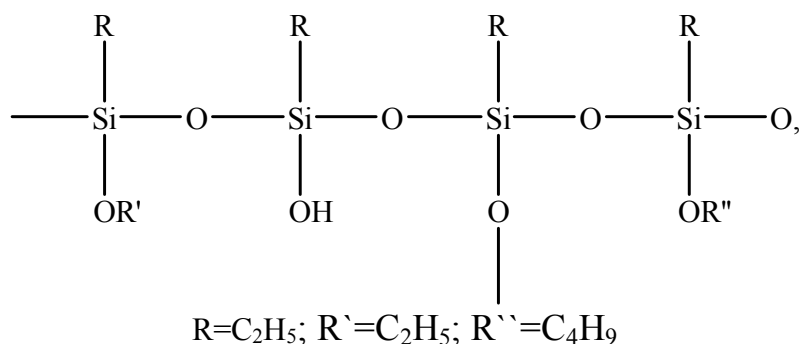
Высокими гидрофобизирующими показателями обладают полиорганосилоксаны – кремнийорганические смолы Ф-9 и МБ-1:

смола Ф-9



$p > m > n$ ;

смола МБ-1



с содержанием 23 – 28% Si; 10 – 21 %  $\text{OC}_4\text{H}_9$ ; 2 – 4,8 % OH.

Помимо гидрофобизирующих свойств кремнийорганические смолы обладают высокой клеящей способностью. Возможно их применение для проклеивания трикотажной новы искусственного меха, для пропитки капроновых сетематериалов (прочность закрепления узла увеличивается в 4 раза).

Авторами [13] исследованы гидрофобизирующие свойства новых кремнийорганических соединений: олиго(этоксидодецилокси)силоксана и олиго(этоксидодецилокси)силоксана, полученных на основе олиго(этоксидодецилокси)силоксана и высших жирных спиртов. Было выявлено, что после обработки олиго(этоксидодецилокси)силоксаном на тканях удается получить более высокий гидрофобный эффект, чем после обработки олиго(этоксидодецилокси)силоксаном при равных условиях. Синтез проводили методом полимераналогичного превращения, без изменения степени поликонденсации. Поскольку препараты нерастворимы в воде, на их основе были приготовлены водоразбавляемые 50%-ные эмульсии. Эмульгирование проходило с использованием 4%-ного водного раствора поливинилового спирта. Дисперсионный анализ показал, что полученные эмульсии обладают высокой устойчивостью во времени (более 30 суток). Было установлено, что на гидрофобизирующие свойства исследуемых

препаратов определенное влияние оказывает длина радикала заместителя. Обработка олиго(этокс)силоксанами придает целлюлозной и целлюлозно-полиэфирной тканям высокий и устойчивый к многократным мокрым обработкам гидрофобный эффект.

Согласно этой модели атомы азота в аминогруппах, имеющие положительный заряд, притягиваются за счет электростатического притяжения к отрицательно заряженному хлопковому волокну. В то же время атомы азота отталкиваются от одноименных зарядов соседних цепей. Эти взаимодействия заставляют силиконовую цепочку ориентироваться вдоль поверхности волокна, образуя молекулярный слой молекул силикона, фиксированных на волокне за счет аминогрупп.

Боковые сегменты, не входящие в состав основной силиконовой цепочки, образуют кольца и циклы. Все эти циклы располагаются далеко от поверхности волокна и несут на себе обычные свойства силиконов (рис. 1.6).

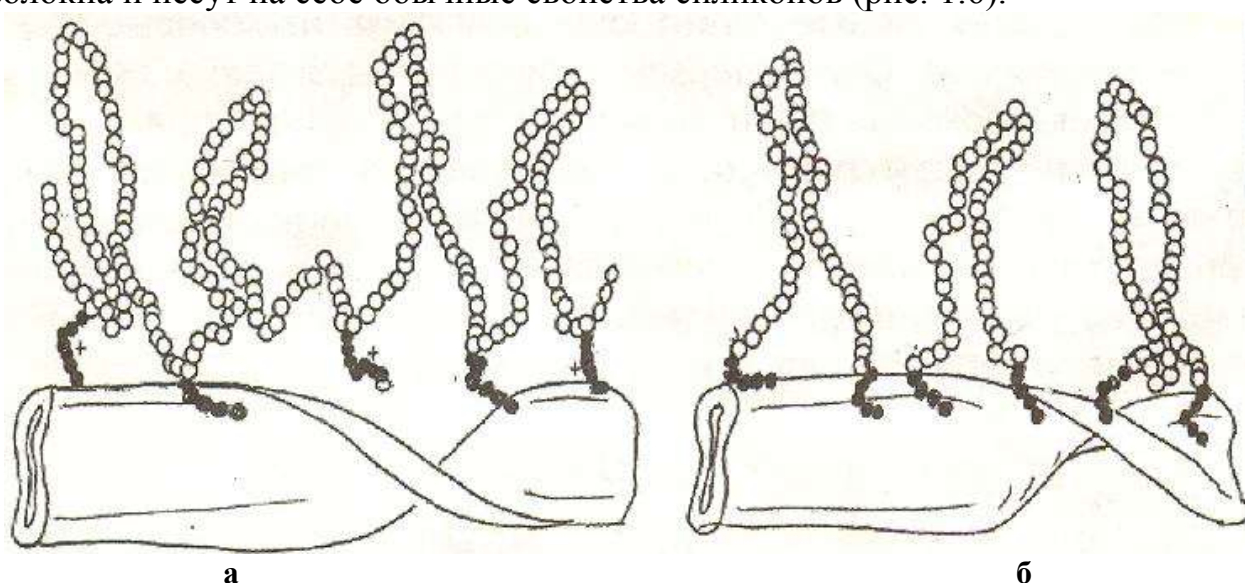


Рис. 1.6. Силиконовый полимер с аминofункциональными группами

На рис. 1.6, а они более подвижны и гибки и при относительном движении волокон не повреждаются. Этот тип связи дает превосходный гриф обработанным хлопковым тканям. На рис. 1.6, б сегменты силиконовой цепочки обладают гидрофобностью за счет присутствия в цепочке полисилоксана метиловых групп. К тому же некоторые силиконовые циклы имеют низкую поверхностную энергию (поверхностное натяжение) и, следовательно, другое расположение: силиконовые циклы отстоят от поверхности волокна и защищают внутреннюю поверхность от воды.

Традиционные силиконовые мягчители придают поверхности хлопкового волокна гидрофобность, что нежелательно.

Группы, закрепляющие полисилоксаны на волокне, гарантируют ориентацию силиконовых циклов, которые в результате образуют мягкий гриф.

В разработанных препаратах содержится большое число функциональных групп, взаимодействующих с волокном. В результате силиконовые цепочки становятся более короткими. Поэтому короткие силиконовые цепочки менее гибкие, их количество очень большое, а аминогруппы делают гриф менее мяг-

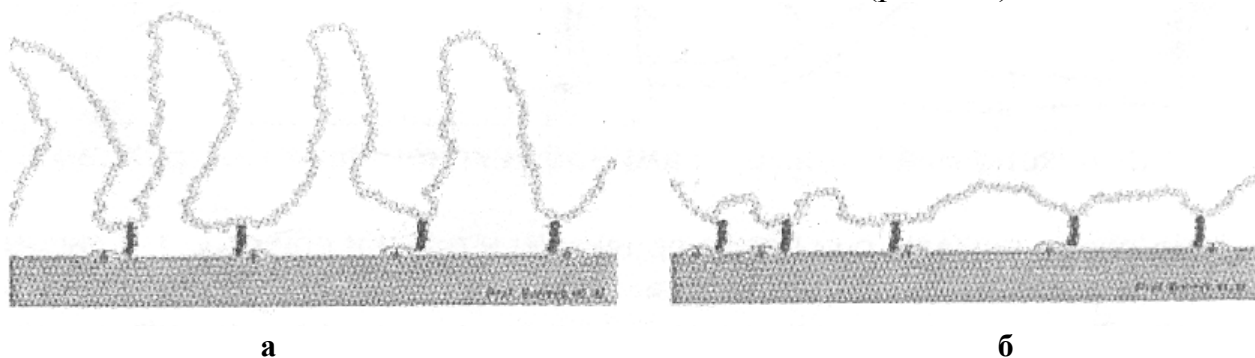
ким, но эластичным. Можно сказать, что большее число аминогрупп придают силикону гидрофильность и способность к легкому эмульгированию. В то же время полисилоксан становится гидрофобным при низком содержании аминогрупп, что имеет место на поверхности волокна.

Таким образом, использование силиконового продукта, несущего в своей структуре большое количество гидрофильных групп, позволяет сохранить высокую гидрофильность текстильного материала.

Силиконам можно придать большую гидрофильность, если в молекулу ввести нейтральные гидрофильные группы. Важными соединениями в этой категории силиконовых мягчителей являются гликолевые соединения аминосилоксанов. Они содержат аминогруппы боковых цепей, которые также имеют боковые группы в виде цепочек полигликоля.

Химически – это сополимеры с боковыми цепочками полигликоля, привитые на основе силикона. Чем больше содержание гликолевых групп, тем больше гидрофильность. Гликолевые соединения аминосилоксанов дают очень хорошую гидрофильность на поверхности ткани. Обычные силиконовые мягчители не дают такой приятный гриф.

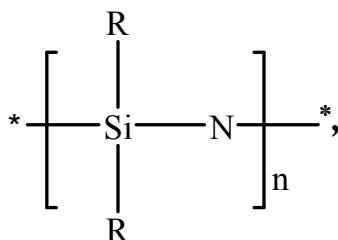
Модель Ветеска можно также использовать для описания взаимодействия гликолевых соединений аминосилоксанов с волокном (рис. 1.7).



**Рис. 1.7. Схематическое расположение на поверхности волокон аминосилоксанов с небольшим (а) и с большим (б) содержанием аминогрупп**

Присутствие полигликоля в боковых цепочках приводит к появлению каналов, по которым может распространяться вода, двигаясь по направлению к поверхностному слою волокна.

К кремнийорганическим гидрофобизаторам также относят полиорганосиланы:



где  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$  или  $\text{CH}_3$ .

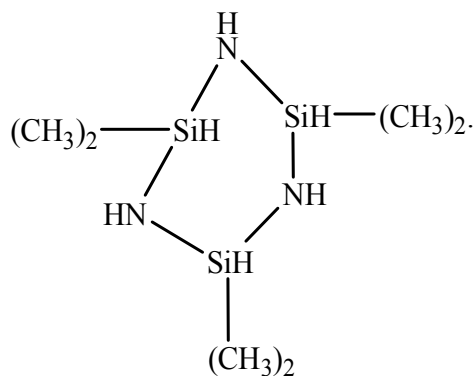


Для гидрофобной отделки используют олигоалкилгидросилазаны: препарат ГКЖ-8 – 65%-ный раствор олигоэтилгидросилазана в бензине, препарат ГКЖ-16 – 20%-ный раствор олигометилгидросилазана в уайт-спирите.

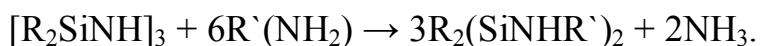
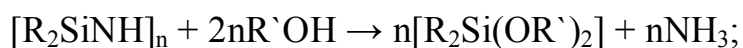
При хранении без растворителя эти препараты легко гидролизуются и желеуют. Силазаны используют в виде 1–5% -ных растворов в органических растворителях. Ткани обрабатывают обычно при комнатной температуре. Специальной термообработки не требуется. Ткани, пропитанные полиалкилсилазанами, сохраняют механические свойства, воздухопроницаемость, имеют приятный внешний вид и приобретают высокую водоотталкивающую способность. Так, водоупорность бязи, обработанной полиалкилсилазанами, составляет 2,94 кПа (320 мм вод. ст.) и практически не меняется после кипячения в воде в течение 12 ч. Для обработки хлопчатобумажных тканей применяют эмульсию ГКЖ-16. В результате обработки тканей 3%-ной водной эмульсией при температуре 20°C и последующей термообработки при температуре 135 °C в течение 5 мин получают высокий гидрофобный эффект и повышение механической прочности на 10–15%.

Большое содержание органических растворителей в препаратах ГКЖ-8 и ГКЖ-16 затрудняет широкое применение этих силазанов в текстильной промышленности.

Известно, что с увеличением органического радикала и усложнением структуры полиалкилсилазанов скорость гидролиза уменьшается [14]. В связи с этим разработаны способы получения более устойчивых соединений – полиметисилазанов с циклической структурой, например препарат А-192



Циклосилазаны являются реакционноспособными соединениями, они могут подвергаться перегруппировке с сужением или расширением цикла, легко взаимодействуют со спиртами и первичными аминами с полным разрывом связи кремний – азот и образованием диалкоксисиланов:



Эти реакции могут лежать в основе химического взаимодействия силазанов с волокном.

Разработан способ получения полиалкилсилазанов на основе высших алкилхлорсиланов путем аммонолиза соответствующих мономеров и дальнейшей

внутримолекулярной конденсацией. Получены полиизогексилсилазан, полиизононилсилазан, полиизобутилсилазан.

Особый интерес представляет препарат ПИНЗ– полиизононилсилсесквизан  $[i-C_9H_{19}Si(NH_{1,5})]_{10-12}$ . Полиизоалкилсилсесквизаны стабильны при хранении без растворителя. Гидрофобизирующие свойства жидкостей не зависят от их строения. Однако, чем больше радикал, тем более высокими гидрофобизирующими показателями обладает силазан. В работе [15] исследованы гидрофобизирующие свойства полиизононилсилазана (ПИНЗ) и полиизононилсилоксана (ПИНС) с сесквиструктурой. Установлено, что препарат ПИНЗ придает текстильным материалам более высокий и устойчивый гидрофобный эффект, чем препарат ПИНС. Это, вероятно, обусловлено тем, что органосилазаны легко гидролизуются непосредственно на ткани, при этом образуются активные силанолы, способные быстро образовывать полимерную пленку, обладающую повышенной адгезией к текстильным материалам.

Наличие свободных концевых аминогрупп позволяет проводить синтез новых олигомеров, обладающих специфическими свойствами. Так, прививка гидрофильной цепи к гидрофобному полимерному остову, возможно, позволит получить самоэмульгирующийся поверхностноактивный полимер.

Учитывая, что наиболее низкими значениями поверхностной энергии обладают соединения тетрафторэтилена, такие вещества являются эффективными гидро- и олеофобными соединениями.

Целесообразность использования того или иного типа гидро-, олеофобизатора в значительной мере зависит от назначения обрабатываемого текстильного материала. Как известно, области применения гидрофобных и гидроолеофобных материалов широки и разнообразны – это палаточные, чехольные, плащевые ткани, ткани для обуви, спортивных изделий и т.д. Наиболее массовое применение материалы с водо-, маслоотталкивающими свойствами находят при изготовлении профессиональной и специальной защитной одежды для работников угольной, нефтяной, химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической и других отраслей промышленности.

### **1.5. Методы модифицирования поверхности волокнистых материалов**

Для придания волокнистым материалам масло-, водо-, грязеотталкивающих и антимикробных свойств используются разнообразные низко- и высокомолекулярные соединения, в том числе парафины, кремнийорганические препараты (алкилсилоксаны), производные ароматических эфиров фторалкилмонокарбоновых кислот, фторзамещенные эфиры фосфорной кислоты, комплексы полностью фторированных кислот с ионами хрома, циркония, алюминия и железа [16]. Наиболее эффективными гидрофобизаторами являются фторсоединения, так как поверхностная энергия их минимальна и составляет до 68 мН/м.

Использование для обработки текстильных материалов большинства указанных типов низкомолекулярных фторсодержащих соединений дает возможность придавать материалам достаточно устойчивый при многократных водно-

щелочных обработках уровень масло-, водоотталкивающих свойств. По-видимому, это объясняется распределением фторсодержащего соединения по всему объему волокна, вследствие чего не обеспечивается необходимая плотность и концентрация реагентов на поверхности волокна.

Основным химическим принципом модификации текстильных материалов с целью придания им гидрофобных свойств является замещение на поверхности волокна гидрофильных групп на гидрофобные заместители.

Гидрофобизация целлюлозных материалов, содержащих большое количество гидрофильных ОН-групп, может быть осуществлена их блокированием в результате химических превращений. Так, в работе [17] показана возможность достижения высокого уровня водоотталкивающих свойств хлопкового материала, полученных различными методами: путем ацетилирования и алкилирования; мерсеризации и алкилирования; мерсеризации, аллирования, бромирования и аминоалкилирования, что позволило изменять количество С – атомов в алкильном радикале. Водоотталкивающие свойства оценивались по величине контактного угла путем измерения высоты (h) и диаметра (d) капли

$$\operatorname{tg}\left(\frac{\theta}{2}\right)=2 \frac{h}{d}$$

и сравнения его со свойствами, полученными спрей-тестом (табл. 1.2).

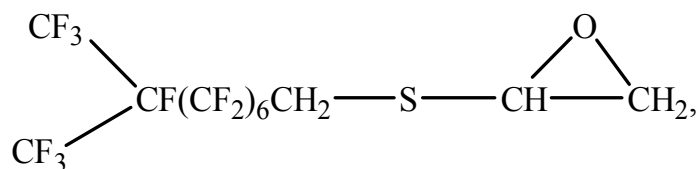
Таблица 1.2

Влияние длины алкильных групп на краевой угол смачивания по воде ( $\theta^\circ$ ) и водоотталкивающие свойства ( $B_o$ )

| Количество С – атомов в алкильном радикале | $\theta^\circ$ , град. | $B_o$ , усл. ед. |
|--|------------------------|------------------|
| 0  | 0                      | 0                |
| 3  | 118-123                | 0                |
| 6  | 118-123                | 0                |
| 12   | 118-130                | 70               |
| 18   | 120-144                | 80               |

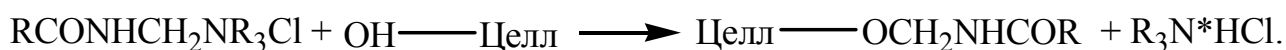
Несмотря на то, что контактные углы всех образцов превышали  $90^\circ$ , хлопковые материалы с алкильными заместителями, содержащими меньше шести атомов углерода, не проявляли водоотталкивающих свойств. Сравнительно высокий уровень этих свойств достигается в случае алкильных заместителей, содержащих не менее двенадцати атомов углерода.

Прочные химические связи могут возникать и при взаимодействии фторорганических соединений с функциональными группами макромолекул текстильных материалов, что обеспечивает более высокую устойчивость олео-, гидрофобных свойств модифицированных текстильных материалов при мыльно-щелочных обработках. К таким соединениям относятся фторсодержащие амиды карбоновых кислот, фторалкилсодержащие эпоксисоединения



перфторалкилпроизводные замещенных триазинов, а также фторсодержащие четвертичные аммониевые соли. При обработке текстильных материалов этими типами соединений достигается резкое снижение поверхностной энергии модифицированных волокон и тканей (до 8-15 мН/м).

Фторсодержащие четвертичные аммониевые соли, как правило, растворимы в воде. При их использовании для модифицирования целлюлозных материалов взаимодействие с ОН-группами целлюлозы происходит в процессе термообработки при температуре 120-150°C и описывается схемой



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

Фторсодержащие полимеры, занимающие в ряду модификаторов особое место, вследствие своей хемотройкости и антиадгезионных свойств широко применяются в различных отраслях промышленности – при изготовлении электротехнических и механических изделий в качестве защитных антикоррозионных покрытий реакторов, гальванических ванн, форм для литья смол и изготовления изделий из каучука и пластиков, а также как антиадгезивы для ленточных транспортеров и других аналогичных устройств, в химической и текстильной промышленности [18].

Фторсодержащие полимеры относятся к числу соединений, нанесение которых на поверхность текстильного материала приводит к образованию новой трудно смачиваемой поверхности вследствие образования на ней слоя, перпендикулярного к поверхности ориентированных  $\text{CF}_3$ -групп.

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

Большинство фторуглеродных модифицирующих препаратов состоит из основной цепи, способной образовывать на волокне водонерастворимое соединение, в которой имеются фторсодержащие заместители, от химического строения которых зависит водо-, маслоотталкивающая способность полимера. Основная цепь чаще всего является полимером линейного строения на основе акриловых мономеров [19].

Основная полимерная цепь слабо влияет на водо-, маслоотталкивающие свойства тканей, но она определяет прочность закрепления фторполимера на волокне и устойчивость обработки к стирке и химчистке, поскольку увеличение длины полимерной цепи затрудняет процесс удаления нанесенного полимера.

Высокое качество обработки обеспечивают только те фторсодержащие соединения, которые способны образовывать на волокне пленку из плотно при-

легающих друг к другу и ориентированных в сторону жидкой фазы предельно фторированных углеводородных радикалов, что способствует максимальному уменьшению свободной поверхностной энергии волокна и, следовательно, резкому снижению его смачиваемости водой и маслами. Для образования на волокне такой пленки необходимо, чтобы заместители в цепи полимера, применяемого для обработки, содержали не менее 6-7 фторированных углеродных атомов. Алифатическая природа полимерной цепи и заместителей обеспечивает возможность ориентации  $\text{CF}_3$  –групп на поверхности волокна с образованием защитного покрытия [20].

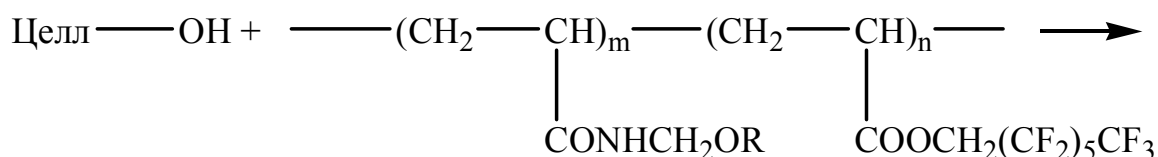
Замена только одного атома фтора на водород в  $\text{CF}_3$  –группе перфторированных соединений резко повышает их поверхностную энергию и ухудшает гидро-, олеофобные свойства волокнистых материалов. Ниже приведены значения критической поверхностной энергии твердой поверхности, обработанной фторорганическими соединениями, содержащими различные группы:

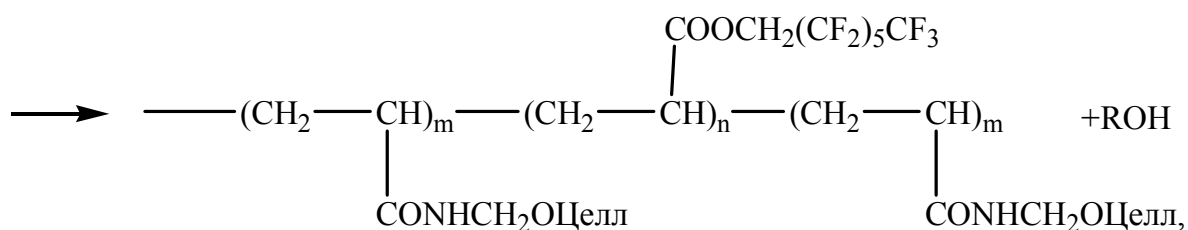
| Группа                            | Критическая<br>поверхностная<br>энергия, мН/м |
|-----------------------------------|---|
| $-\text{CH}_2-$ .....             | 31  |
| $-\text{CFH}-\text{CH}_2-$ .....  | 28  |
| $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ ..... | 25  |
| $-\text{CH}_2-$ .....             | 24  |
| $-\text{CH}_3$ .....              | 22  |
| $-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ .....  | 20  |
| $-\text{CF}_2-$ .....             | 18  |
| $-\text{CF}_2\text{H}$ .....      | 15  |
| $-\text{CF}_3$ .....              | 6   |

Для получения волокнистых материалов с масло-, водо-, кислото-, грязе-отталкивающими свойствами путем модифицирования фторсодержащими полимерами используют различные методы:

- взаимодействие ВОП с функциональными группами предварительно синтезированных фторсодержащих (со)полимеров;
- получение привитых сополимеров ВОП и фторалкилакрилатов с использованием окислительно-восстановительных систем (ОВС);
- поверхностное нанесение фторсодержащих (со)полимеров на ВОП.

При взаимодействии целлюлозы с предварительно синтезированным сополимером ПФГА и производных N-метилолакриламида, протекающем по схеме





где R – –H, –OCOCH<sub>3</sub>, был получен материал с высоким уровнем водо-, маслоотталкивающих свойств.

Прививочная полимеризация к целлюлозе перфторгептилакрилата в присутствии обратимой ОВС Fe<sup>2+</sup> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – аскорбиновая кислота, обеспечивающей высокую скорость прививки полиперфторгептилакрилата, позволила получить волокнистые материалы с высоким уровнем водо-, масло-, и кислотоотталкивающих свойств [21].

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

В работе [22] описано получение привитого сополимера полиэтилентерефталата и полиперфтороктил-2-этилакрилата (–CH<sub>2</sub>–CH–COOCH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–COO–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>)<sub>n</sub>. С увеличением количества привитого полимера до 3,65% материалу сообщается высокий уровень масло-, водоотталкивающих свойств и уменьшается шероховатость поверхности полиэфирных волокон за счет образования более равномерного полимерного слоя.

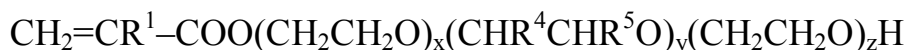
Масло-, водоотталкивающие свойства текстильных материалов, модифицированных методом прививочной полимеризации, устойчивы к многократным химчисткам и стиркам. Однако получение модифицированных материалов этим методом имеет ряд существенных недостатков, которые делают его малопримлемым для практического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

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

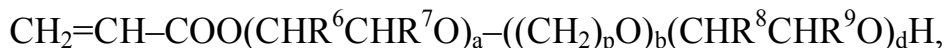
- летучесть, огнеопасность и токсичность мономеров и вследствие этого невозможность работы на открытом оборудовании [23].

Поэтому основным методом придания текстильным материалам антиадгезионных свойств является поверхностное нанесение полимеров – модификаторов или их композиций. Так, например, для придания текстильным материалам водо-, маслоотталкивающих свойств в работах [24, 25] использованы сополимеры различного состава:

- сополимер, полученный при совместной сополимеризации мономеров:



и



где  $\text{R}^{1-9}=\text{H}$  или  $\text{CH}_3$ ,  $n=2\div6$ ,  $m=1\div20$ ;  $x, y, z, a, b, d=0\div30$ ,  $x+y+z$  и  $a+b+d\geq2$ ;  $p=3\div6$ . Сополимеризацию проводят в присутствии эмульгатора, содержащего 60-100% неионогенного ПАВ;

– сополимер, полученный при совместной сополимеризации мономеров формулы:



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

Для придания водо- и маслоотталкивающих свойств волокно обрабатывают при температурах 90-170°C раствором или дисперсией, содержащей до 4% фторполимеров, имеющих звенья  $-\text{CF}_2-\text{CHR}^F$ , где  $-\text{R}^F$  – перфторалкил или перфторполиэфир формулы:  $-\text{O}(\text{R}^{F1}\text{O})_n(\text{R}^{F2}\text{O})_m\text{R}^{F3}$ , где  $\text{R}^{F1}, \text{R}^{F2}$  – перфторалкил  $\text{C}_{1-6}$ ;  $\text{R}^{F3}$  – перфторалкил или перфторциклоалкил  $\text{C}_{1-6}$ ;  $n, m=0\div10$  с размером частиц <300 нм [26, 27].

Дисперсия, образующая пленку с водо-, маслоотталкивающими свойствами на поверхности текстильных материалов, состоит из алкоксисиланового ПАВ формулы  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n-\text{R}_m-\text{X}_p(\text{OA})_{3-p}$ , где  $n$  – целое число;  $\text{R}$  – алкилен, винилен, этинилен, арилен или группа, содержащая атомы Si или O;  $m=0$  или 1;  $\text{X}$  – H, алкил, алкоксил, фторалкил, фторалкосил;  $\text{A}$  – алкил;  $p=0, 1$  или 2 [28].

Для получения водных эмульсий с увеличенной стабильностью, придающих масло-, водоотталкивающие свойства текстильным материалам, первоначально проводят сополимеризацию в воде 50-85% перфторалкилэтилакрилатов формулы  $\text{R}_f\text{QACOCR}=\text{CH}_2$ , 1-8% винилиденхлорида, 10-25% алкил  $\text{C}_{248}$  – (мет)акрилатов в присутствии 0,25-5% катионных и возможно неионогенных ПАВ. Затем добавляют анионные ПАВ в количествах, достаточных для получения  $\xi$ -потенциала +15 – +30 мВ [29].

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

Для придания грязеотталкивающих свойств ковровым покрытиям используют дисперсию в воде и растворителях перфторированных органических соединений, содержащих мочевиные, уретановые или эфирные связи, и анионного нефторированного ПАВ (соли  $\alpha$  - сульфированных кислот) [31].

Особое место среди фторсодержащих сополимеров занимают сополимеры, содержащие звенья гидрофильных сомономеров. Так, в работе [23] получен сополимер 1, 1 – дигидроперфторгептилакрилата (ПФГА) и n, N - диметиламиноэтилметакрилата (ДМА). Показано, что при замене 30% ПФГА на ДМА не изменяются показатели масло-, водоотталкивающих характеристик. Такую высокую эффективность для указанного сополимера объясняют способностью ДМА вследствие дифильной природы макромолекул ориентировано сорбироваться на поверхности материала и таким образом существенно снижать его поверхностную энергию.

Для придания волокнистым материалам комплекса свойств (устойчивости к загрязнению, антимикробных свойств и несмачиваемости различными жидкостями) их обрабатывают:

- композицией, содержащей 0,25 – 4% антимикробного вещества, 5 – 20% фосфорорганического соединения, 0,1 – 3% отверждаемой мочевиноформальдегидной смолы и 40 – 70 % акрилатного латекса [32];

- дисперсией, содержащей 0,9 – 50% акрилатных сополимеров, 0,1 – 7% органических полисилоксанов, 0,25 – 4% биоцида и 5 – 15% фторорганических соединений, с последующей сушкой и термообработкой при температуре 149 – 177 °С в течение 1 – 8 мин [33];

- композицией, содержащей 3 – 15% акрилатного сополимера, 5 – 15% фторполимера марки Teflon® 8070 и 0,25 – 4% антимикробного вещества – биоцида [34].

Фторсодержащие мономеры – группа соединений, методы синтеза которых являются технологически сложными, многостадийными, что делает их стоимость достаточно высокой. Актуальной поэтому является задача уменьшения расхода фторорганического мономера путем полной или частичной замены его в сополимере на более дешевые и доступные мономеры (бутилакрилат, стирол и др.).

В работе [35] для антиадгезионной обработки текстильных материалов и придания им кислото-, маслоотталкивающих свойств предложены латексы новых фторсодержащих сополимеров, которые включают стирол наряду со звеньями фторалкилакрилата и являются более дешевыми и доступными, чем препараты, используемые в настоящее время в промышленности для аналогичных целей. Установлена зависимость антиадгезионных свойств модифицированных волокнистых материалов от химического состава полимера-модификатора и его физико-химических свойств: для придания кислотоотталкивающих свойств сополимер должен быть обогащен стиролом, в то время как для получения волокнистых материалов с маслоотталкивающими свойствами содержание стирола в сополимере не должно превышать 30%. Наиболее агрегативно устойчивыми системами являются латексы сополимеров с высоким содержанием стирола.

Для снижения смачиваемости вязкозных и полиэфирных волокон и материалов на их основе и придания им масло- и кислотоотталкивающих свойств взамен дорогостоящего полимера – модификатора полиперфторгептилакрилата могут быть использованы сополимеры 1, 1' - дигидроперфторгептилакрилата и 1, 1', 5 – тригидроперфторамилакрилата, 1, 1', – дигидроперфтораилметакри-



лата и 1, 1', 5 – тригидроперфторамилакрилата, содержащие 30 – 35% (масс.) второго компонента, более дешевого и доступного [36].

Наряду с получением латексов с композиционной структурой частиц методом затравочной полимеризации может быть использован более доступный метод – простое смешение полимерных дисперсий. В работе [37] в качестве исходных систем были выбраны промышленные латексы СКД-1 (сополимер бутадиена и метакриловой кислоты), СКФ-32 (сополимер винилиденфторида и трифторхлорэтилена) и синтезированный латекс полистирола, которые добавляли к латексу ЛФМ-3.

Максимальный уровень несмачиваемости волокон во всех случаях достигается при обработке их композициями, содержащими примерно 60% ЛФМ-3. Наиболее высокий уровень несмачиваемости модифицированных волокон наблюдается при использовании композиции, состоящей из ЛФМ-3 и СКД-1. Это связано с ориентацией гидрофильных фрагментов полимерных частиц к поверхности волокна благодаря содержанию в полимере латекса СКД-1 карбоксильных групп.

В работе [38] проведено сравнительное исследование эффективности использования отечественного и импортных препаратов для придания волокнистым материалам масло- и водоотталкивающих свойств. Объектами исследования служили препараты олеофобол С (фирма «Сибя»), скотгард FC -251 (фирма «ЗМ») и ЛФМ-3. При сравнении отечественного и импортных препаратов наиболее существенное различие установлено в химическом составе препаратов, заряде частиц латексов и стабильности дисперсий. Как отечественный, так и импортные препараты сообщают волокнистым материалам при одном и том же содержании модификатора на волокне примерно одинаковый уровень несмачиваемости. В то же время использование импортных препаратов, для которых характерно высокое содержание легколетучих органических веществ, осложняет технологию и ухудшает экологические показатели процесса обработки текстильных материалов этими препаратами.

В работе [39] описано использование для модифицирования шерстяных, хлопковых и полиэфирных волокнистых материалов трех фторполимерных латексов – латекса, полученного эмульсионной полимеризацией перфтороктилэтилметакрилат (Л4) и коммерческих препаратов фораперл -503 (Ф-503) и олеофобол С. Поверхность модифицированных материалов характеризовали данными электронной микроскопии и величиной контактного угла. Показано, что Л4 дает хороший уровень водоотталкивающих свойств на всех модифицированных материалах, кроме хлопка.

С целью оценки равномерности покрытия, влияющей на уровень антиадгезионных свойств, была исследована морфология поверхности волокнистых материалов, модифицированных латексами Ф-503 и Л4. В образцах, модифицированных латексом Л4, в некоторых случаях имело место формирование непрерывных мембранных мостиков между несколькими волокнами. Этот процесс являлся следствием большого размера дисперсных частиц латекса Л4, что обуславливает возможность коалесценции частиц и появлению непрерывной пленки.

Существенной разницы в качестве и морфологии пленок, полученных при модифицировании разными латексами, не было обнаружено. По данным, полученным при измерении контактного угла, и по результатам стандартного теста некоторая неравномерность нанесенных покрытий не приводит к негативным последствиям для уровня водоотталкивающих свойств.

Некоторые сшивающие реагенты, особенно используемые вместе с водоотталкивающими агентами, улучшают устойчивость достигаемого эффекта к водным обработкам. Сшивающие агенты содержат функциональные группы, способные к реакции с активными группами полимера, такими как гидроксильные группы целлюлозы. Использование сшивающих реагентов позволяет получить модифицированные хлопковые материалы с высоким уровнем водоотталкивающих свойств, не изменяющийся в процессе стирки волокнистых материалов.

Традиционными сшивающими агентами, использовавшимися для целлюлозы, являлись N - метилольные смолы или их производные. Однако в настоящее время применение их ограничено, а в ряде случаев полностью прекращено из-за содержания в них токсичного и мутагенного формальдегида.

В работе [40] описано применение для придания водо- и маслоотталкивающих свойств волокнистым материалам бесформальдегидной вододиспергирующей композиции, состоящей из смеси: А – сополимера мономеров, содержащих ОН– и перфторалкильные группы; В – сополимера мономеров, содержащих эпоксигруппы и мономеров, содержащих полифторалкильные группы; С – соединений, содержащих блокированные изоцианатные группы и неполимеризующиеся  $C = C$  связи и D – аминоксодержащих смол.

В работе [41] показано, что 1, 2, 3, 4 – бутантетракарбоновая кислота (БТКК) в присутствии гипофосфата натрия в качестве катализатора является эффективным бесформальдегидным сшивающим реагентом, улучшающим устойчивость водоотталкивающих свойств целлюлозных материалов, модифицированных фторполимерами, к стирке. Водоотталкивающие свойства образца, модифицированного фторполимером и 8% БТКК, были лучше, чем у образца, обработанного только фторполимером.

Уровень свойств, обеспечиваемый, модифицированием материалов фторполимерами, существенно снижается при стирке, но восстанавливается после последующей термообработки. Причиной ухудшения свойств могут быть условия стирки, в процессе которой происходит увеличение расстояния между гидрофобными фторалкильными группами [42].

Согласно данным о химическом составе поверхности материала, модифицированного фторполимером TG-490, предоставленного японской фирмой Daini, полученным методом электронной сканирующей спектроскопии, главными элементами являются фтор и углерод [41]. В процессе стирки изменение конформации фторсодержащих фрагментов может изменять их пространственную ориентацию, уменьшая уровень водоотталкивающих свойств. Однако такие перемещения могут быть обратимыми, если материал в дальнейшем подвергнуть процессу термообработки (температура 160°C, время 3 мин). Присутствие сшивающих реагентов ограничивает возможность конформационных пе-

рестроек, повышает силу сцепления пленки и адгезию к поверхности материала.

В работе [43] для характеристики модифицированных материалов был использован комплекс современных физических методов: низкочастотная механическая спектроскопия – для оценки механических свойств модифицированных материалов, фотоэлектронная рентгеноспектроскопия – для оценки поверхностного состава и атомная силовая микроскопия – для оценки структуры поверхности полимерной пленки на волокнистых материалах. В качестве модификаторов использовали наноразмерную катионную дисперсию полифторалкилэтилакрилата ( $\text{—CH}_2\text{—CH—COO—(CH}_2\text{)}_2\text{C}_8\text{F}_{17}\text{)}_n$ ), которую получили радикальной водо-эмульсионной полимеризацией, и латекс, синтезированный путем сополимеризации с винилхлоридом. Авторами высказано предположение, что в процессе замачивания волокнистого материала в коллоидном растворе и сушки при комнатной температуре происходит образование сложной структуры полимера-модификатора (пять или шесть слоев частиц латекса, приблизительно 100 нм), имеющий малую адгезию к волокну. После нагревания в течение короткого времени при температуре 150°C плавление частиц латекса и снижение вязкости дисперсии обеспечивают перераспределение фторполимера на поверхности и увеличение адгезионного взаимодействия с волокном.

Процесс смачивания целлюлозных волокон, модифицированных фторполимером, при стирке может быть оправдан термодинамическими соображениями: действительно, поверхностная энергия системы полимер/вода высока из-за свойств гидрофобности  $\text{CF}_2\text{—}$  и  $\text{CF}_3\text{—}$  групп, а поверхностная энергия системы целлюлоза/вода низка из-за гидрофильного характера целлюлозы. Поэтому в процессе стирки может произойти разрыв однородного покрытия фторполимера на поверхности волокна, увеличение ее шероховатости и снижение уровня антиадгезионных свойств.

В процессе модифицирования целлюлозных материалов фторполимерами возникают силы адгезии между фторполимером и волокнами, а также протекает формирование и/или разрушение фторполимерных мостиков между волокнами. В процессе стирки уменьшается уровень масло-, водоотталкивающих свойств модифицированных материалов, который восстанавливается в процессе глажения. Такие обратимые эффекты объясняются изменением пространственного расположения фторалкильных групп.

Оценка состава поверхности волокнистых материалов показала, что в результате стирки происходит уменьшение содержания фтора и увеличение кислорода. Этот процесс является термообратимым.

Одним из важнейших факторов, определяющих агрегативную устойчивость латексов, оказывающих большое влияние на снижение смачиваемости волокон при модифицировании их латексами фторсодержащих полимеров, наряду с химическим строением полимера-модификатора являются их коллоидно-химические свойства. Эти свойства непосредственно влияют на процесс пленкообразования при коагуляции латексов на твердой поверхности, в частности, на волокне. Особенно большую роль в этих процессах играют заряд и насыщенность адсорбционных слоев частиц латекса, которые определяются количе-

ством и природой стабилизатора дисперсии. Знак и величина заряда частиц латекса при его взаимодействии с заряженной, как правило, отрицательно поверхностью волокна, в конечном счете, отражаются на уровне свойств модифицированных волокон. Насыщенность адсорбционного слоя влияет на агрегативную устойчивость латекса, а следовательно, на качество полимерного слоя, образующегося при коагуляции латекса на поверхности волокна [21].

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

Согласно теории ДЛФО, в общем случае энергия взаимодействия двух заряженных частиц характеризуется наличием двух минимумов, разделенных потенциальным барьером. Положение и глубина минимумов и высота барьеров определяются амплитудами и радиусами действия электростатических и вандер-ваальсовых сил. Качественно такой же вид имеет энергия межчастичного взаимодействия и при наличии других поверхностных сил (гидрофобных, стерических и т.д.).

В разбавленной дисперсии частицы свободно диффундируют, пока не сблизятся на расстояние порядка радиуса действия поверхностных сил. В частности, для монодисперсных частиц получено следующее выражение [44]:

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

где  $N_1(t)$  - изменение суммарного числа частиц при быстрой чисто броуновской

коагуляции:  $N_1(t) = \frac{N_0}{(1 + \frac{t}{\tau_{sm}})}$ ,  $t$  – время, исчисляемое от начала процесса;  $\tau_{sm}$  –

время быстрой коагуляции, рассчитанное по формуле Смолуховского;  $Pe_0$  – число Пекле, характеризующее относительную роль гравитационного и диффузионного факторов в коагуляции:

$$Pe_0 = 4\pi\alpha_0^4 \Delta\rho g / 3kT,$$

где  $\alpha_0$  – радиус частиц;  $\Delta\rho$  - относительная разница в значениях плотности частиц и среды:

$$\Delta\rho = |\rho_p - \rho_m| / \rho_m,$$

где  $g$  – ускорение свободного падения;  $kT$  – энергия теплового (броуновского) движения.

Размер частиц полимера в латексе, уровень его агрегативной устойчивости зависят от условий эмульсионной полимеризации, природы и количества использованного эмульгатора. Уменьшение размера частиц полимера приводит

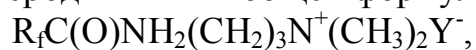
к повышению доли занятой поверхности и, как следствие, – к более равномерному распределению модифицирующего полимера на волокнистых материалах.

Вопрос о причинах влияния эмульгаторов на свойства модифицирующего слоя детально рассмотрен в работе [45]. На равномерность полимерного слоя влияет не только количество, но и природа эмульгатора, определяющая ориентацию молекул в адсорбционном слое, сформированном из водной среды при осаждении частиц латекса и перераспределении эмульгатора между водной фазой, поверхностью частиц полимера и поверхностью волокон. Поскольку вода при сушке пропитанной ткани практически полностью удаляется, весь эмульгатор, находившийся в воде, остается на волокнах. При адсорбции неионогенных ПАВ их фиксация на волокнистом материале происходит как за счет взаимодействия неполярных углеводородных радикалов, так и за счет образования водородных связей с кислородсодержащими поверхностными группами волокон. При термообработке ткани водородные связи между полярными группами эмульгатора и кислородсодержащими поверхностными группами волокон разрываются, что обеспечивает возможность миграции молекул неионогенных ПАВ из поверхностного слоя внутрь волокон, способствуя снижению их негативного влияния на эффективность модифицирующей пленки фторполимера.

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

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

В работах [46, 47] рассмотрена эффективность применения латексов фторсодержащих полимеров, стабилизированных различными типами ПАВ, для снижения смачиваемости волокнистых материалов. При исследовании влияния добавок фторуглеродных ПАВ общей формулы



где  $R_f = C_nF_{2n+1}$  и др.;  $Y^- = -C_2H_4OH \cdot Cl$  и др., на свойства латекса ЛФМ-3 и его модифицирующее действие при обработке хлопчатобумажной ткани было показано, что добавление фторуглеродных ПАВ в латекс позволяет достичь эффекта перезарядки и возможности управления взаимодействием частиц поли-

мера с волокнами и за счет этого повысить эффективность модифицирующего действия латекса.

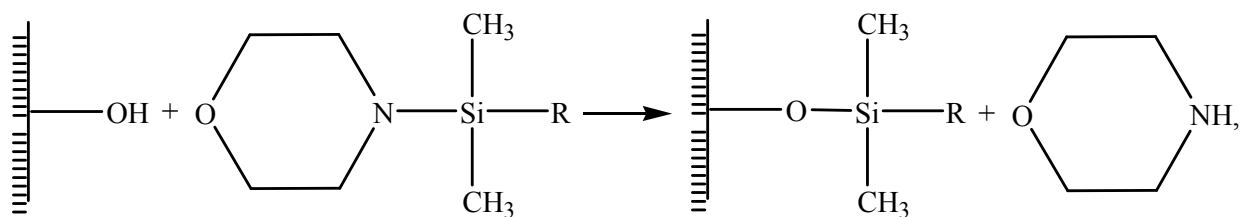
Поскольку агрегативная устойчивость дисперсных систем во многом определяется зарядом их частиц, уровень этого показателя можно регулировать введением электролитов. Так, при исследовании агрегативной устойчивости гидрозоля кремнезема в присутствии полистирольного латекса было показано, что введение электролитов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ) способствует гетероадагуляции частиц кремнезема на поверхности глобул полистирола [48]. При этом в кислой области агрегативная устойчивость смешанной дисперсии увеличивается (гетероадагуляционная стабилизация), а в щелочной – уменьшается.

В работе [49] изучены электрофизические характеристики полиэфирного волокна, модифицированного латексом ЛФМ-3, стабилизированным катионным, анионным и неионогенным ПАВ. Поверхностный заряд полиэфирных волокнистых материалов снижается при обработке латексами, стабилизированными ПАВ различных типов. Особенно существенное снижение заряда наблюдается при использовании латекса, стабилизированного катионным и неионогенным ПАВ. При этом антистатическое действие ПАВ проявляется как при накоплении, так и при стекании заряда.

Изучение условий формирования покрытий и характера адсорбционного взаимодействия дисперсной фазы латексов с волокном играет значительную роль в изменении эксплуатационных свойств изделий и в оптимизации технологических процессов. При исследовании изотерм адсорбции дисперсной фазы латексов акриловых сополимеров вязкозным и полиэфирным волокнами был показан их сложный характер, свидетельствующий об отсутствии образования мономолекулярного слоя на поверхности адсорбента [50]. Большое влияние на процесс адсорбции полимерного компонента латексов оказывают состав дисперсной фазы, природа волокна и степень дисперсности латекса.

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

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



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

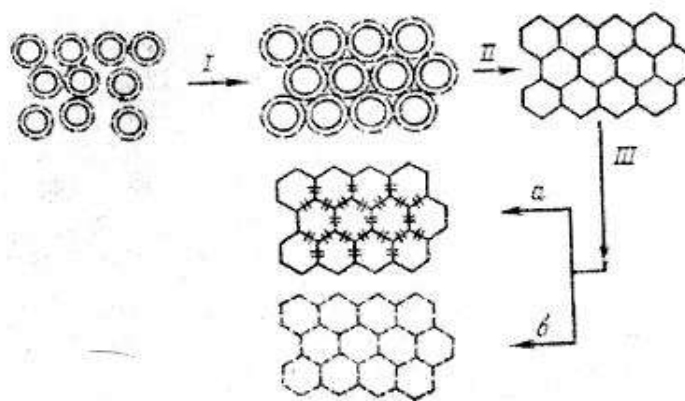
При исследовании адсорбции на модифицированном кремнеземе в качестве сорбата был использован метанол, молекулы которого, подобно молекулам воды, обладают высоким сродством к поверхностным силанольным группам, вплоть до их метилирования и, кроме того, способны к ван-дер-ваальсовому взаимодействию с закрепленными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

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

В настоящее время водные дисперсии полимеров (латексы) применяются в больших масштабах для получения пленок в различных отраслях техники и промышленности. Латексы фторсодержащих полимеров, в частности, пленкообразующие латексы полифторалкилакрилатов, широко используют для получения материалов с антиадгезионными (водо-, масло-, кислото-, грязеотталкивающими) свойствами. При этом уровень достигаемых антиадгезионных свойств зависит от условий осаждения фторполимера на волокнистой подложке, определяющих структуру образующейся пленки.

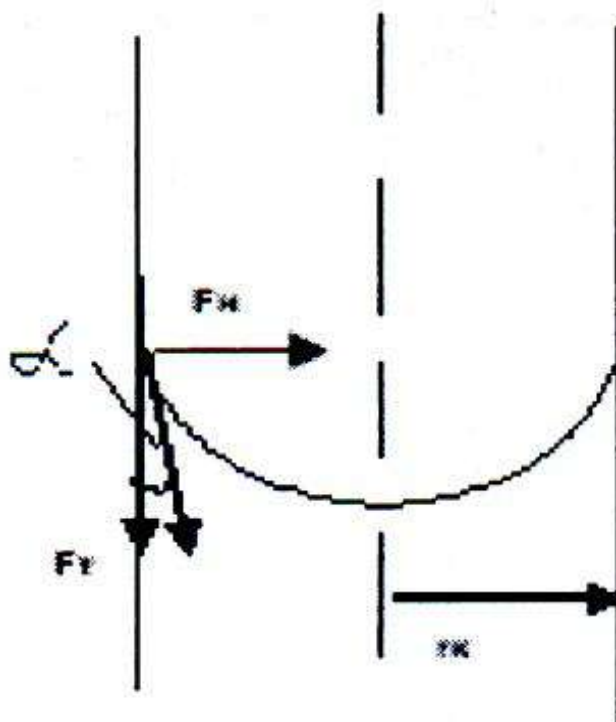
Процесс пленкообразования из латекса независимо от метода получения пленки можно разделить на три стадии [51]:

- концентрирование частиц и переход низковязкой, легко подвижной системы в капиллярную структуру, состоящую из латексных частиц, пришедших в непосредственный контакт и вследствие этого утративших подвижность;
- превращение капиллярной структуры в пленку, в которой локальные контакты между частицами перешли в сплошной, плотный контакт по всей периферии;
- изменения в структуре образовавшейся пленки, связанные с взаимной диффузией макромолекул или макромолекулярных агрегатов соседних частиц, образованием между макромолекулами и частицами прочных межмолекулярных или химических связей. Схематически эти стадии представлены на рис.1.8. В ряде случаев две последние стадии могут протекать одновременно.



**Рис. 1.8. Схема структурных превращений в латексной системе при образовании пленки: а – сшивание; б - взаимодиффузия**

Схема образования капилляров, возникающих вследствие отрицательной кривизны поверхности раздела вода- воздух в капиллярной системе, образующихся в процессе высыхания латексной пленки показана на рис. 1.9 [51, 52].



**Рис. 1.9. Схема образования капилляров при высыхании латекса**

Сила капиллярного давления, вызываемая образованием капилляров между частицами с очень малым радиусом кривизны, может быть определена по формуле [53]

$$F = 2 * \frac{\sigma_{жв}}{r_k},$$



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

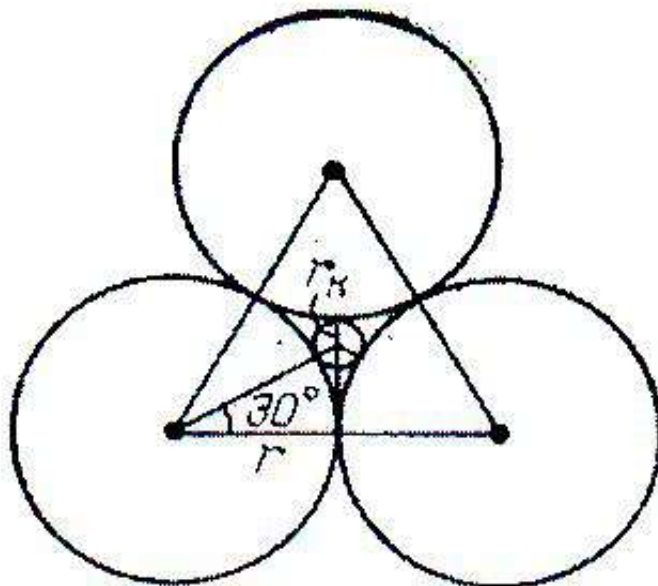
При допущении, что водные прослойки между латексными частицами имеют форму цилиндра (рис.1.10), радиус капилляра можно рассчитать по формуле:

$$r_k = r * \frac{(1 - \cos 30)}{\cos 30},$$

где  $r$  – радиус частицы латекса;  
отсюда

$$F = 12,9 * \frac{\sigma_{жв}}{r}.$$

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



**Рис. 1.10. Схема цилиндрического капилляра между частицами латекса**

Капиллярная структура в высыхающей пленке образуется тогда, когда окруженные гидратированными адсорбционными слоями эмульгатора частицы приходят в контакт. Капиллярное давление, возникающее в поверхностном слое пленки, оказывает сжимающее действие на образовавшуюся из частиц матрицу, разрушает двойной электрический слой в частицах (силы электростатического отталкивания принимаются пренебрежимо малыми), приводит в плотный контакт сами полимерные частицы, деформируя их и придавая им гексагональную форму, характерную для латексных пленок.

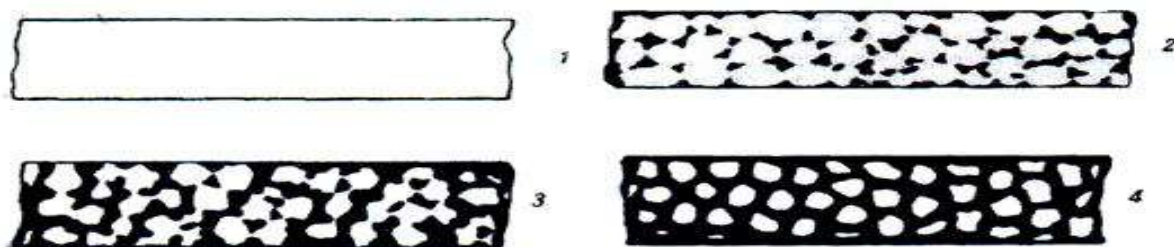
Процесс пленкообразования в значительной степени обусловлен влиянием таких факторов, как природа и количество эмульгатора в латексе. При одинаковом среднем диаметре частиц около 50 нм сильно меняется соотношение

полимер:эмульгатор, а последний, в принципе, может оказывать пластифицирующее действие на пленку в завершающей стадии ее сушки, снижая минимальную температуру пленкообразования (МТП) [54, 55].

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

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

Наконец, при очень большом избытке в пленке нерастворимого в полимере эмульгатора или стабилизатора, можно полагать, что образуется пленка, представляющая собой глобулы, окруженные со всех сторон эмульгатором (замкнутая структура I рода). Схематическое строение пленок всех выше описанных типов изображено на рис. 1.11.



**Рис. 1.11. Строение различных типов пленок, получаемых из водных дисперсий полимеров: 1 – гомогенная пленка; 2 – пленка с замкнутой структурой II рода; 3 – пленка с открытой структурой; 4 – пленка с замкнутой структурой I рода**

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

Следует заметить, что явления структурообразования не оканчиваются к моменту удаления из пленки свободной влаги. Они могут протекать и при хранении пленок за счет дальнейшего растворения стабилизатора в полимере и самодиффузии макромолекул. Хранение мало сказывается на свойствах пленок, полученных при повышенных температурах. Очевидно, нагревание во время пленкообразования приводит к ускорению растворения стабилизатора и убыст-

рению диффузионных процессов, что, конечно, не может не сказаться на более быстром образовании конечной структуры пленки. В свою очередь это приводит к малому изменению структуры такой пленки во времени.

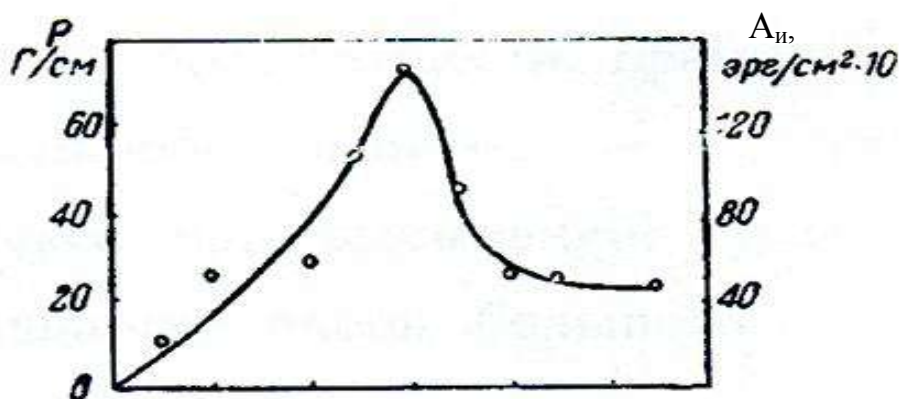
В работах [56, 57] изучено смачивание низкоэнергетических и высокоэнергетических поверхностей (полистирола, тефлона, гидрофобизированного стекла, пластинки боросиликатного стекла, кварца) водными растворами бинарных смесей неионогенного (третон Х-100) и катионного (ЦТАБ, ЦПХ) ПАВ. Показано, что поведение смесей катионного и неионогенного ПАВ при смачивании стекла аналогично поведению индивидуальных катионных ПАВ. Наиболее сильно синергизм смачивания проявляется при малом содержании компонента, имеющего наибольшее сродство к твердой поверхности, - катионного ПАВ в случае стекла и неионогенного ПАВ в случае низкоэнергетических поверхностей.

При изучении кинетики десмачивания при испарении капель растворов ЦТАБ с поверхностей парафина и тефлона установлено, что в зависимости от концентрации ПАВ и природы гидрофобной подложки действуют два механизма десмачивания; скольжение и «свертывание ковра». При испарении капель с тефлона характерен механизм скольжения, так как линия трехфазного контакта (ЛТК) сначала задерживается на полярных участках поверхности, а затем начинает скользить по твердой поверхности [58].

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

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

Если молекулы ПАВ, нанесенного на каучук, способны растворяться в полимере и постепенно диффундировать вглубь каучука, то степень слипания поверхностей каучука, между которыми находился слой эмульгатора, должна возрастать по мере увеличения продолжительности контакта ПАВ с каучуком (рис.1.12).



**Рис. 1.12. Влияние продолжительности контакта олеата натрия с каучуком на сопротивление расслаиванию ( $P$ ) и на работу аутогезии ( $A_i$ ) натурального каучука**

Увеличение самослипания в начальной стадии, безусловно, следует объяснить уходом части ПАВ вглубь каучука. Дальнейшее уменьшение самослипания может быть объяснено либо размягчением поверхностного слоя каучука, вызванным растворением в нем низкомолекулярного ПАВ, в результате чего аутогезионная прочность начинает снижаться, либо окислением каучука в присутствии ПАВ или осмолением самого ПАВ, что ведет к образованию корки, препятствующей самослипанию [55].

Следует отметить, что умеренно повышенная (до  $60^{\circ}\text{C}$ ) температура способствует диффузии и растворению эмульгатора в полимере и тем самым способствует увеличению самослипания каучука, в то время как высокие температуры могут ускорять окислительные процессы.

В работе [59] были определены содержание влаги, остающейся в пленке в процессе высыхания латекса, и электропроводность пленки. Данные по кинетике высыхания при комнатной температуре показали, что сушка идет монотонно. Электросопротивление пленки при этом изменяется с различной скоростью, в начале более медленно, а затем, после высыхания и образования прозрачной пленки, значительно быстрее.

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

Отмеченные в работе [60] изменения морфологии латексных пленок во времени, когда латексные частицы подвергаются дальнейшей коалесценции, согласуются с аутогезионной теорией пленкообразования, базирующейся на представлении о диффузионной природе процесса. С увеличением длины и разветвленности боковых цепей полимера коалесценция латексных частиц уменьшается, а сам процесс пленкообразования замедляется. Повышение температу-

ры улучшает пленкообразование, способствуя коалесценции частиц латекса [61].

Образование сплошных пленок происходит лишь в том случае, если модуль эластичности полимера частиц латекса не превосходит некоторого критического значения, которое зависит от химической природы и строения полимера. Увеличение полярности полимера латекса может приводить к увеличению скорости пленкообразования. С увеличением жесткости полимера при пленкообразовании появляются трещины и гомогенной пленки не образуется [62].

В работе [63] исследовано влияние состава дисперсионной среды и природы полимера, а также размера карбоксилированных латексных частиц полиметилметакриалата (ПММА) и сополимеров стирола (Ст) с глицидилметакрилатом (ГМА) или метакриловой кислотой (МАК) на их способность к самоорганизации в тонких пленках.

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

Процесс пленкообразования существенно осложняется при переходе от латекса к латексным композициям. Последние в большинстве случаев содержат дополнительное количество ПАВ. В зависимости от назначения композиция может содержать наполнитель, пластификатор и ряд других ингредиентов. Все эти ингредиенты в той или иной степени изменяют коллоидно-химические свойства латекса, в том числе те, которые непосредственно влияют на процесс пленкообразования – поверхностное натяжение, агрегативную устойчивость латекса, модуль, эластичность, когезионную прочность полимера [64, с.82].

Применение пластификатора в латексных композициях может при пленкообразовании способствовать снижению внутренних напряжений и тем самым исключить их негативное влияние на качество образующихся пленок [65].

Поскольку на практике формирование пленок из латекса путем испарения воды осуществляется всегда на подложке, необходимо учитывать ее влияние на процесс пленкообразования. Если адгезионное взаимодействие между полимером латекса и подложкой отсутствует или мало, то оно не оказывает влияния на процесс пленкообразования и структура пленки на границе полимер-воздух и полимер-подложка будет одинаковой, близкой к равновесной. Если же адгезия латексной пленки к подложке будет высокой, то при испарении воды из системы усадка может проходить только в одном направлении – по толщине. В этом случае в пленке возникают дополнительные напряжения. Отсутствие релакса-

ции напряжений, возникающих в пленке в процессе ее формирования при невысокой эластичности полимера, приводит к ее растрескиванию [64, с.85].

На качество пленок сильное влияние оказывают природа полимера, концентрация дисперсной фазы, содержание электролита в дисперсионной среде, pH среды [65].

Так, в работе [65] показано влияние строения фторалкильных заместителей в полимерах, полученных на основе мономеров акрилового ряда, на уровень снижения смачиваемости вязких волокон. Установлено, что наиболее высокой эффективностью характеризуются полимеры с длинными фторалкильными радикалами линейного строения. Разветвление цепи и введение атома кислорода во фторалкильную цепь приводит к снижению эффекта несмачиваемости модифицированных волокон. Это может быть связано с замедлением скорости ориентационных процессов из-за пространственных затруднений или с нарушением условий образования структурно однородного полимерного слоя на поверхности волокна при использовании полимеров, во фторалкильных радикалах которых присутствует атом кислорода.

Наилучшими физико-механическими свойствами и более однородной структурой характеризуются покрытия из дисперсий с pH от 5 до 7,7 [66].

Эффективность использования электролитов различных типов и концентраций при получении волокнистых материалов с пониженной смачиваемостью приведены в работе [67]. Показано, что среди использованных электролитов при одном и том же содержании полимера-модификатора на волокне наиболее высокий уровень снижения смачиваемости достигается при обработке композицией, содержащей сульфат алюминия. Скорость сорбции полимера волокном зависит лишь от концентрации электролита и несущественно различается для электролитов разных типов.

К числу часто применяемых и наиболее эффективных относятся латексы на основе фторсодержащих соединений. На мировом рынке предлагается большое число препаратов-модификаторов. Наиболее эффективны из них дисперсные системы типа «Скотчгард» (фирма «Дюпон» и «ЗМ», США), «Олеофобол» (фирма «Сиба», Швейцария), «Нува» (фирма «Клариант», Германия) и др., а также отечественный препарат латекс ЛФМ-3:

«Скотчгард FC-139» – анионоактивная эмульсия фторированного соединения;

«Скотчгард FC-148» – катионоактивная эмульсия фторированного соединения;

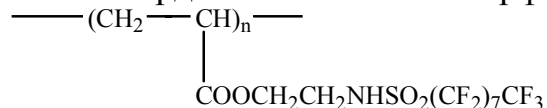
«Скотчгард FC-208» – неионогенная эмульсия на основе полимера 1,1-дигидрофторалкилакрилата;

«Скотчгард FC-310» – поли-2-N –пропил – N – перфторалкилсульфонил(амино) – этилакрилат;

«Скотчгард FC-149» и

«Скотчгард FC-804» – эмульсии на основе комплексных соединений хрома с перфторкарбоновыми кислотами;

«Скотчгард FC-251» – поли-перфтордецилсульфониламиноэтилакрилат



Однако в настоящее время в связи с экологическими проблемами (выделение токсичных продуктов в процессе производства, формальдегида в процессе эксплуатации текстильных изделий) для ряда латексов фторсодержащих полимеров введены существенные ограничения на их производство и применение (некоторые марки «Скотчгард», «Олеофобол», «Асахигард»). Но рынок по производству дисперсий фторсодержащих полимеров не стоит на месте, появляются препараты-модификаторы на основе кремний- и фторорганических соединений, например «Плувион-77», «Нува», «Тубикоут», «Байер», «Репеллан КГС-35», а также выпускаемые отечественной промышленностью, среди которых наиболее известен латекс ЛФМ-3 на основе поли-ПФГА.

При получении латекса ЛФМ-3 для стабилизации эмульсии использовано поверхностно-активное вещество С-10. Согласно работе [45], при введении в дисперсную систему 5% этого эмульгатора от массы мономера одна молекула ПАВ приходится примерно на 30 элементарных звеньев. Столь малое количество ПАВ, казалось бы, не должно существенно влиять на качество модификации. Однако из-за несовместимости углеводородных радикалов ПАВ с фторуглеродными цепями происходит их концентрирование в периферийной области расплавленных частиц. При этом в процессе сушки модифицированных тканей отрицательно заряженные части молекулы ПАВ ориентируются в сторону смачивающей жидкости (или воздуха), создавая локальные дефектные участки в пленке (рис.1.13).

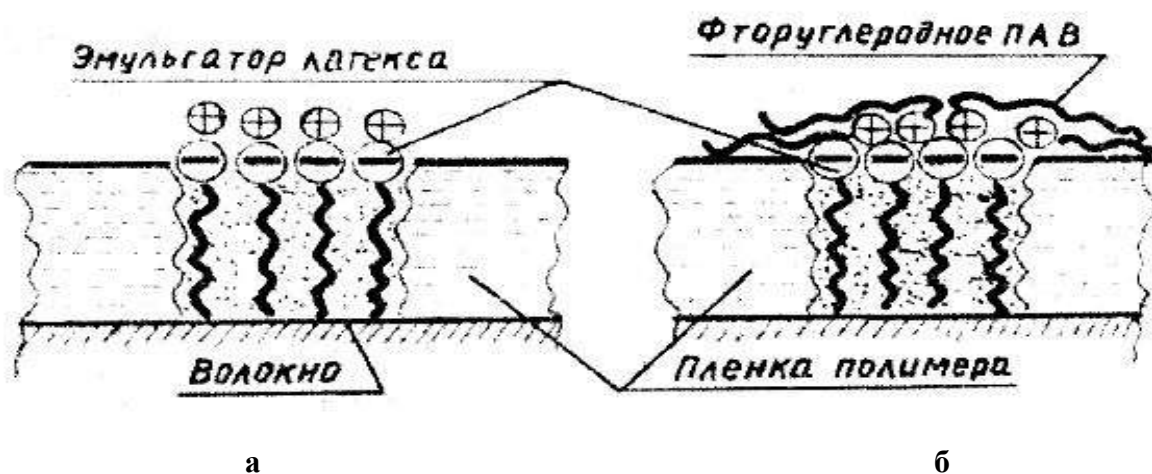


Рис. 1.13. Ориентация отрицательно заряженных частей молекулы ПАВ модифицирующей пленки полимера [45]: а – с анионоактивным эмульгатором; б – после введения катионоактивного фторсодержащего ПАВ

Для нейтрализации этих дефектов требуется некоторое дополнительное количество полимера, что приводит к формированию полимерной пленки с толщиной чуть больше мономолекулярной. Именно в этом случае после закрытия дефектов достигается необходимое качество модифицированного волокна.

Задача улучшения свойств пленок может быть решена путем применения различных ПАВ, причем для повышения эффекта гидрофобизации можно ограничиться ПАВ с чисто углеводородными радикалами, а при олеофобной обра-



ботке требуются фторуглеродные ПАВ. Схема модифицирующей пленки полимера с легирующей добавкой фторуглеродного катионактивного ПАВ для «залечивания» дефектов приведена на рис.1.13, б.

Для получения однородных пленок на поверхности волокнистых материалов и придания им антиадгезионных свойств взамен дорогостоящего полимера-модификатора поли-ПФГА могут быть использованы различные сополимеры [35, 36].

Так, при исследовании микроструктуры пленок, полученных из латексов сополимера ПФГА, содержащего до 30% стирола, было показано образование относительно равномерной малодефектной пленки [35]. При содержании 50-75% стирола образуются неравномерные пленки с большим количеством микротрещин. В некоторых сополимерах количество микротрещин уменьшается при температуре, близкой к МТП, но полностью они не устраняются.

Поскольку латекс ЛФМ-3 обладает относительно низкой устойчивостью, и на его основе не удастся получить гомогенные пленки, обладающие достаточной гидрофобностью, повышение его стабильности может быть обеспечено добавлением более устойчивого латекса нефторированного полимера.

Влияние состава смесей латексов на свойства формируемых пленок было изучено в работе [68]. В качестве второго компонента для повышения устойчивости латекса ЛФМ-3 применяли сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом (латекс СВХ) или сополимер бутадиена с метакриловой кислотой (латекс СКД-1). Введение этих латексов в ряде случаев приводило к уменьшению среднего размера агрегатов по сравнению с их размером в соответствующих индивидуальных латексах.

По данным микрофотографии пленки из латексов на основе ЛФМ-3 и смесей с СВХ характеризовались неоднородностью, которая была максимальна для однокомпонентных систем и несколько уменьшалась для смесей этих латексов. Наиболее гомогенные пленки были получены при соотношении латексов, близком к 50:50.

На процесс пленкообразования и смачиваемость волокон помимо размера частиц латекса влияет и величина их заряда. Эта закономерность особенно заметно проявляется при переходе к электроположительному заряду частиц, обеспечивающему, очевидно, уменьшение барьера отталкивания между частицей латекса и волокном [45, 69, 70].

Изменяя природу ПАВ, используемого для стабилизации латексных частиц при прочих равных условиях, можно изменять  $\xi$ - потенциал от -30 до +48 мВ. Радиус частиц при замене ПАВ в латексе изменяется от 80 до 160 нм. Латексы, полученные с применением катионоактивных ПАВ, частицы которых заряжены положительно, обладают невысокой агрегативной устойчивостью, что, с одной стороны, способствует образованию на волокне равномерного бездефектного слоя полимера, а с другой – нарушает стабильность технологического процесса получения, транспортировки и использования латекса из-за образования коагулюма [21]. Следовательно, электрокинетический потенциал латексов должен быть оптимальным, обеспечивающим эффективное взаимодей-



ствие между частицей латекса и волокном при сохранении необходимой агрегативной устойчивости системы.

Наибольший интерес представляют данные о влиянии размера латексных частиц в нанообластях на пленкообразование и свойства полученных материалов [71-74]. При пленкообразовании из таких латексов происходит улучшение адгезии пленки к подложке, наиболее выраженное в случае прежде всего пористых поверхностей.

В работе [75] описано получение полимерных дисперсий с размером частиц менее 50 нм при миниэмульсионной полимеризации перфтороктилакрилата  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ .

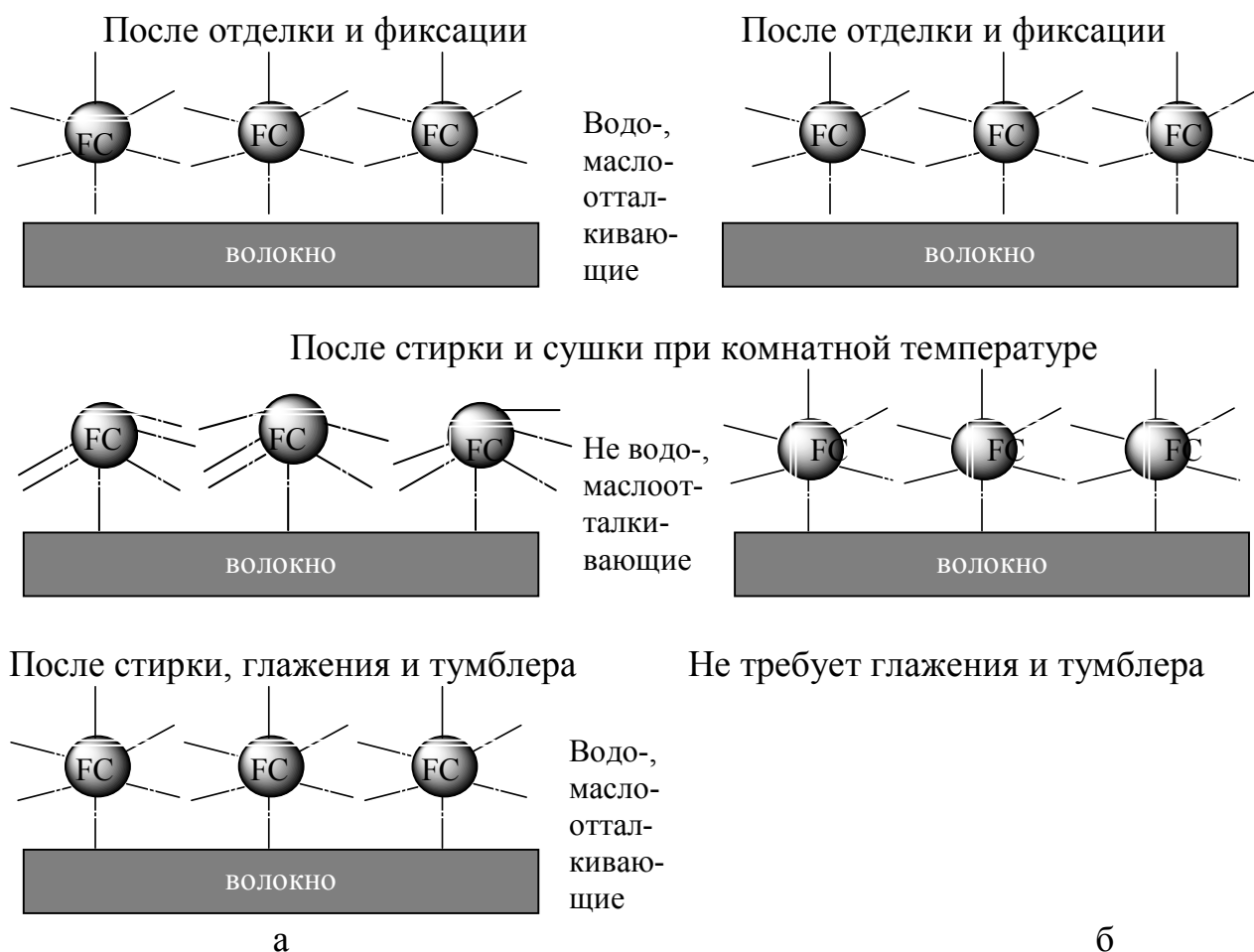
Была установлена возможность регулирования величины наночастиц полимерных дисперсий путем введения специальных веществ – ПАВ, соПАВ, а также сорастворителей – монометилового эфира дипропиленгликоля (МДГ), 3 – метокси – 3 метилбутанола, гексиленгликоля и изменения температуры реакции. Очевидно, что сорастворители растворяют мономер, в результате чего уменьшается размер мицеллы, причем при увеличении количества сорастворителя (МДГ) уменьшается размер латексных наночастиц.

Водоотталкивающие свойства полиэфирного волокна и волокна нейлон, обработанных полученными латексами, улучшаются с увеличением содержания перфтороктиэтилакрилата в эмульсии и количества МДГ. При этом обработка латексами, имеющими наночастицы, обеспечивает достижение более высокого уровня водоотталкивающих свойств по сравнению с обработкой коммерческими продуктами.

В последнее время к продуктам для отделки снова и снова применяются новые требования. Фторорганические средства оптимизируются и разрабатываются дальше с тем, чтобы соответствовать требованиям современного рынка. Самые первые продукты из фторорганики имели значительные недоработки в отношении водоотталкивания, маслоотталкивания и устойчивости к стирке. Новое поколение фторорганических средств, соответствующее последним достижениям техники, позволяет получать при соответствующем их использовании очень хорошие эффекты по водо- и маслоотталкиванию. Устойчивая к стирке отделка сегодня тоже не представляет никакой проблемы. Последним достижением в сфере данных продуктов являются фторорганические средства, которые имеют так называемый потенциал LAD (LAD =стирка/ сухой воздух).

Текстильным изделиям, изначально имеющим фторорганическую отделку, после стирки требуется горячая обработка (например, глажение или сушка в тумблере) с тем, чтобы реактивировать водо- и маслоотталкивающие свойства. Использование LAD- продуктов, таких как, например, ANTHYDRIN® LAD, позволяет изделию после стирки и последующей воздушной сушки при комнатной температуре сохранить хорошие водо- и маслоотталкивающие свойства (рис.1.14).

Свойства LAD открывают совершенно новые возможности для артикулов тканей, которые после стирки не могут или не должны подвергаться горячей обработке. Особенно в сфере технического текстиля эти свойства могут обеспечить значительные преимущества.

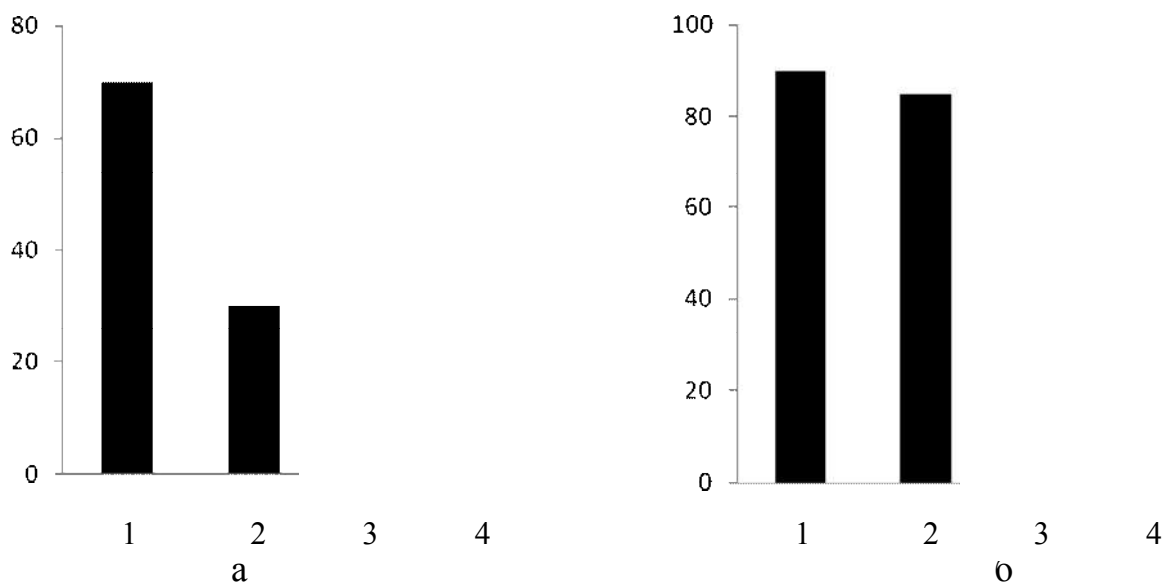


**Рис. 1.14. Влияние второрганической отделки на водо-, и маслоотталкивающие свойства: а - старое поколение; б – LAD-эффект**

*Отделка образцов и методика тестирования.* Обработка всех образцов проводилась по одинаковой методике. За отделкой следовали сушка при 100°C и конденсирование в течение 1 мин при температуре 170°C. После этого следовало кондиционирование при температуре 20°C и относительной влажности воздуха 65% в течение дня. Показатели проверялись по методике AATCC 22-1996 (спрейтест) и AATCC 118-1997 (тест на масло).

Стирка осуществлялась с использованием обычного стирального порошка в стиральной машине. Образцы сушились после стирки при комнатной температуре и вновь исследовались по истечении дня кондиционирования при температуре 20°C и относительной влажности воздуха 65%.

Пример 1. LAD –отделка с использованием продукта ANTHYDRIN® LAD. На рис. 1.15 показаны масло- и водоотталкивающие свойства полиэфирной ткани, обработанной продуктом ANTHYDRIN® LAD в сравнении с аналогичными свойствами при традиционной отделке с использованием продуктов из фторорганики.



**Рис. 1.15. Масло- и водоотталкивающие свойства полиэфирной ткани: а - маслоотталкивающие свойства, б - водоотталкивающие свойства: (1 – 70 г/л ANTHYDRIN® LAD + 1 г/л уксусной кислоты, после отделки; 2 – 70 г/л ANTHYDRIN® LAD + 1 г/л уксусной кислоты, после 5 стирок и сушки на воздухе; 3 – 70 г/л традиционное фторорганическое средство + 1 г/л уксусной кислоты, после отделки; 4 – 70 г/л традиционного фторорганического средства + 1 г/л уксусной кислоты, после 5 стирок и сушки на воздухе)**

Здесь достаточно четко видно, что при использовании ANTHYDRIN® LAD после стирки и сушки при комнатной температуре показатели по спрейте-сту – 80 - 90 и тесту на масло – 3, в то время как стандартные продукты из фторорганики имеют показатели по спрейте-сту – 50 и тесту на масло – 0.

Пример 2. Использование сшивателя. Благодаря использованию соответствующего сшивателя, например POLAPPRET®VIB, предоставляется возможность оптимизировать показатели спрейте-ста и теста на масло. При добавлении этого сшивателя к фторорганике водоотталкивающие свойства значительно улучшаются. Показатель по маслу после стирки при использовании POLAPPRET®VIB повышается на 1 балл, а показатель по спрейте-сту - на 10 баллов.

В зависимости от количества POLAPPRET®VIB, типа артикула ткани и ее поверхностной структуры достигается значительное улучшение устойчивости к стирке. Однако и здесь работает девиз «Много поможет немногому», т.е. наилучшие результаты достигаются при использовании оптимального количества отдельных компонентов. Так, использование слишком большого количества сшивателя приводит к перенасыщенному сшиванию пленки и тем самым к ухудшению устойчивости к стирке.

Пример 3. Комбинация ANTHYDRIN® LAD с дисперсиями. Помимо вышеуказанного также имеется возможность повысить показатели по масло- и водоотталкиванию после стирки за счет использования соответствующей дисперсии. Здесь важным является тот факт, чтобы соотношение используемых продуктов оптимально соответствовало друг другу.

Пример 4. Использование ANTHYDRIN® LAD в покрытии. В сфере тех-

нического текстиля отделка фторорганикой часто используется в покрытиях. При этом как на LAD –свойства продукта ANTHYDRIN® LAD, так и на устойчивость к стирке оказывается лишь незначительное воздействие. Традиционный процесс последующей пропитки можно исключить вовсе. Это позволяет дополнительно экономить время и энергию.

В современных строительных технологиях широко применяются полипропиленовые геотекстильные материалы [76]. Они используются при строительстве зданий и сооружений, автомобильных и железных дорог, взлетных полос аэропортов. Целью применения нетканого геотекстиля является повышение эксплуатационной надежности и сроков службы строительных и дорожных конструкций, улучшение их качества, уменьшение расхода традиционных строительных материалов. Полнота реализации функций нетканых полотен (армирующих, защитных, фильтровальных, дренажных, гидроизоляционных и пр.) и экономичность их использования неразрывно связана с качественными характеристиками геотекстиля, которые, в свою очередь, во многом определяются свойствами полипропиленовых нитей и волокон, образующих полотна.

В Институте химии растворов РАН (г. Иваново) в течение ряда лет ведутся исследования модификации полипропиленовых нитей на стадии формирования в целях улучшения их качественных характеристик [76]. В настоящее время разработаны принципиально новые композиции и способ придания полипропиленовым нитям повышенной прочности и улучшенной способности к дальнейшей переработке [77, 78], основанные на использовании для модификации полипропиленовых нитей ультрадисперсного политетрафторэтилена. Он является продуктом деструкции отходов промышленного тефлона и состоит из смеси низкомолекулярных и высокомолекулярных перфторированных линейных цепей ( $—CF_2—$ )<sub>n</sub>, в низкомолекулярной фракции длина цепей может достигать десятков звеньев [79]. В работе использовали препарат марки «Флуралит», производимый малым инновационным предприятием «Флуралитсинтез» (г. Москва) по оригинальной технологии [80]. Он представляет собой ультрадисперсный порошок, характеризующийся средним размером 0,2-5 мкм [81].

Введение ультрадисперсного препарата «Флуралит» в полипропилен осуществлялось на стадии получения расплава последнего. При этом политетрафторэтилен за счет разницы температур плавления (289°C для ультрадисперсного политетрафторэтилена и 160 -176°C для полипропилена) сохраняется в виде отдельной фазы. Установлено, что введение в полипропилен в процессе формирования нити небольших количеств ультрадисперсного политетрафторэтилена способствует значительному возрастанию прочности нити (табл. 1.3) [82].

В существенный прирост прочности нитей после введения в полипропилен малых количеств наполнителя вносит вклад как низко-, так и высокодисперсная фракции препарата. Как было показано, низкодисперсные частицы политетрафторэтилена на стадии формирования нитей в нагретом состоянии деформируются и вытягиваются в продольном направлении, ориентируясь параллельно фибриллам волокнообразующего полимера и играя роль армирующих элементов. Частицы высокодисперсных фракций наполнителя (до 1 мкм) на

первой стадии кристаллизации полипропилена распределяются в межсферолитном пространстве, причем имеют тенденцию накапливаться в менее упорядоченных, дефектных областях полимера, что повышает степень совершенства субмолекулярных структур, т.е. происходит «залечивание» микродефектов, с которых могло бы начаться разрушение нити. Кроме того, повышается плотность упаковки субмолекулярных образований – сферолитов, а позднее фибрилл, происходит упорядочение структуры полимера, что также положительно сказывается на прочности сформованной из него нити.

Таблица 1.3

Основные полуцикловые характеристики полипропиленовой нити, сформованной с добавками препарата «Флуралит» (по результатам лабораторных исследований)

| Содержание препарата «Флуралит», % масс. | Разрывная нагрузка, сН/текс | Разрывное удлинение, % |
|--|-----------------------------|------------------------|
| Исходная нить                            | 34,8                        | +16,0                  |
| 1  | 29,2                        | +14,1                  |
| 2  | 59,9                        | +23,8                  |
| 3  | 3,3                         | +17,8                  |
| 4  | 127,2                       | +19,1                  |

Наличие частиц политетрафторэтилена в межфибрилярном пространстве улучшает деформационные свойства полипропиленовой модифицированной нити, способствует повышению равномерности волокнистого материала: установлено, что коэффициент вариации нити по разрывной нагрузке в результате введения в полипропилен 2% политетрафторэтилена снижается на 5-8%.

Таким образом, исследования показали, что введение в полипропилен незначительного количества ультрадисперсного политетрафторэтилена обеспечивает придание полипропиленовым нитям повышенной прочности и равномерности по разрывной нагрузке.

Производственные испытания нового способа модификации были проведены при изготовлении полипропиленовых штапельных волокон, предназначенных для производства нетканого материала – полипропиленового иглопробивного геотекстильного полотна торговой марки «ГронТ». Это полотно производится ООО «Технолайн» (г. Отрадный, Самарская обл.) по технологии, аналогичной применяемой при создании полотна «Дорнит». В процессе модификации использовалась полимерная композиция, выпускаемая ООО НПП «Фторполитекс» (г. Иваново).

Качественные характеристики полипропиленового штапельного волокна линейной плотностью 0,67 текс, произведенного на линии Meccaniche Moderne (Италия), представлены в табл. 1.4. Из табл. 1.4 следует, что модифицированные штапельные полипропиленовые волокна приобретают прочность, на 11% превышающую соответствующий показатель ходовых волокон.

Установлено, что иглопробивное полотно, изготовленное из модифицированного волокна, обладает лучшими эксплуатационными характеристиками,

чем полотно из ходового волокна. В частности, оно отличается повышенной прочностью как по длине, так и по ширине.

Таблица 1.4

Физико-механические показатели штапельного полипропиленового волокна для производства иглопробивного полотна (по результатам испытаний ООО «Технолайн»)

| Волокно          | Удельная разрывная нагрузка, мН/текс, не менее | Удлинение при разрыве, %, не более |
|------------------|--|------------------------------------|
| Ходовое          | 345,6  | 39,4                               |
| Модифицированное | 409,4  | 49,25                              |

Особенно важно, что такая характеристика геотекстильного полотна, как толщина при нагрузке 2 кПа, для нетканого материала из модифицированного волокна на 9% выше нормативной. Этот факт свидетельствует о том, что полипропиленовое нетканое полотно из модифицированного волокна в меньшей степени деформируется под действием значительных нагрузок. Таким образом, для достижения необходимого для потребителей эффекта армирования грунтовых и дорожных конструкций можно использовать полотна из модифицированного волокна с меньшей поверхностной плотностью, чем из ходового, что обеспечит заметный экономический эффект.

Одной из важных функций геотекстиля является его гидроизоляционное действие. В связи с этим мы рассматривали влияние модификации полипропиленовой нити политетрафторэтиленом на ее гидрофобные свойства. Нами было показано, что частицы политетрафторэтилена, которые равномерно распределяются по всему объему сформованной нити, частично локализуются и на ее поверхности. Поскольку от наличия на поверхности модифицированной нити фторсодержащего препарата зависит уровень поверхностной энергии полимера, а значит, и его гидрофобность, оценивали способность модифицированного материала к смачиванию водой. О ней судили по краевым углам смачивания полипропиленовой пленки толщиной 100 мкм, содержащей 2% препарата «Флуралит», которая была получена в производственных условиях НПО «Нефтехимия» (Москва). Краевой угол смачивания полипропиленовой пленки за счет введения фторсодержащей добавки увеличился с 88 до 136°.

Таким образом, кроме повышенной прочности, модифицированная ультрадисперсным политетрафторэтиленом полипропиленовая нить приобретает повышенную гидрофобность, что положительно сказывается на гидроизоляционных свойствах нетканого полотна из полипропиленовых волокон.

Суммируя приведенные данные, следует отметить, что модификация полипропиленовых нитей ультрадисперсным политетрафторэтиленом в процессе формования, основанная на новейших научных разработках ученых Российской академии наук, легко реализуется на практике и обеспечивает значительное улучшение потребительских характеристик даже такой высококачественной продукции, как иглопробивное геотекстильное полотно марки «ГронТ», полученное из модифицированного ходового волокна на линии Asselin-Thibaud (Франция).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сулем Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. – М.: Химия, 1976. – 230 с.
2. Орлов Н.Ф., Андросова М.В., Введенский Н.В., Кремнийорганические соединения в текстильной промышленности. – М.: Легкая индустрия, 1966. – 239 с.
3. Адамсон А. Физическая химия поверхности. – М.: Мир, 1979. – С.63, 568.
4. Сафонов В.В. Экспресс-метод оценки смачиваемости текстильных изделий //Заводская лаборатория. –1991.– Т.57. – №3.– С.26-28.
5. Сафонов В.В. Электронные процессы в отделке тканей. – М.: Легпром-бытиздат, 1993.– 153 с.
6. Пащенко А.А., Воронков М.Г., Михайленко П.А., Круглицкая В.В., Ласская Е.А.: Гидрофобизация. – Киев: Наукова думка, 1973. – 230 с.
7. Herlinger H., Kuster B., Volz W.//Melliand Textilber. – 1986.– №1.– P.330-332.
8. Воронков М.Г, Макарская В.М. Аппретирование текстильных материалов кремнийорганическими мономерами. – М.: Наука, 1978. – 78 с.
9. Ребиндер П.А. Физико-химические основы водонепроницаемости и водостойкости. – М.:ВНИИТО силикатной промышленности, 1953.
10. Мельников БН, Захарова Т.Д. Современные способы заключительной отделки тканей из целлюлозных волокон.– М.: Легкая индустрия, 1975. – 208 с.
11. Измайлов Б.А. Вестник МГТУ.– 2011. – №10.
12. Булушева Н.Е., Балашова Т.Д., Журавлева Н.В., Романовская О.А., Чеснокова В.И.: Отделка шелковых тканей: учеб. пособие. – М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2004. – С.478.
13. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелова Г.С.: Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. – М.: Химия, 1975. – 460 с.
14. Журавлева Н.В., Калимова Т.А., Балашова Т.Д.: Водно-, кислотоотталкивающая отделка текстильных материалов различного сырьевого состава с улучшенными потребительскими свойствами. // Изв. вузов. Технология текст. пром-сти. – 2004. – №5.– С.52–54.
15. Кольцова Ю.А., Журавлева Н.В., Измайлов Б.А., Булушева Н.Е. Исследование гидрофобизирующих свойств олиго(алкокси)силоксанов. // Изв. Вузов; Технология текст. пром-сти –2000. – №4. – С.64–66.
16. Слеткина Л.С., Козлова С.Е., Севостьянова Ю.Я. Современные методы получения гидро- и олеофобных текстильных материалов.//ЖВХО им. Д.И.Менделеева., 1981. – Т.26. – №4. – С.55-59.
17. Sawatarc C., Sekigushi Y. Yagi T. Textile Research Journal. –1999. – v.68. – №7.– p.508-514.
18. Исикава Н. Новое в технологии соединений фтора. –М.: Мир,1984.–197 с.
19. Веденеева И.В. Новые дисперсии на основе фторсодержащих полимеров для поверхностного модифицирования целлюлозных волокон: дис... канд. хим. наук. – М.: 2007. –159 с.

20. *Глубиш П.А.* Маслоотталкивающая отделка текстильных материалов. Экспресс-информация. – М.: ЦНИИТЭИлегпром. –1974. – 22 с.
21. *Жданова Ю.П.* Разработка новых методов получения целлюлозных материалов с масло-, водоотталкивающими свойствами: дис... канд. техн. наук.-М.: 1981.–162 с.
22. Graft copolymerization of polyester fiber with a fluorine-containing monomer/M.Louati [ &oth.]//Text.Res.J.– 1999.– V.69.– №5. – p.381-387.
23. *Титкова Л.В.* Синтез новых фторсодержащих сополимеров и использование их для придания целлюлозным материалам масло-, кислотоотталкивающих свойств: дис...канд. техн. наук. – М.: 1983. –195 с.
24. Заявка 1174484 МПК<sup>7</sup> С 09 К 3/18, 06 М 15/277. Водно- и маслоотталкивающая композиция и способ ее получения /Ohary Kazuya [и др.].- №00900843.4; заявл. 20.01.00; опубл. 23.01.02.-РЖХ 02.16.-19Ф107П.
25. Пат. 6165545 США, МПК<sup>7</sup> В 32 В 35/00. Способ обработки тканей для удаления масел и водоотталкивающих средств./Moody Ricard J., Moody Richard J.- №09/372492; заявл. 12.08.99; опубл. 26.12.00.- РЖХ 02.04.-19Ф120П.
26. Пат. 6737489 США, МПК<sup>7</sup> С 08 F 114/18. Полимеры, содержащие перфторвиниловые эфиры и их применение/Linert Jeffrey G. [и др.].-№09/861782; заявл. 21.05.01; опубл. 18.05.04.- РЖХ 05.02.-19Ф104П.
27. Пат. 6592988 США, МПК<sup>7</sup> D 02 G 3/00. Водно- и маслоотталкивающая антистатическая композиция/Thompson Delton R., Klun Thomas P., Lamanna William M.- №09/474711; заявл. 29.12.99; опубл. 15.07.03.- РЖХ 04.07.-19Ф103П.
28. Заявка 1221469 ЕПВ, МПК<sup>7</sup> C09 G1/14. Отделочное средство и способ его использования/Ogawa Kazufumi.- №02002057.4; опубл. 10.07.02.- РЖХ 02.22.-19Ф107П.
29. Пат. 6180740 США, МПК<sup>7</sup> C08 F 118/00, C 08 F 120/22. Водные эмульсии с увеличенной стабильностью на основе фторсодержащих сополимеров/Fitzgerald John J. –№09/244712; заявл. 04.02.99; опубл. 30.01.01.- РЖХ 02.03.-19Ф99П.
30. Заявка 1201815 ЕПВ, МПК<sup>7</sup> D06 М 15/277, D 06 М 15/263. Водоотталкивающие композиции./Shimada Toyomichi, Kaneko Kyoichi, Maekawa Takashige. – №01125364.8; заявл. 29.10.01; опубл. 02.05.02.- РЖХ 02.19.-19Ф106П.
31. Пат. 6740251 США, МПК<sup>7</sup> D 06 М 15/00, D 06 М 15/256. Фторирование для придания грязеотталкивающих свойств/Materniak Joyce Monson, Murphy Michael. –№10/207405; заявл. 29.07.02; опубл. 25.05.04.- РЖХ 05.02.-19Ф106П.
32. Пат. 6207250 США, МПК<sup>7</sup> В 32 В 3/10. Обработка тканей/Bullock Kyle, Rubin Craig A., Rybin Randy B. –№09/050514; заявл. 30.03.98; опубл. 27.03.01.- РЖХ 02.07.-19Ф102П.
33. Пат. 6165920 США. МПК<sup>7</sup> В 32 В 5/18. Обработка текстильных материалов для придания им водостойкости, стойкости к пятнам и антимикробных свойств /Rubin Craig A., Rybin Randy B., Bullock Kyle. –№09/283379; заявл. 31.03.99; опубл. 26.12.00.- РЖХ 02.01.-19Ф95П.
34. Пат. 6024823 США, МПК<sup>7</sup> В 05 В 31/00 Water-resistant and stainresistant, antimicrobial treated textile fabric/Rubin Craig A., Rybin Randy B., Bullock Kyle. – №08/687527; заявл. 21.03.95; опубл. 15.02.00.



35. *Слеткина Л.С.* Новые фторсодержащие сополимеры для антиадгезионной обработки волокнистых материалов/ Л.С. Слеткина, Л.В.Редина, Н.В. Колоколкина//Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. –1996. – №5.– С.44-48.
36. *Слеткина Л.С.и др.* Использование новых фторсодержащих сополимеров для получения волокон с пониженной смачиваемостью //Хим. волокна. – 1997.– №2. – С.35-37.
37. *Плотникова Е.В. и др.* Новые методы модифицирования поверхности химических волокон с целью снижения смачиваемости//Хим. волокна, 1999. – №4. – С.22-24.
38. *Редина Л.В. и др.* Эффективность использования отечественных и импортных препаратов для придания волокнистым материалам масло- и водоотталкивающих свойств// Хим. волокна. – 1999. – №2. – С.14-15.
39. Evaluating fluorinated acrylic lattices as textile water and oil repellent finishes/V. Castelvetro [&oth.]//Text. Res.J.-2001.-V.71.- №5.-P.399-406.
40. Заявка 1088873 ЕПВ, МПК<sup>7</sup> C09 K 3/18. Вододиспергируемая водо- и маслоотталкивающая композиция/Shimada To /Y.Satoyomichi, Maekawa Takashige. –№00912932.1; заявл. 29.03.00; опубл. 04.04.01.- РЖХ 01.15.-19Ф106П.
41. Xu. W. Applying a nonformaldehyde crosslinking agent to improve the washing durability of fabric water repellency/Welin Xu, Tienwei Shyr// Text. Res.J. – 2001.– V.71.– №9. – P.751-754.
42. Effect of crosslinking agents on water repellency of cotton fabrics treated with fluorocarbon resin [&oth.]//Text. Res.J.– 1994. – V.64.– №6. – P.316-320.
43. Washing durability of cotton coated with a fluorinated resin: an AFM, XPS and low frequency mechanical spectroscopy study/D.Junue [&oth.]//Text. Res.J.– 2002.– V.72. – №9. – P.832-843.
44. *Мицук Н.А.* Теоретический анализ кинетики коагуляции в броуновских дисперсных системах//Коллоидный журнал.– 2005. – Т.67. – №3. – С.381-391.
45. *Волков В.А., Жиронкин А.Н., Сорокина Л.А.* Влияние коллоидно-химических свойств латексов фторсодержащих полимеров и фторуглеродных ПАВ на модификацию тканей//Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 1996. –Т.39. – №2. – С.63-68.
46. *Колоколкина Н.В. и др.* Эффективность применения латексов фторсодержащих сополимеров, стабилизированных различными ПАВ, для снижения смачиваемости волокнистых материалов//Текст. химия. – 1995. –№2. – С.54-58.
47. *Волков В.А., Жиронкин А.Н., Сорокина Л.А.* Влияние коллоидно-химических свойств латексов фторсодержащих полимеров и фторуглеродных ПАВ на модификацию тканей//Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 996. – №1.– С.51-55.
48. *Шабанова Н.А., Цун-син Т.И., Мусабегов К.Б.* Агрегативная устойчивость смесей золя коллоидного кремнезема и олистирольного латекса//Коллоидный журнал.– 2001.– Т.63. – №5. – С.711-714.
49. *Редина Л.В.* Модифицирование полиэфирных волокон с целью придания им антиадгезионных свойств//Хим. волокна.– 2001. – №6. – С.15-17.

50. *Хавкина Б.Л., Талагаева Н.А.* Исследование адсорбции дисперсной фазы латексов акриловых сополимеров волокнами различной природы// Коллоидный журнал.– 1980. – Т.42. – №5.– С.1019-1021.
51. *Елисеева В.И.* Полимерные дисперсии. – М.: Химия. –1980. –296 с.
52. *Воюцкий С.С.* Аутогезия и адгезия высокополимеров. – М.: Ростехиздат.– 1960. – 244 с.
53. *Елисеева В.И., Жарков М.Н., Разумовская Е.Н.* – М.: Легкая индустрия.– 1967. –156 с.
54. *Лебедев А.В.* Коллоидная химия синтетических латексов. – Л.: Химия, 1976.– 100 с.
55. *Воюцкий С.С., Штарх Б.В.* Физико-химия процессов образования пленок из дисперсий высокополимеров. – М.: Гизлегпром, 1954. – 176 с.
56. *Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Сумм Б.Д.* Смачивание твердых тел водными растворами бинарных смесей ПАВ. Смачивание низкоэнергетических поверхностей// Коллоидный журнал. – 2003. – Т.65. – №3. – С.316-322.
57. *Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Сумм Б.Д.* Смачивание твердых тел водными растворами бинарных смесей ПАВ. Смачивание высокоэнергетических поверхностей// Коллоидный журнал. – 2003. –Т.65. – №3. – С.323-327.
58. *Соболева И.А., Сумм Б.Д.* Кинетика десмачиваемости гидрофобных поверхностей при испарении капель растворов ПАВ// Коллоидный журнал.–2003.– Т.65. – №1. – С.98-102.
59. Синтез латексов и их применение./Под ред. А.В.Лебедева и др. – Л.: ГНТИХЛ. – 1961. – 368 с.
60. *Устинова З.М., Фодиман Н.М., Воюцкий С.С.* Электронно-микроскопические исследования пленок, полученных из вулканизованных и невулканизованных латексов//Коллоидный журнал. –1973. – Т.35. –№1.– С.95-98.
61. Полимеризационные пленкообразователи/Под ред. В.И.Елисеевой. – М.: Химия, 1971. – 214 с.
62. *Жаркова Н.Г., Елисеева В.И., Зубов П.И.* Влияние химического строения полимера на процесс пленкообразования из латексов//Высокомол. соед. Серия А.– 1967. – Т.9. – №6. – С.1201-1206.
63. *Меньшикова А.Ю. и др.* Синтез карбоксилированных монодисперсных латексов и их самоорганизация в тонких пленках//ЖПХ. – 2005. – Т.78. – №1.– С.161-167.
64. Технология переработки латексов/Под ред. Д.П.Трофимовича, В.А. Берестенева. – М.: Научтехлитиздат, 2003.–372 с.
65. *Зубов П.И., Сухарева Л.А.* Физико-химические пути понижения внутренних напряжений при формировании полимерных покрытий//Коллоидный журнал.– 1976. – Т.38. – №4. –С.643-655.
66. *Сухарева Л.А., Стефанская Р.Г., Зубов П.И.* Влияние рН среды на процесс формирования и свойства покрытий из латексов акриловых полимеров// Коллоидный журнал. – 1974. – Т.36. – №3. – С.597-601.
67. *Плотникова Е.В. и др.* Эффективность использования электролитов при получении волокнистых материалов с пониженной смачиваемостью//Хим. волокна.– 1999. – №1.– С.36-39.

68. Мовчан Т.Г. и др. Устойчивость фторсодержащих латексных дисперсий и ее влияние на свойства формируемых пленок// Коллоидный журнал. – 2003. –Т.65. – №1.– С.55-61.

69. Волков В.А. и др. Влияние природы эмульгатора и коллоидно-химических свойств латексов фторсодержащих полимеров на маслоотталкивающие свойства тканей.// ЖПХ. – 1994. –Т.67. – №10. – С.18-21.

70. Слеткина Л.С. и др. Влияние коллоидно-химических свойств фторорганических латексов на эффективность модифицирования волокнистых материалов. //Хим. волокна.– 1992. – №3. – С.37-38.

71. Заявка 2000101846/04 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С 08 J14/18. Способ получения эмульсионной полимеризацией водных дисперсий фторполимера с частицами различного размера/Бледель Херманн, Лер Гернот, Гроссманн Герд.- №19726802.1; заявл. 18.06.98; опубл. 27.11.01.- РЖХ 02.13.- 19С276П.

72. Pei-Yuan, H. Preparation of fluoroacrylate nanocopolymer by miniemulsion polymerization used in textile finishing/Pei-Yuan Huang, Yu-Chou Chao, Yih-Tyan Liao//J. of Appl. Polym. sci.- 2004.- V.94.-P.1466-1472.

73. Пат. 6020061 США, МПК<sup>7</sup> B32 В 7/12. Emulsion polymerization using polymeric surfactants/S.M.Hurley, F.C. Hansen, S.C. Johnson.- №08/842696; заявл. 15.04.97; опубл. 01.02.00.

74. Водные дисперсии фторполимеров с частицами различного размера/ Бледель Херманн и др. - №2000101846/04; заявл. 18.06.98; опубл. 27.11.01.- Бюл.№33.

75. Менди Раиш, Паулини Т. Новые фторорганические средства – поколение с эффектом LAD/ Текст. пр-сть. Научный альманах. – №1. –2. – 2006. – С.41-42.

76. Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Арсеньева С.А., Белова О.О. Получение нетканых полипропиленовых геотекстильных материалов с улучшенными качественными характеристиками. /Текстильная промышленность.–2001. – №6, 7. – С.44-46.

77. Композиция для получения комплексных полипропиленовых нитей. Патент RU№ 2394945 С1 от 20.07.2010. Авторы: Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Морыганов А.П., Базаров Ю.М., Терехов А.С., Бузник В.М.

78. Способ получения комплексных полипропиленовых нитей. Патент RU№2411312 С1 от 10.02.2011. Авторы: Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Морыганов А.П., Базаров Ю.М., Терехов А.С., Бузник В.М.

79. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение/Под ред. акад. В.М.Бузника.–Томск: Изд-во НТЛ, 2009.– 192 с.

80. Способ обработки фторопласта. Патент RU№2326128 от 10.03.2008. Авторы: Гришин М.В., Терехов А.С., Гришин Н.М.

81. <http://www.fluralit.ru>

82. Пророкова Н.П., Бузник В.М., Кирюхин Д.П., Кумеева Т.Ю., Вавилова С.Ю. Перспективные направления модификации синтетических волокнистых материалов иммобилизацией ультра- и наночастиц фторполимеров //Дизайн. Материалы. Технологии. – 2009.– №4(11). – С. 95-99.

## **ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ С ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТЬЮ**

### **2.1. Термохимические свойства волокон**

Пожары приводят к огромным материальным и людским потерям. Анализ причин гибели людей во время пожаров показал, что 55% смертных случаев возникало от отравления газами и дымом, 38% – от ожогов и обваривания. Текстильные материалы являются источниками опасности во время пожаров и порой источниками самих пожаров, так как могут возгораться и при горении выделяют большое количество энергии, дыма и газов, способствуют распространению пламени.

Особенно необходима огнезащита текстильных материалов, используемых в качестве напольных покрытий, обивочных тканей для авиационной, автомобильной промышленности, для одежды металлургов, пожарных, летчиков, сварщиков, для бытовых целей, интерьеров театров и других общественных зданий, больниц, школ. Материалы с огнезащитными свойствами необходимы для пошива мундиров, комбинезонов, изготовления палаток, тентов, покрытий техники, камуфляжных сеток и др.

Для создания защитной одежды в мире в основном используются ткани из натуральных волокон, защитные свойства которых определяются толщиной, массой и эффективностью пропитки. Для производства высококачественной защитной одежды в настоящее время стали использоваться различные синтетические волокна и нити с повышенными факторами защиты или их в смеси с натуральными волокнами.

Появление новых термо- и огнестойких волокон, арамидных высокопрочных и высокомодульных волокон в смеси с натуральными волокнами и с огнезащитной отделкой позволили разработать принципиально новые, более комфортные огнестойкие материалы и средства индивидуальной защиты (СИЗ), обеспечивающие конкурентоспособность и безопасные условия труда работающих в особо опасных производствах. Огнезащитный костюм представлен на рис. 2.1.



**Рис. 2.1. Огнезащитный костюм**

Определена ежегодная потребность в огнезащитных тканях и костюмах по отраслям промышленности (табл. 2.1).

Для нефтегазового комплекса, электроэнергетики, металлургии и стекольной промышленности эта потребность составила соответственно – 1,2 – 1,35, 1,8, 1,25 и 0,25 млн.п.м в год и 240 – 270, 360, 250 и 50 тыс. костюмов.

Общая потребность в огнезащитных тканях по РФ составила 4,5 – 4,7 млн. п.м в год; в огнезащитных костюмах – 900 – 940 тыс. шт. СИЗ могут включать термо- и огнезащитное белье, подшлемники, шлем – маски, перчатки, удлиненные носки и др.

Среди документации предложены технические условия ТУ 8388-003-00302178-2009 «Ткани термо-, огнезащитные технические»:

специального назначения ТУ 8388-002-00302178-2011;

«Белье трикотажное мужское, огне-, термозащитное специального назначения» ТУ 8418-003-00302178-2011;

«Подшлемники и шлем-маски трикотажные огне-, термозащитные специального назначения» ТУ 8458-006-00302178-2011;

«Перчатки трикотажные мужского огне- термозащитные специального назначения» ТУ 8444-005-00302178-2011;

«Носки мужские огне- термозащитные специального назначения» - ТУ 8438-004-00302178-2011.

Ткани с пониженной горючестью должны обладать свойством самозатухания после удаления источника воспламенения и не гореть или тлеть в пламени, а также не должны быть токсичными, не оказывать раздражающего действия на кожу человека. Другим требованием является также минимальное выделение дыма и токсичных газов. Защитная одежда, предохраняющая от действия тепла и пламени, должна оцениваться не только по невоспламеняемости, но и по другим видам воздействия, в том числе по излучению конвекционного тепла, действию брызг металла, прожиганию и др.

Текстильные материалы, в основе которых лежат природные или химические волокна, широко применяются во многих отраслях народного хозяйства и в быту. По данным статистики, при пожаре текстильные материалы, как правило, опасны на ранней стадии его развития, так как могут способствовать распространению огня по зданию. Они легко воспламеняемы, быстро горят и, обладая высокой дымообразующей способностью, выделяют высокотоксичные газообразные продукты. Текстильные материалы могут возгораться не только от открытого огня, но и от электрического разряда при минимальной энергии 4,8 мДж в чистом O<sub>2</sub> [1].

Особенно риск возгорания возрастает в местах общественного пользования – в гостиницах, концертных залах, больницах, детских учреждениях, на транспорте и т.д., где широко используются занавеси, настенные и напольные покрытия, мягкая мебель и прочее.

В связи с этим в настоящее время весьма актуальной проблемой является разработка эффективных способов огнезащиты волокон и тканей с целью снижения их пожароопасности. При оценке эффективности огнезащитного состава необходимо учитывать устойчивость огнезащитных свойств в процессе мокрых

обработок [2].

Огнезащитные обработки можно подразделить на обработки, придающие невоспламеняемость, и на обработки, придающие огнестойкость. Невоспламеняемость придается декоративным обивочным интерьерным тканям, используемым для изготовления занавесей, гардин, штор, а также тканям, используемым для детской, туристической и производственной одежды. Эти ткани не воспламеняются, но при контакте с открытым пламенем разрушаются.

К огнестойким материалам относятся материалы, устойчивые к действию высоких температур и способные обеспечить полную защиту от огня. К ним относятся ткани для спецодежды пожарных, сталеваров, литейщиков, для противопожарных одеял и др.

Для подавления процесса горения необходимо, чтобы выделяющаяся при горении энергия  $E$  была меньше теплотерь  $Q$  в окружающее пространство [3]. Термохимические показатели волокон приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Термохимические показатели волокон

| Волокно      | $T_{\text{воспл. от постор. источника}}$ | $T_{\text{самовосп.}}$ | $T_{\text{плам.}}$ | $Q_{\text{сгор, ккал/г}}$ | Кислор. индекс |
|--------------|--|------------------------|--------------------|---------------------------|----------------|
| Хлопок       | 350                                      | 400                    | 800                | 4,5                       | 19,0           |
| Вискозное    | —  | —                      | —                  | —                         | 18,6           |
| Шерсть       | 325                                      | 590                    | 680                | 4,95                      | 25,2           |
| Найлон 6.6   | —  | 532                    | 875                | 7,9                       | 20,1           |
| Лавсан       | 390                                      | 500                    | 720                | 5,7                       | 20,6           |
| Нитрон       | 250                                      | 515                    | 850                | 8,6                       | 18,2           |
| Полипропилен | 375                                      | 495                    | —                  | 10,5                      | 18,6           |

Горение текстильных материалов состоит из следующих этапов:  
теплопередача от источника к материалу;  
термическое разложение полимерной структуры (пиролиз);  
диффузия и конвекция продуктов термического разложения;  
кинетические реакции атмосферного кислорода и продуктов термического разложения.

Огнезащитные свойства могут придаваться материалам на любой стадии горения.

Модель процесса горения можно представить следующим образом (рис.2.2) [4].

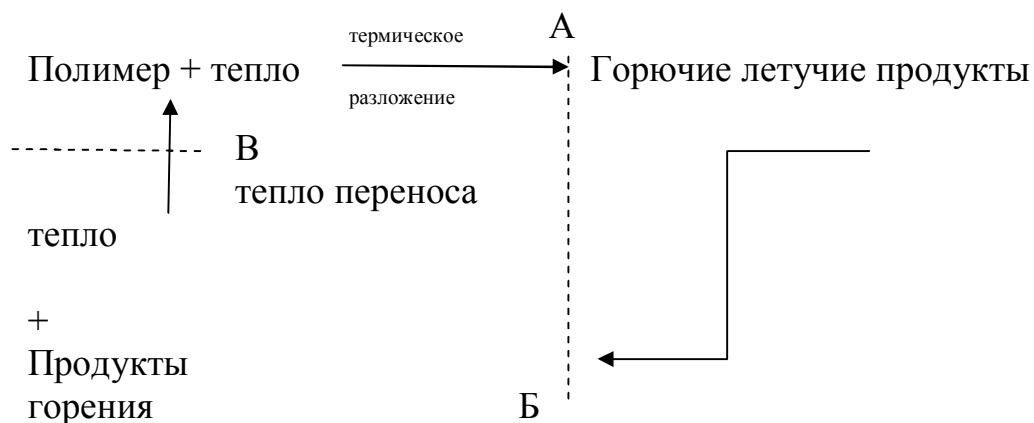
Горение - это гетерогенный процесс. С увеличением массы ткани скорость горения уменьшается из-за замедления диффузии кислорода, температурных перепадов между внешними и внутренними слоями.

С термохимической точки зрения для подавления процесса горения необходимо, чтобы выделяющаяся при горении энергия  $E_{\text{г}}$  была меньше теплотерь в окружающее пространство  $E_{\text{тп}}$  [5]:

$$E_{\text{гор}} < E_{\text{тп.}}$$

Не должно выделяться много дыма и токсичных газов. Вещества, обеспечивающие выполнение этого условия путем снижения или поглощения выде-

ляющей при горении энергии, называются антипиренами.



**Рис.2.2. Модель процесса горения**

Антипирены подразделяются на три класса:

- поглощают тепло, активные в конденсированной фазе и эффективные в субстрате, уменьшают количество газов за счет замедления деструкции. К ним относятся антипирены, разлагающиеся при повышенных температурах с поглощением большого количества тепла, уменьшающие выделение энергии;
- активные в газовой фазе, уменьшающие количество выделившегося тепла за счет замедления процесса окисления путем обрыва цепи, замедляют горение, что уменьшает количество освободившейся энергии, снижает температуру горения. К ним относятся галогеносодержащие соединения, щавелевокислый аммоний, разлагающийся на  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ , не поддерживающие горение;
- способствующие образованию карбонизованного остатка кокса путем изолирования массы полимера от доступа кислорода.

Существует множество подходов для придания материалам огнезащитных свойств, в том числе: пропитывание водными растворами или эмульсиями антипиренов, образование нерастворимых полимеров на поверхности волокон или ткани, взаимодействия антипирена с функциональными группами волокна, приводящее к образованию фосфорсодержащих эфиров целлюлозы, синтез привитых эфиров целлюлозы, о чем будет более подробно описано ниже. Большинство фосфорсодержащих соединений обладают огнезащитными свойствами, особенно в смеси с галогеном или азотосодержащими соединениями.

Все методы придания огнезащитных свойств основаны на введении антипиренов, изменяющих или замедляющих отдельные стадии горения [6].

Для снижения горючести используют: фосфорсодержащие соединения, соединения азота и фосфора, галоидсодержащие вещества (имеющие в своем составе бром, хлор) и некоторые другие; синтез сополимеров, включающих в состав элементарных звеньев атомы фосфора, галоидов и др., и получение на их основе химических волокон; химическая модификация текстильных полотен веществами, содержащими антипирены, на стадии отделки; в некоторых случаях возможно нанесение на текстиль пленочных покрытий из малогорючих полимеров или полимеров с антипиренами; применения для изготовления текстиля смесок волокон с компонентами, имеющими более низкую горючесть и не-

которых других [7].

## 2.2. Методы оценки огнезащитных свойств текстильных материалов

Методы испытаний огнезащитных свойств текстильных материалов включают в себя определение следующих основных показателей:

- воспламеняемость;
- скорость распространения пламени по различным направлениям;
- кислородный индекс;
- калориметрические;
- состав и количество дыма и токсичных газов, выделяемых текстильным материалом при горении;
- огне- и термозащитные свойства текстильных материалов специального назначения;
- испытания воспламеняемости ковровых покрытий и изделий;
- устойчивость к расплавленным брызгам металлов.

Разнообразие методов испытаний связано с широким ассортиментом и функциональностью текстильных материалов и предъявляемыми к ним требованиями.

Наиболее распространенными характеристиками огнезащищенных материалов являются воспламеняемость, скорость распространения пламени и величина кислородного индекса.

При определении скорости горения положение образца может быть различным: горизонтальное, вертикальное, под различными углами. Для вертикально расположенных образцов длина обугленного участка не должна быть более 15 мм, время остаточного горения не должно быть более 10 с и образец ткани не должен плавиться. Испытания легковоспламеняющихся тканей обычно проводят при наклонном закреплении образцов, а тканей специального назначения – при горизонтальном закреплении (ГОСТ 15898 – 78).

Количественной характеристикой горючести текстильных материалов является также величина кислородного индекса, который определяет минимальную долю кислорода в смеси с азотом, при которой поддерживается горение образца пламенем. Он характеризует степень горючести летучих продуктов в распаде полимеров, влияние строения и состава антипирена на воспламеняемость текстильного материала. Его определяют по формуле

$$КИ = \frac{V_k}{V_k + V_A} \cdot 100\%,$$

где  $V_k, V_A$  – объемный расход кислорода и азота соответственно, в л/мин.

Кислородные индексы некоторых полимеров приведены в табл. 2.2.

Большое внимание уделяется дифференциально-термическому (ДТА) и термогравиметрическому (ТГА) показателям, регистрирующим тепловые эффекты при постоянном подъеме температуры образца, а также изменение массы



образца. Содержание газов и дыма, а также продукты разложения обычно определяются газохроматографическим и масс – спектрометрическим способами.

Таблица 2.2

Кислородный индекс некоторых полимеров

| Полимерный материал | КИ, % | Полимерный материал | КИ, % |
|---------------------|-------|---------------------|-------|
| Полиметилметакрилат | 17    | Найлон              | 25    |
| Полиэтилен          | 17    | Полифениленоксид    | 30    |
| Полипропилен        | 17    | Поливинилхлорид     | 47    |
| Полистирол          | 18    | Поливиниледенхлорид | 60    |
| Поливиниловый спирт | 22    | Политетрафторэтилен | 95    |

Арамидные волокна, часто используемые при изготовлении спецодежды, защищающей от действия высоких температур и огня, не обеспечивают защиту от брызг расплавленного металла. Ткани из стекловолокна не защищают от конвективного нагрева из-за высокой теплопроводности, несмотря на то, что устойчивы к действию пламени. Предложен прибор для определения устойчивости ткани к брызгам расплавленного металла.

Дым в условиях пожара представляет угрозу для жизни человека. Поэтому проводят оценку дымообразующей способности материалов. Согласно ГОСТу 12.1.044-89 материалы подразделяются на три группы:

- с малой дымообразующей способностью с коэффициентом дымообразования до 50;
- с умеренной дымообразующей способностью с коэффициентом дымообразования от 50 до 500;
- с высокой дымообразующей способностью с коэффициентом дымообразования свыше 500.

В строительстве в соответствии со СНиПом 21-01-97 горючие строительные материалы по дымообразующей способности делятся на три группы:

- Д1 (с малой дымообразующей способностью);
- Д2 (с умеренной дымообразующей способностью);
- Д3 (с высокой дымообразующей способностью).

При этом необходимо учитывать и другие факторы: состав продуктов разложения, скорость и др.

В целом проблема количественной оценки по проблеме огнезащитности предопределила необходимость создания международных и национальных стандартов: ISO 1334, МЭК60695-7-50,51; НФПА-269, ASTM-E 1678-96, НПБ 244-97.

Было предложено оценивать материалы по их удельным индексам токсичности (ИТ<sub>уд.</sub>). Индекс ИТ<sub>уд.</sub> учитывает концентрацию веществ, образующихся в стандартных условиях горения (или разложения при определенной температуре), ПДК этих веществ, жизненно важную O<sub>21</sub> и реальную O<sub>21</sub> концентрацию кислорода:

$$ИТ_{уд} = K \left\{ \frac{[O_2]_{ж}}{[O_2]} + \frac{[CO]}{[CO]_{пдк}} + \frac{[X]}{[X]_{пдк}} + \dots \right\},$$

где X – продукт сгорания, образующийся при сгорании 1 г материала и распределения в 1 м<sup>3</sup> окружающей среды, млн<sup>-1</sup>; K – константа, учитывающая выделение веществ при горении с единицы поверхности в единицу объема окружающей среды.

Показатель токсичности может быть выражен и параметры Н<sub>Cl,50</sub> в единицах насыщенности материала на единицу объема помещения (кг/м<sup>3</sup>), вызывающий гибель 50% подопытных животных.

### 2.3. Механизмы придания огнезащитности

Как уже отмечалось, выделяют три класса антипиренов, механизмы действия которых отличаются между собой.

К первому классу антипиренов – относятся вещества, разлагающиеся при повышенных температурах с поглощением большого количества тепла, что тем самым уменьшает выделение энергии (Al(OH)<sub>3</sub>, MgSiO<sub>3</sub>. ΔH>>0).

В настоящее время тригидрат оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O имеет самый большой объем производства среди всех соединений, применяемых в технологии полимеров в качестве антипиренов. В Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O вода составляет около 35% по массе, а дегидратирование является эндотермическим процессом, протекающим в несколько стадий в интервале температур 230-330°C. Механизм его действия можно представить следующим образом: во-первых, эндотермичность процесса дегидратирования снижает температуру разлагающегося материала; во-вторых, большое содержание воды в смеси с летучими продуктами разложения полимера приводит к экранированию пламени и способствует его тушению; в –третьих, нелетучая зола Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхности материала защищает более глубокие слои полимера. Следует отметить, что оксид алюминия проявляет синергизм с хлорсодержащими соединениями.

Антипирены второго класса замедляют горение, что уменьшает количество освободившейся энергии, снижает температуру горения. Это галогенсодержащие соединения, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и щавелевокислый аммоний, разлагающиеся на CO<sub>2</sub> и NH<sub>4</sub>, не поддерживающие горение.

К антипиренам третьего класса относятся антипирены, способствующие образованию карбонизованного остатка, изолируя массу полимера от доступа кислорода. Добавление неорганических металлов вызывает синергизм. В последнем случае это вещества, работающие в конденсированной фазе за счет образования структур с высокой термической устойчивостью, ограничивающих подвод тепла и диффузию кислорода к материалу.

Решение заключается в образовании сшивок и в структурировании полимерной матрицы в присутствии ряда химических соединений, приводящих к развитию вспенивающих структур под действием тепла и пламени. Компонентами вспенивающих систем являются:

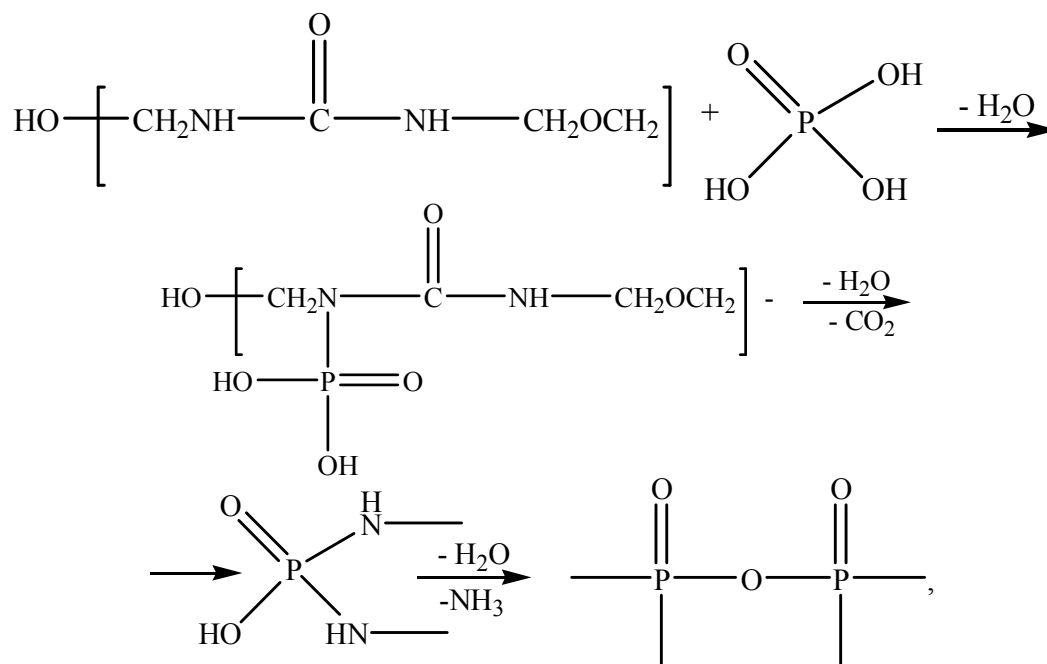
- неорганическая кислота или кислая соль;
- полигидроксильные соединения с азотсодержащими соединениями – амины или амиды;
- вещество, разлагающееся с большим количеством газообразных веществ.

Композиция при нагревании образует пенококсы, препятствующий процессу горения. Меламинофосфат одновременно является амином и источником кислоты.

Выделяют две схемы образования вспененного слоя.

Схема 1. Модифицированный полимер является источником углерода, способный сам участвовать в образовании вспенивающейся структуры. В этом случае нет необходимости вводить соединения, служащие источником углерода. Например, при взаимодействии фосфорной кислоты с карбамидоформальдегидной смолой, имеющей амидные группы, образуются фосфорилированные нуклеофильные центры, что приводит в ходе пиролиза к накоплению в конденсированной фазе соединений с P – N – C, P – N – P, P – O – P структурными элементами в виде водного расплава. Карбонизованный остаток композиции составляет 18%, тогда как для олигомера он составляет 2%.

Показано, что вязкий расплав полиамидофосфатов, образующихся по реакции взаимодействия карбамидоформальдегидной смолы с фосфорной кислотой:



способствует формированию вспененного карбонизованного слоя на волокне и вносит вклад в эффект огнезащиты, подавляя термоокисление пенококсов.

Схема 2. Реализуется, когда модифицированию подвергается некарбонирующиеся полимеры (полиэтилен, полипропилен и др.). В этом случае наиболее важным является оптимизация компонентов, взятых из обозначенных классов вспененных систем, в том числе и для поликарбамидных волокон.

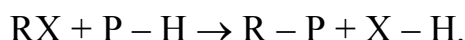
Антипирены могут ингибировать процессы термолитиза как в конденсированной фазе, так и в газовой фазе пиролиза. Процесс горения и окисления по-

лимеров протекает по радикально-цепному механизму в кислородной среде. Наиболее активными являются свободные радикалы  $\text{H}^\bullet$  и  $\text{OH}^\bullet$ . Действие таких антипиренов в газовой фазе заключается в следующем:

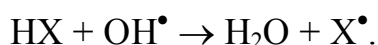
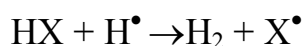
- разбавление легковоспламеняющихся продуктов в зоне пламени. При этом происходит снижение температуры пламени, что приводит к уменьшению тепла, выделяющегося при горении материала;
- ингибирование радикальных реакций за счет взаимодействия с радикалами образующихся при термолизе и горении полимеров.

Механизм действия галогеносодержащих замедлителей горения может заключаться в следующем.

На первом этапе протекает реакция между галогеносодержащим антипиреном  $\text{RX}$  и волокном  $\text{PH}$  с образованием галогеноводорода:

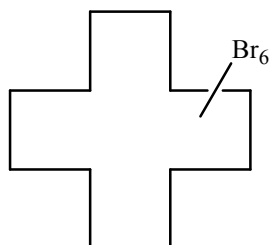


Образующийся галогеноводород далее взаимодействует с активными радикалами  $\text{H}^\bullet$  и  $\text{OH}^\bullet$ , в результате чего образуются менее активные радикалы  $\text{X}^\bullet$ , что и приводит к ретардации скорости горения:

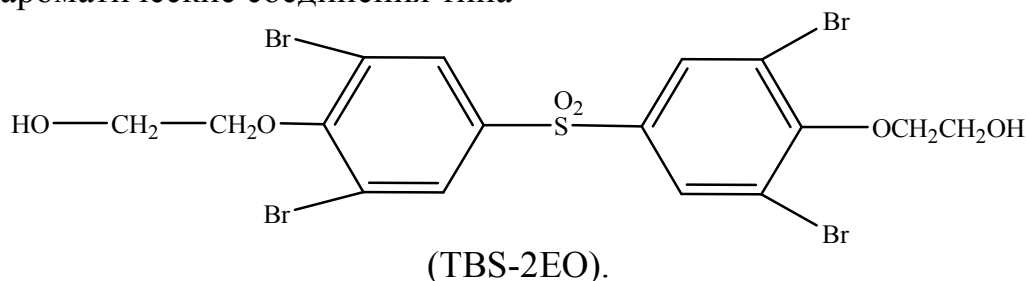


В ряде работ показано, что среди галогеносодержащих антипиренов самыми эффективными являются бромсодержащие соединения из-за наиболее слабых связей углерод – бром, например

- гексабромциклододекан

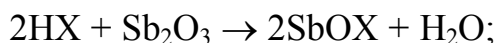
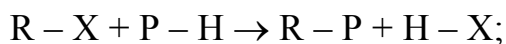


- ароматические соединения типа



Однако некоторые распространенные бромсодержащие замедлители горения, такие как декабромдифенилоксид, не распадаются в ходе реакции до  $\text{HBr}$ , а видимо, действуют на окислительные процессы, протекающие в газовой фазе. Аналогично галогеносодержащим антипиренам действуют и соединения сурьмы, например  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . При совместном их действии часто проявляется си-

нергический эффект, как полагают, за счет образования  $SbX_3$  по следующим схемам:



С повышением температуры могут протекать и следующие реакции



Галогенид сурьмы  $SbX_3$  является летучим соединением, играющим определяющую ингибиторную роль в газовой фазе.

Недостатком использования бромсодержащих антипиренов является то, что при температурах выше  $600^\circ C$  образуются токсичные продукты, в связи с чем антипирены, действующие в конденсированной фазе, являются более перспективными.

Ингибирование в конденсированной фазе обусловлено, главным образом, протеканием физико-химических процессов, в результате которых уменьшается подвод тепла к материалу. При увеличении температуры такие вещества эндотермически разлагаются с большим поглощением тепла ( $\Delta H > 0$ ). При этом температура пламени снижается и тем самым ограничивается подвод тепла к волокну. Результатом этого является ретардация процесса термоокислительного разложения.

Примером могут служить гидроксиды Al, Zn, Mg –  $Al(OH)_3$ ,  $Mg(OH)_2$ ,  $Zn(OH)_2$ . Так,  $Al(OH)_3$  разлагается при температурах  $240^\circ C$  и  $320^\circ C$  по реакции:



Этот процесс приводит к уменьшению количества тепла, выделяющегося при горении волокна, что сокращает тепловой поток. Кроме того, выделяющаяся вода разбавляет летучие продукты в газовой фазе.

В случае  $Mg(OH)_2$  разложение протекает при более высокой температуре  $330-460^\circ C$ , что используется для более термостойких полимеров:



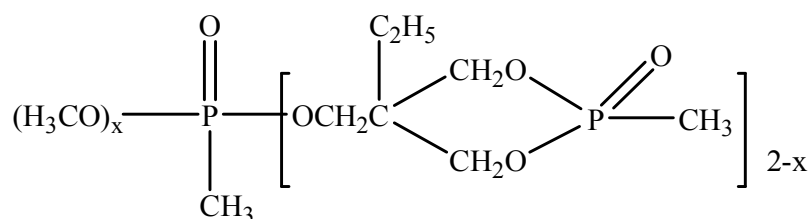
Однако при использовании этих антипиренов необходима высокая степень заполнения (до 60%), что приводит к ухудшению физико-механических характеристик ткани.

Для повышения эффективности огнезащитного действия указанных соединений можно увеличить степень их диспергирования, а также дополнительно вводить соединения типа алкилтитанатов, алкилцирконатов, алкиламоминатов органосилоксанов.

Кроме гидроксидов, для ингибирования процессов горения в конденсированной фазе используют тальк, фосфорсодержащие соединения и синергиче-

ские системы на их основе. Наиболее распространенными ретардантами горения, как показывает анализ литературы, являются фосфорсодержащие препараты, например, для полиэфирных волокон:

– эфиры фосфатов жирных кислот

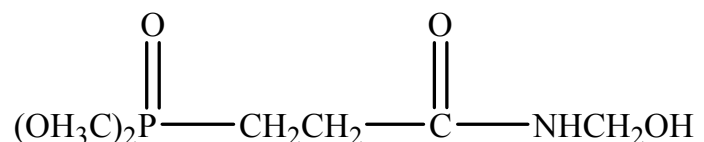


где X=0 или 1;

– эфиры фосфонат галогенидов



Для целлюлозных волокон предназначен препарат фирмы Nikka (Япония) Sp-700:



Состав аппрета. Он имеет следующий состав, %:

|                                    |         |
|------------------------------------|---------|
| Препарат Sp-700.....               | 20 – 40 |
| Гексаметилолмеламиновая смола..... | 10      |
| Катализатор.....                   | X       |
| Мочевина.....                      | 1-2     |
| Сименол АМ-512.....                | 0 – 3.  |

Процесс заключается в плюсовании ткани на двух- трехвальной плюсовке, с последующей сушкой при температуре 100-140°C и термообработкой при температуре 150 – 170°C. Затем следует промывка с ПАВ (2 г/л) и поташом (2 г/л) при температуре 70 – 80°C и окончательная промывка водой.

Физико-химический механизм огнезащитного действия фосфорсодержащих ретардантов горения проявляется в основном в поверхностной зоне и в зоне пиролиза материала. Особенностью поведения фосфорсодержащих антипиренов для поликапридных волокон является образование в ходе пиролиза сетчатых структур, затрудняющих термическое разложение полимера. Следствием этого является уменьшение количества горючих летучих углеродсодержащих соединений термоокислительного разложения и увеличение выхода остаточного продукта карбонизации – кокса. Тем самым устанавливается инертный барьер, препятствующий диффузии оставшегося органического «топлива» к фронту пламени и происходит изоляция зоны термолиза от доступа атмосферного кислорода. Карбонизованный остаток также уменьшает количество тепла, переносимого из зоны пламени к конденсированной фазе, что также тормозит скорость разложения полимера.

Эти соединения в процессе горения распадаются на оксиды фосфора и фосфорсодержащие кислоты. Последние катализируют отщепление пиролизной воды, и процесс дегидратации полиамида протекает более интенсивно, что ведет к увеличению выхода полимера. При этом сокращается доступ кислорода и тепла, а процесс окисления в основном доходит до образования «угарного газа» СО, что снижает тепловой эффект горения почти в 4 раза (до 110 кДж против 393 кДж). При этом предпочтительнее использовать соединения трехвалентного фосфора, например, фосфиты, или красного нуль-валентного фосфора. Механизм действия этих соединений заключается в восстановлении гидропероксидных групп, образующихся при термоокислительной деструкции полимера, вследствие чего предотвращается дальнейший распад полимера волокна.

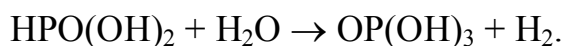
Восстановление гидропероксидных групп фосфитами происходит по схеме



При термоокислении образуются орто-, мета- или полифосфорные кислоты. Красный фосфор при взаимодействии с парами на первой стадии образует фосфин:

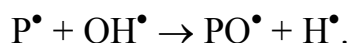
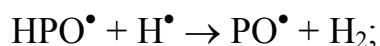
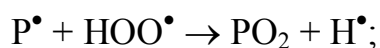
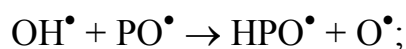


Образующая фосфоновая кислота далее взаимодействует с водой с образованием ортофосфорной кислоты:



При дальнейшем нагревании образуется пирофосфорная  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , триполифосфорная  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  и полифосфорная  $(\text{HPO}_3)_n$  кислоты. Образующиеся кислоты нелетучи и эффективно катализируют процессы образования карбонизированных слоев на поверхности волокна.

Соединения фосфора также связаны с ингибированием газофазных пламенных реакций:



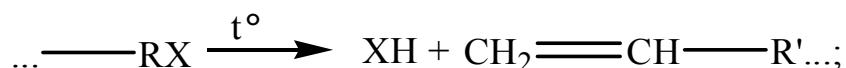
Таким образом, снижение горючести волокон фосфорорганическими соединениями вызвано следующими причинами:

- образованием карбонизованного остатка, обладающего повышенными теплоотражающими и теплозащитными свойствами;
- повышением способности волокна к карбонизации;
- ингибированием процессов окисления и разложения в зоне горения волокна;

- уменьшением общего количества тепла, выделяющегося в процессе пиролиза;
- снижением интенсивности протекания;
- увеличением количества жидких продуктов деструкции полимера, что способствует формированию карбонизованного слоя с малой пористостью.

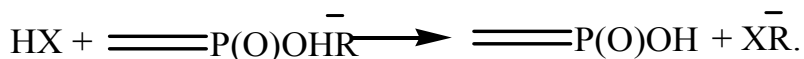
Для повышения эффективности огнезащиты можно использовать смеси фосфора и галогеносодержащих соединений, что приводит к синергическому эффекту. Касаясь механизма этого эффекта, большинство авторов полагают, что в присутствии фосфора при карбонизации волокна создаются условия для образования при разложении галогеносодержащих соединений галогенидов и оксигалогенидов фосфора, выступающих как акцепторов свободных радикалов. Образующиеся соединения обладают меньшей летучестью, чем у галогеноуглеводородов, из-за бóльшей молекулярной массы. Схема выглядит следующим образом:

выделение галогеноводородов при деструкции галогеносодержащих фрагментов в материале:



взаимодействие между соединениями с двойными связями с образованием углеродного слоя;

взаимодействие между галогеноводородом и фосфорсодержащими фрагментами с образованием кислых группировок:



взаимодействие кислых группировок с образованием пирофосфатных мостиков и полифосфорной кислоты, катализирующей процессы коксообразования;

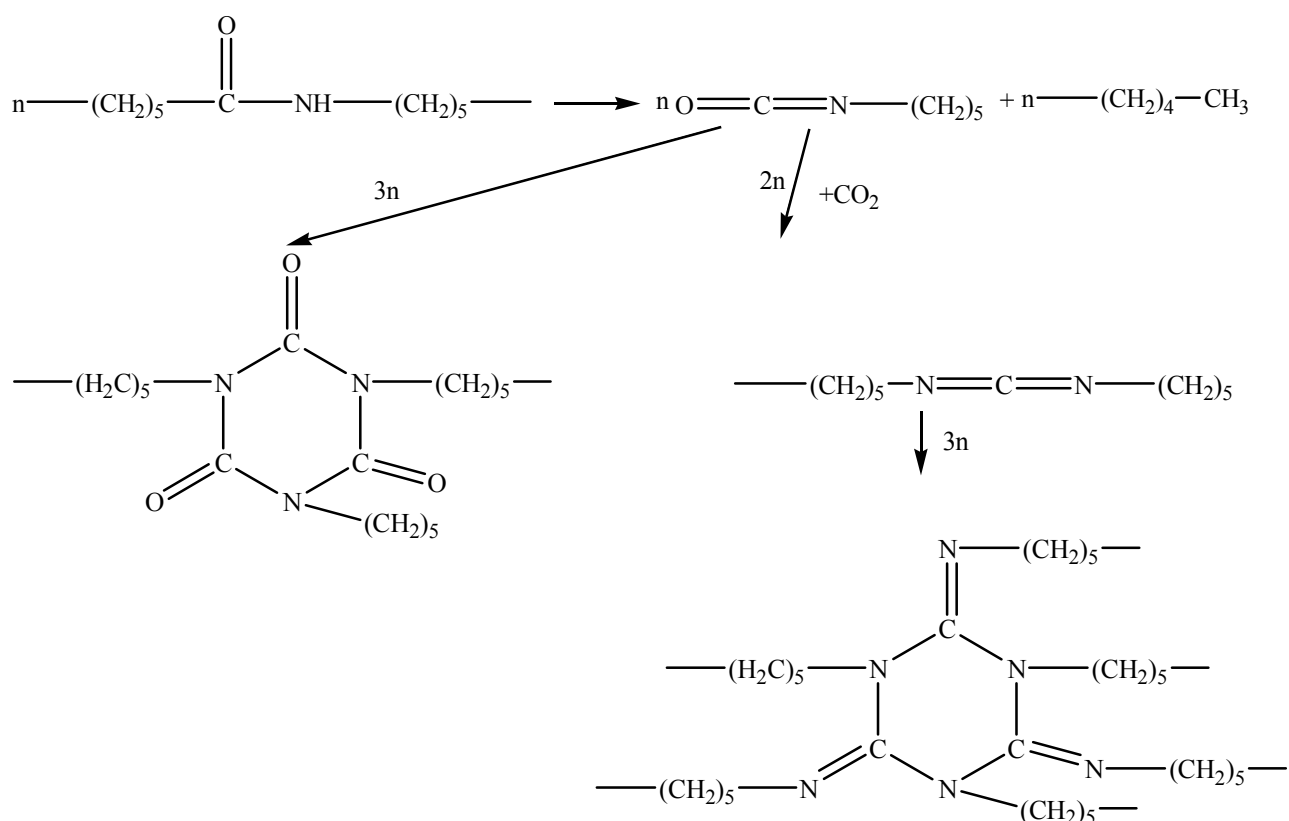
взаимодействие галогеноводорода с пирофосфатными группировками с образованием галогенфосфорсодержащих фрагментов  $\text{XP(O)=}$ .

Однако, несмотря на эффективность галогеносодержащих ретардантов, их использование сокращается, так как при горении полимерных композиций, содержащих указанные замедлители горения, выделяются летучие токсичные вещества. Чаще используются синергические системы на основе соединений азота и фосфора.

В присутствии меламина поликарбоамидные волокна деполимеризуются

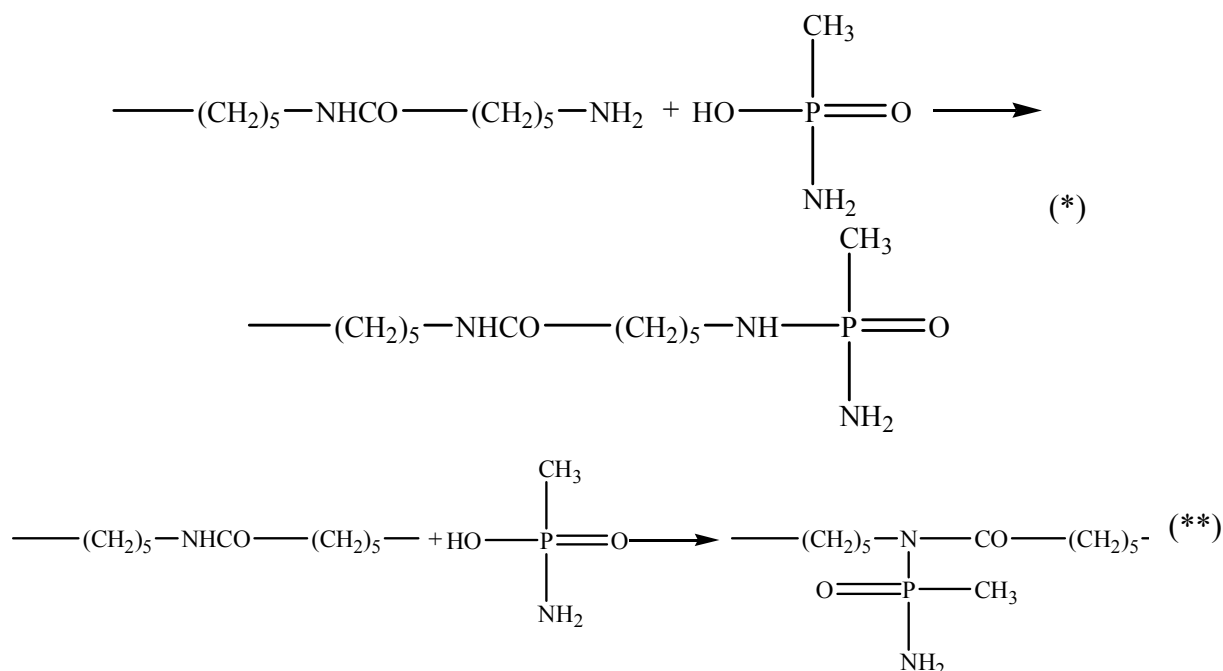
по  $\text{CH}_2\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{---}$  связям с образованием изоциануратных групп, деизомеризующихся карбоимида или тримеризующихся до N- алкилизотиоцианурата. Карбоимид может тримеризоваться до алкилизотриазина по следующим схемам:



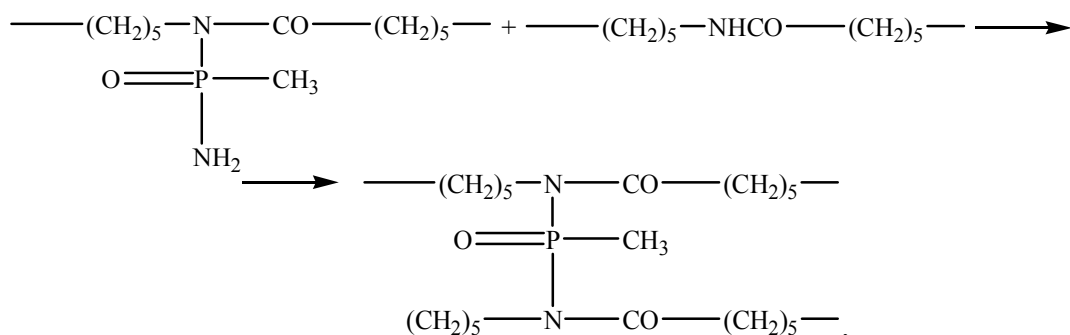


Дополнительное введение в композицию ПКА, содержащие меламина, фосфорсодержащих соединений способствует усилению процесса коксообразования, но при этом повышается хрупкость получаемых материалов.

Аммонийная соль амида метилфосфоновой кислоты часто используется для огнезащитной отделки поликарбамидных волокон. В ходе отделки происходит взаимодействие образующихся кислотных групп с аминогруппами и с водородом амидной группы ПКА с образованием соединений с фосфорамидных групп по реакциям:



Последующее межмолекулярное взаимодействие соединения (\*) с образованием разветвленных, а соединения (\*\*) – сшитых структур происходит по схеме:



Образование поперечных связей замедляет процесс термодеструкции ПКА, а образующиеся фосфорсодержащие продукты деструкции ПКА обладают меньшей летучестью, что приводит к снижению горючести полимера.

В последнее время в качестве антипиреновых композиций используется микрокапсулирование. Сущность его связана с заключением антипирена в полимерную или иную микрокапсулу. Размер микрокапсул лежит в диапазоне от долей микрона до 100 мкм, а ее массовая доля – от 0,5 до 30% массы всей капсулы.

По этой технологии летучесть и выпотевание существенно снижаются, улучшаются физико-механические свойства отделанного текстильного материала, а также появляется возможность регулировать рабочую поверхность с антипиреном, что улучшает огнезащитные свойства материала. Методы микрокапсулирования подразделяются на физические и химические. К физическим относятся методы нанесения полимерной оболочки на частицы из растворов полимера. К химическим методам относят методы коацервации, полимеризационные методы, метод нанесения оболочки в процессе распылительной сушки.

Наибольший интерес представляет метод микрокапсулирования воды и водных растворов антипиренов. Например, широко известен микрокапсулированный полифосфат аммония в полиуретановой оболочке FR-CROS-484EC [8]. Микрокапсулирование позволяет использовать в качестве антипиренов такие вещества, которые в некапсулированном виде применять невозможно, например, вследствие низкой температуры кипения. К таким веществам, например, относятся фреоны и низкокипящие углеводороды: тетрадибромэтан ( $T_{\text{кип}}=47,5^\circ\text{C}$ ), трихлортрифторэтан ( $T_{\text{кип}}=47,6^\circ\text{C}$ ), тетрахлордифторэтан ( $T_{\text{кип}}=92,8^\circ\text{C}$ ), тетрафтордибромэтан – фреон-114В [9]. В качестве оболочки используются желатин, гуммиарабик. Широко используется микрокапсулирование с красным фосфором.

При изучении механизма действия МИК-замедлителей горения было показано, что при нагревании со скоростью 10 град/мин температура вскрытия микрокапсул совпадает с температурой, при которой начинается интенсивное разложение материала оболочки. Так, температуры их вскрытия при использовании оболочек из поливинилового спирта, полимочевины и желатины составляет 210, 200 и  $75^\circ\text{C}$  соответственно. По типу вскрытия микрокапсул антипире-

ны ведут себя по-разному: низкокипящие жидкости типа фреонов, воды «взрываются» в момент вскрытия вследствие перегрева, что сопровождается резким уменьшением массы образца. Твердые вещества в этих условиях уменьшают массу более плавно. Снижение горючести галогенсодержащих антипиренов обеспечивается за счет следующих факторов:

- диспергирования полимера матрицы с поверхности, что приводит к уменьшению полноты сгорания полимера (до 50%);
- физического разбавления пламени, что приводит к уменьшению его температуры.

## 2.4. Огнезащитная отделка природных волокон

Текстильные целлюлозные материалы с повышенной огнестойкостью получают, пропитывая целлюлозный материал полимером, состоящим из звеньев формулы  $[(\text{NH}-\text{C}(=\text{NH}))-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})]$ -, возможно содержащим дегидроксифосфорильные группы, полученным на основе гуанидина, гуанилмочевины, фосфата аммония или фосфорной кислоты в смеси с ацетатом Zr и дициандиамидаформальдегидом [10].

Применяется огнезащитное средство на основе смеси суспензии красного фосфора и раствора  $\text{ZnCl}_2$ . Обработку вели при расходе 5,6 г безводной смеси на 100 г ткани. Обсужден механизм действия этого средства на основе теории свободных радикалов [11].

Большинство Р-содержащих соединений обладают огнезащитными свойствами, особенно в смеси с галогено- или азотсодержащими соединениями (синергический эффект – 1,4% Р и 0,4N (метилолмеламин обладает тем же эффектом на 3,5% Р).

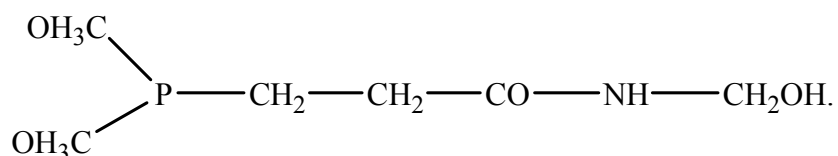
Все методы придания огнезащитных свойств основаны на введении антипиренов, которые изменяют или замедляют отдельные стадии горения.

Огнезащищенность оценивают по скорости горения в различных положениях по кислородному индексу.

Маркировка огнезащитной отделки ОЗ. Ткань пропитывается раствором, содержащим ДЦУ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , и высушивается, но эффект неустойчив к стирке (маркировка ОЗ-ОП).

Шерстяные материалы обладают более высокими огнезащитными показателями. Для огнезащитной отделки используют Р-, Ti, Zr, Cr-, Г, В-содержащие соединения, например, обработка 1,5%  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  + 3%  $\text{HCHO}$  в кислой среде при температуре 100°C в течение 45 мин.

Широко распространен препарат пироватекс (ЦП)

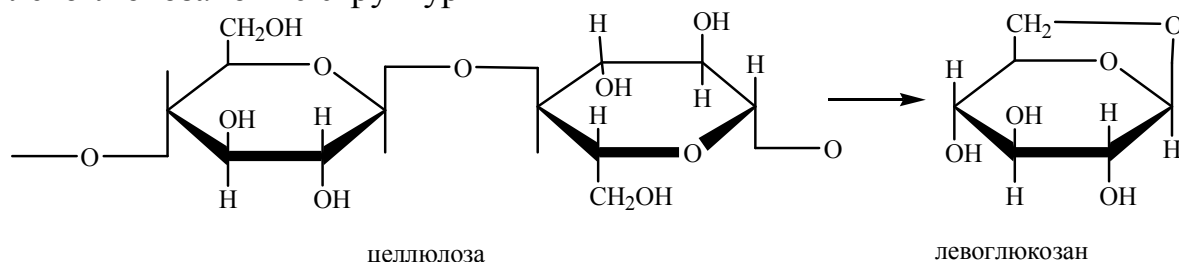


Для хлопчатобумажных тканей пироватекс применяется с метилолмеламином или меламинаформальдегидной смолой (5-6%) –. Ткань пропитывают

препаратом (20-25%), плюсуяют, сушат и термофиксируют. При этом, однако, снижается прочность волокна на 25-33% (маркировка – ОЗ-У).

Фосфорсодержащие соли или сложные эфиры являются источником образования фосфорной кислоты, а замедление горения связано с ее воздействием на реакции термического разложения полимера, в частности целлюлозы и полиуретана.

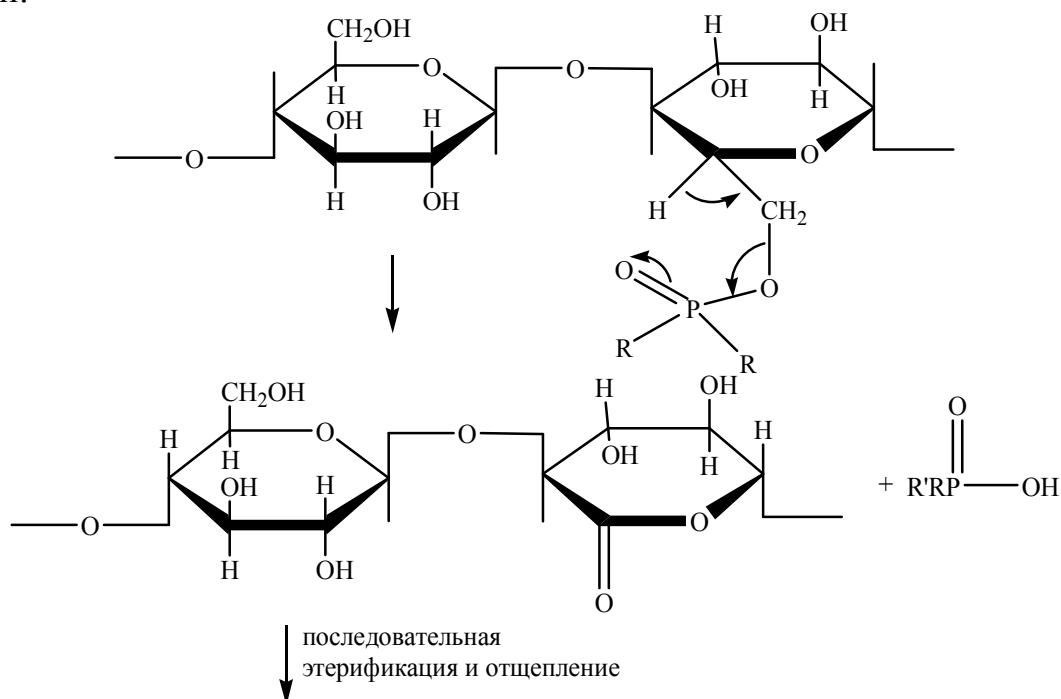
При нагревании целлюлозы до температур выше 250°C около трети летучих продуктов составляют вода, оксид, диоксид углерода и ацетальдегид, а остальная часть представляет собой смолообразный материал, в который входит левоглюкозановые структуры

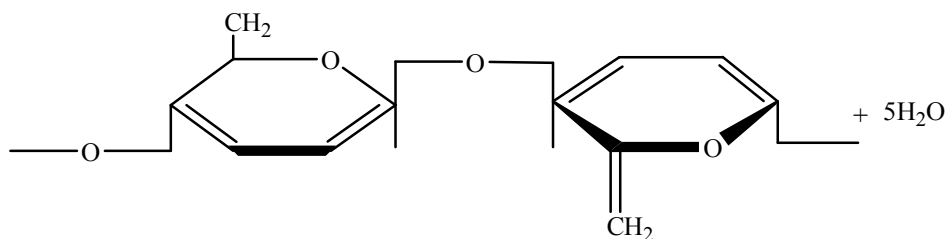


При более продолжительном нагревании или при более высоких температурах степень превращения в эти продукты может достигать 90%. Помимо этого остается обуглившийся продукт.

В условиях пожара левоглюкозан может гореть или распадаться на более легкие продукты. В присутствии фосфатов кислота, образовавшаяся при их разложении, этерифицирует гидроксильную группу целлюлозы, а образовавшийся фосфат целлюлозы распадается, образуя двойную связь и вновь кислоту.

В результате этого в целлюлозе образуются структуры с сопряженными связями:



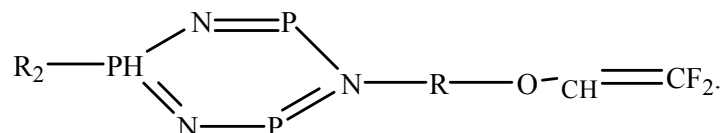


Из таких сопряженных структур образуется обуглившийся материал, который вместе с водой является основным продуктом, а летучие продукты практически не образуются.

Таким образом, фосфорсодержащие соединения играют двойную роль: во-первых, образуют защитный кокс с водой и, во-вторых, уменьшают количество горючих продуктов пиролиза.

Широко распространены антипирены на основе тетраakis-(оксиметил)фосфоний гидроксида (ТНРОН), его хлорида.

Для шерстяных материалов используются циклические фосфазены:



Лен приобретает огнестойкость путем обработки огнезащитными средствами - фосфатами и боратами мочевины, натриевыми солями алкиларилсульфоновых кислот [8], а хлопчатобумажная и хлопкополиэфирная ткани – путем обработки полиметафосфатом натрия [9].

Изучена эффективность полимочевины, содержащей капсулированный диаммонийгидрофосфата (I), как огнестойкого аппрета текстильных материалов. Использованы два типа микрокапсул. Оболочка одних микрокапсул содержит просто полиэфир и полиуретан, других - сложный полиэфир и полиуретан. Оба аппрета обеспечивают повышение огнестойкости хлопчатобумажной ткани. В случае использования микрокапсул с оболочкой из сложного полиэфира и полиуретана наблюдается минимальное выделение CO и дыма. Материалы, содержащие капсулированный диаммонийгидрофосфат, имеют меньший выход угля по сравнению с материалами, содержащими некапсулированный диаммонийгидрофосфат [10].

Для обработки хлопка разработаны огнезащитные средства на основе фосфорорганических олигомеров 1, 2, 3, 4-бутантетракарбоновой кислоты, диметилдиоксиэтиленмочевины и меламинаформальдегидной смолы [11].

Гидрооксикарбонат цинка ( $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn(OH)}_2$ ), синтезированный многократным методом, осаждался в хлопчатобумажную ткань и для получения однородности нанесенного раствора, ткань плюсовали на отжимных валках. На обработанных образцах наблюдалось подавленное горение. При добавке  $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn(OH)}_2$  в количестве 20,20% на 100 г сухой ткани время горения составляло 200,5 с, а при добавке 45,30% оно увеличивалось до 337,5 с. Зола обработанных образцов подвергалась рентгеновскому дифракционному анализу, который показал наличие оксида цинка в золе, но следов металлического цинка обнаружено не было. Предполагается, что во время тления имеет место восста-

новительно-окислительная реакция [12].

Для повышения огнестойкости целлюлозосодержащих тканей разработан новый высокоэффективный метод огнестойкой отделки текстильных материалов на основе использования плазмы ВЧЕ - разряда пониженного давления [13].

Исследовано влияние производного фосфоновой кислоты - антипирена Т-3 на огнезащитные показатели целлюлозных материалов. Установлено, что обработка 10%-ным раствором антипирена Т-3 позволяет получать материал с достаточно высоким кислородным индексом - 32,5%. Методом комплексного термического анализа исследована окислительная способность карбонизованного остатка, образующегося в процессе термолиза целлюлозных материалов, модифицированных антипиреном Т-3. Установлено, что с увеличением концентрации антипирена увеличивается выход карбонизованного остатка и снижается скорость его окисления. Образующийся карбонизованный остаток, обладая высокой термостабильностью, защищает полимер от воздействия теплового потока и пламени.

При огнезащитной отделке льняных портьерных тканей используют антипирены: ДАФ, Т-2, Пирофикс, Спولاппрет, Рукофлам, Тезагран-Л. Были проведены исследования, определяющие их эффективность (табл. 2.3).

Использование большинства применяемых в настоящее время препаратов (ДАФ, Рукофлам, Т-2) приводит к снижению показателей огнезащищенности после химчистки, Тезагран-Л обеспечивает хорошую устойчивость отделки к стирке [14].

Таблица 2.3

Показатели огнезащищенности льняных портьерных тканей

| Антипирен  | Показатели огнезащищенности тканей |  |                                |  |
|------------|------------------------------------|--|--------------------------------|--|
|            | До химчистки                       |  | После химчистки                |  |
|            | Высота обугленного участка, мм     | Скорость распространения пламени, мм/мин | Высота обугленного участка, мм | Скорость распространения пламени, мм/мин |
| ДАФ        | 35                                 | 80                                       | 62                             | 98                                       |
| Т-2        | 42                                 | 82                                       | 46                             | 85                                       |
| Пирофикс   | 40                                 | 80                                       | 44                             | 85                                       |
| Спولاппрет | 45                                 | 86                                       | 46                             | 86                                       |
| Рукофлам   | 35                                 | 78                                       | 52                             | 94                                       |
| Тезагран-Л | 28                                 | 74                                       | 30                             | 67                                       |

## 2.5. Огнезащитная отделка химических волокон

Антипирены для синтетических волокон обладают специфическими особенностями, связанными, во-первых, с тем, что волокна термопластичны и сначала плавятся, а лишь потом разлагаются. Кроме того, один из этого класса волокон, например, полиглицидные волокна, способны образовывать карбонизованный осадок, тогда как другие, например, полиолефиновые волокна, относятся к некарбонизирующимся полимерам, практически полностью разрушающиеся с разрывом основной цепи при пиролизе.

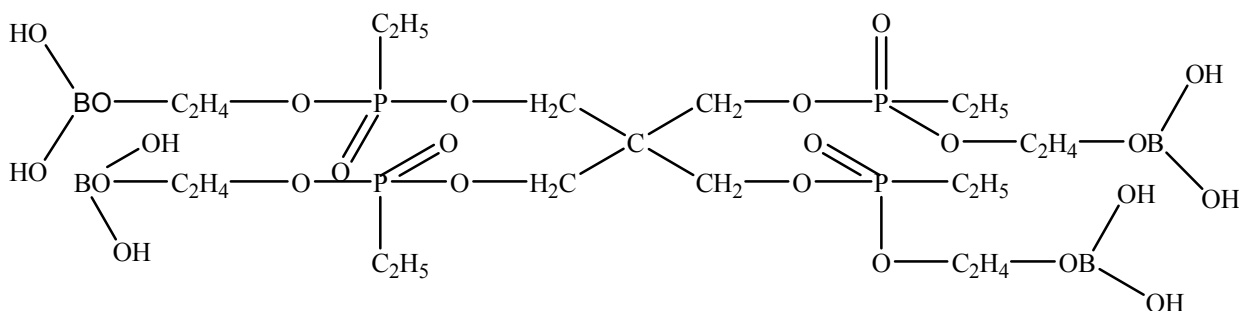
По способам введения замедлителей горения выделяют следующие способы:

- поверхностная обработка ткани (заключительная отделка);
- введение антипиренов при формовании;
- введение антипиренов из расплава полимера;
- прививочная полимеризация.

В присутствии карбамола ЦЭМ, мочевины, гексаметиолмеламина, гликазина эти азотсодержащие соединения оказывают заметное влияние на термоллиз полиамидных волокон, сопровождающийся снижением количества выделившихся углекислого и угарного газа и увеличением содержания выделившейся воды. Полагают, что при этом происходит сшивка волокна, что и определяет снижение горючести полиамида. Однако эффект снижения горючести невысок.

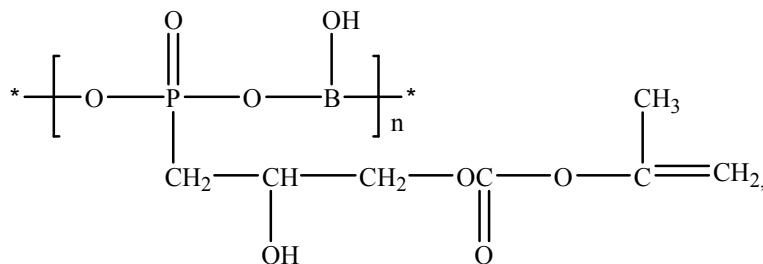
Полиамидные волокна. Наиболее распространенным способом придания огнезащищенности является использованием фосфорсодержащих соединений, в которых фосфорильные группы взаимодействуют с атомами Н, ОН, NH<sub>2</sub> и NH– групп. Например, при обработке ПКА волокон водным раствором антипирена-90 на основе фосфорсодержащих кислот удалось повысить значение кислородного индекса до 31-34%.

Находят применение в качестве антипиренов соединения бора, например, продукт конденсации борной кислоты и фостетрона:



Указанное соединение вводили в латекс СКФ-32Б в соотношении: антипирен 15-20%, латекс СУФ-32Б – 10-15%; вода до 100%. Значение кислородного индекса составило 29,5-29,8%. Недостатком плюсовочного метода является повышенная жесткость ткани.

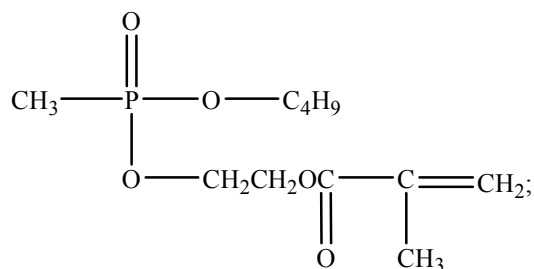
В связи с этим находит применение и прививочная полимеризация на готовое ПКА-волокно, например, фосфорборсодержащим олигомером следующей структуры:



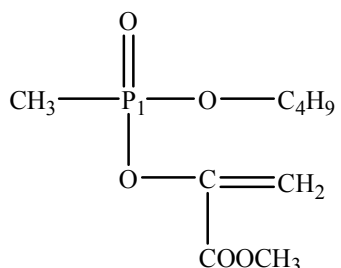
где  $n = 1 \div 18$ , при концентрациях фосфора – 1,6%.

Используются и другие фосфорсодержащие мономеры и олигомеры (МЭГ, Факрил):

МЭГ



Факрил



Для привитой полимеризации используется состав, содержащий 7% МЭГ, 0,02%  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Температура полимеризации составляет  $80^\circ\text{C}$ , продолжительность – 120 мин.

Продукт, содержащий 28,3% привитого МЭГ, характеризуется значением кислородного индекса 29,2%, а содержащий 27% полифакрила, – значением кислородного индекса, равным 28,7%. Введение этих полимеров приводит к значительному снижению температуры начала разложения (примерно на  $250^\circ\text{C}$ ) и энергии активации процесса термоокисления ПКА со 160,1 кДж/моль до 137,5 кДж/моль. Следует учесть, однако, что проведение прививочной полимеризации требует достаточно сложного аппаратного оформления.

Другим перспективным путем решения проблемы огнезащиты является введение антипиренов в расплав ПКА в процессе формования. Ограничения в использовании таких антипиренов связаны с их термической устойчивостью (до  $300^\circ\text{C}$ ), легкостью дозировки, диспергируемостью, а также высоким их содержанием до 60%, что отрицательно сказывается на физико-механических характеристиках волокна.

Выделяют два основных способа введения антипиренов в расплав:

- добавление в начале процесса или в процессе полимеризации (поликонденсации);
- введение в «готовый» полимер, например, в процессе экструдирования.

Кроме фосфорсодержащих соединений для снижения горючести полиамидных волокон используются производные галогенов, а также их синергические смеси с металлосодержащими соединениями. Например, при совместном введении декабромдифенилоксида и оксида сурьмы (III) резко возрастает устойчивость к действию пламени.

Недостатком использования галогенсодержащих ретардантов является, во-первых, то, что при высоких температурах могут выделяться кислоты  $\text{HCl}$ ,

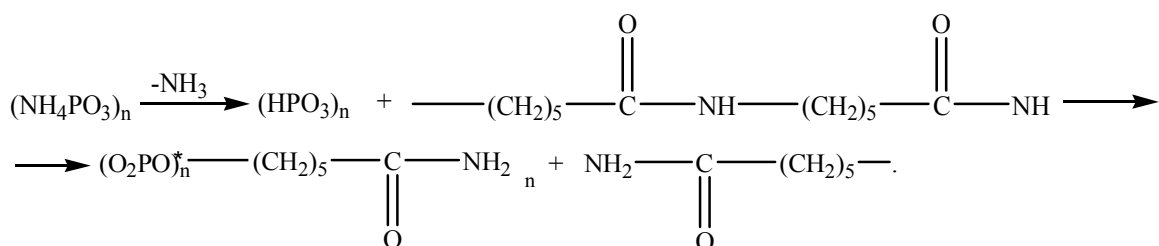


HBr, что приводит к расщеплению связи —CONH—. Кроме того, возникают вопросы коррозии оборудования, токсичности, устойчивости к действию УФ-лучей.

Получены композиции на основе красного фосфора и сложных силикатов: люнтмориллонитов, смектитов, мусковитов, слюды и др. Механизм действия красного фосфора еще до конца не изучен; одни исследователи считают, что он как антипирен действует в конденсированной фазе, образуя тонкий карбонизованный слой, тогда как другие полагают, что и в газовой фазе красный фосфор оказывает воздействие. Эффективность действия красного фосфора в количестве 10% молекулярной массы оценивается изменением кислородного индекса с 20 до 29%.

Недостатком огнезащитных композиций на основе красного фосфора является его недостаточная устойчивость, что приводит к образованию токсичного фосфина  $\text{PH}_3$ , а при термоокислении – фосфористых кислот.

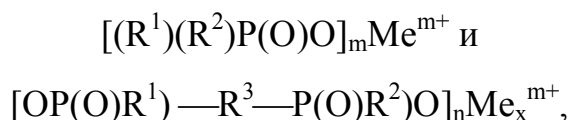
При использовании полифосфата аммония  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$  эффективность ниже (при количестве 10-20% значение кислородного индекса достигает 23-24%). Механизм его действия для поликапрамидного волокна заключается в катализировании разложения полимера с образованием 5-амидопептилполифосфата



Образующаяся полифосфорная кислота способствует замедлению горения ПКА волокна за счет образующегося карбонизованного остатка. Замена  $\text{NH}_4^+$  в молекулах полифосфата на другие ионы металла ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) повышает огнестойкость ПКА.

Вместо полифосфата аммония был успешно применен оксид Mg [206], что связано с образованием слоя вспененного угля на поверхности горящего материала, улучшением теплоизоляционных свойств этого слоя.

Нашла применение и смесь антипиренов – производных дифосфоновой кислоты:

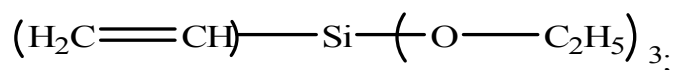


где  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  – алкильный или фенильный радикал ( $\text{C}_1 - \text{C}_6$ );  $\text{R}^3$  – алкил ( $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ ), арилен ( $\text{C}_{6-10}$ ),  $\text{Me} - \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ .

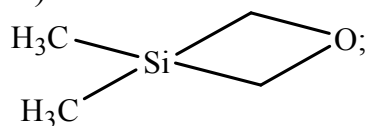
Полученные ПКА характеризовались классом горючести V—O (UL -94).

Принципиально новым направлением решения проблемы огнезащиты является использование кремнийорганических соединений, особенно в сочетании с нанокompозитами, например со слоистыми глинами. Среди используемых кремнийорганических соединений можно отметить:

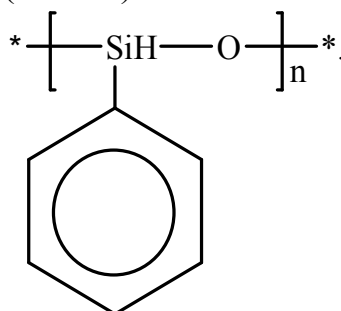
– винилтри(этокси)силсан (ВТЭС)



– диметисилоксан (ДМС)

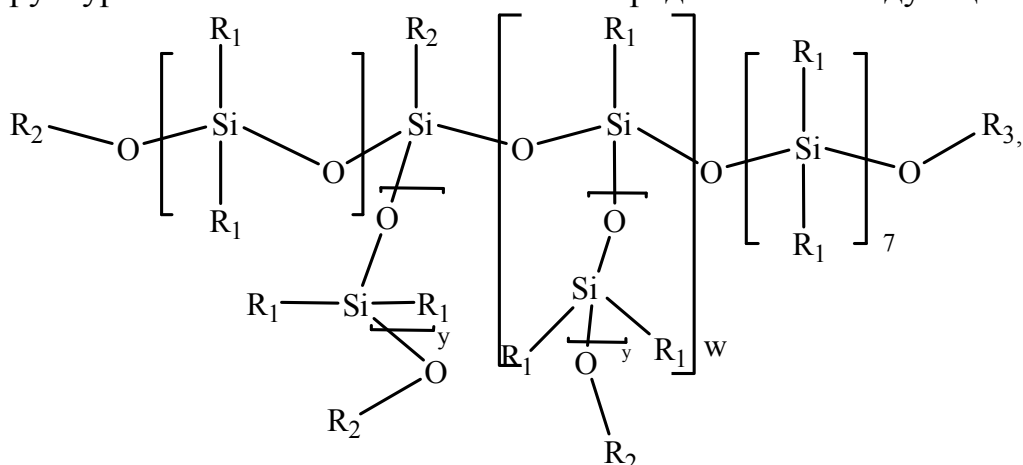


– олигофенилсилоксан (ОФЭС)



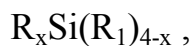
Эти соединения могут вводить в расплав ПКА при температуре 200°C.

Структура полисилоксанов может быть представлена следующей схемой:



где  $R_1$   $\text{C}_1\text{-C}_5$  алкильный радикал;  $R_2$  –  $\text{C}_1\text{-C}_5$  – алкильный радикал или N-2(аминоалкил)-Заминоалкильная группа;  $R_3$  – H или  $\text{C}_1\text{-C}_5$  – алкильный радикал.

Используются алкилсиланы



где R – аминогруппа, или алифатическая (ароматическая) с  $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ ;  $R_1$  – алкокси-; галоген-; гидроксигруппа;  $X=1\div 3$ , а также полисилоксаны формулы



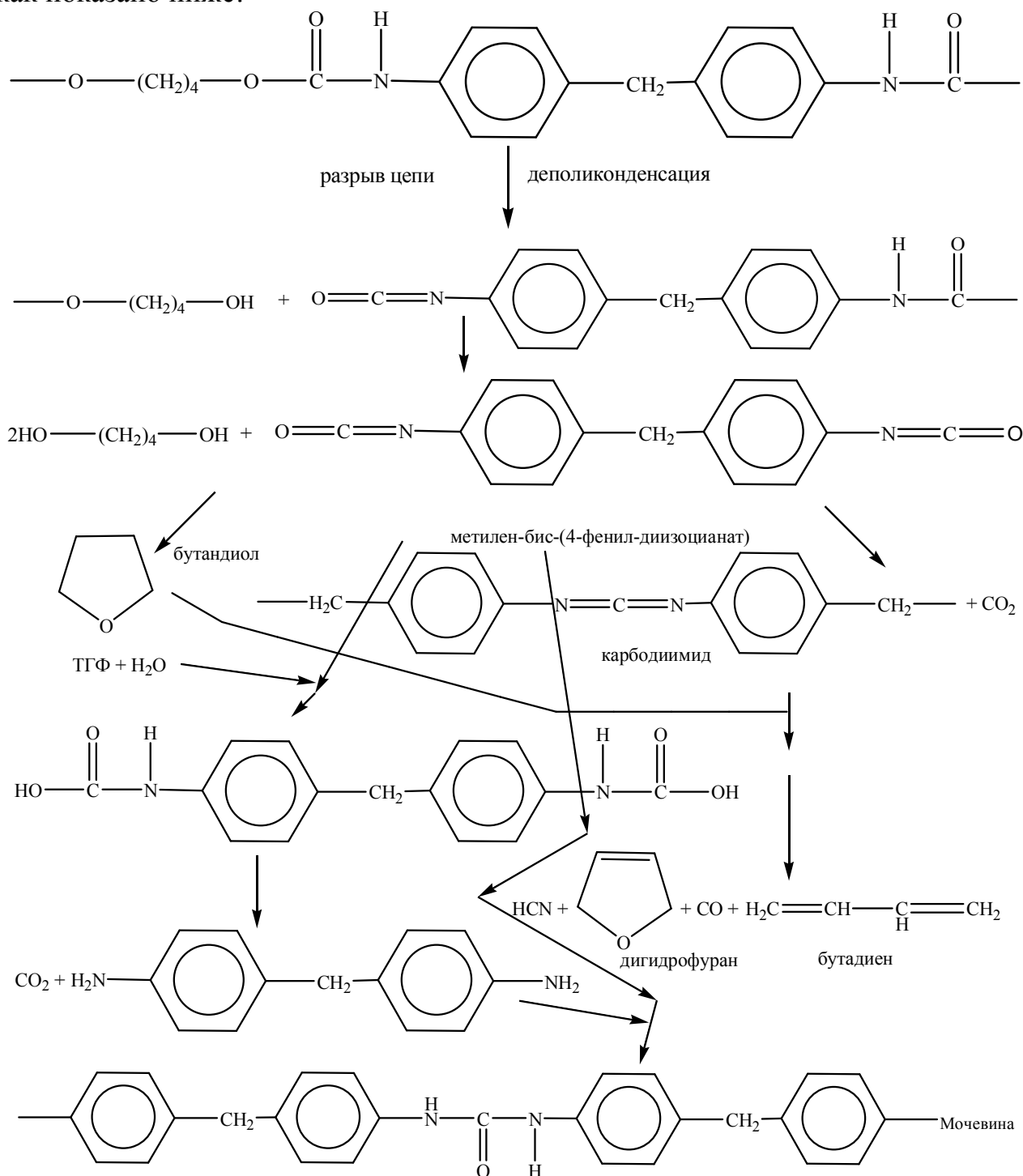
где  $R_2$  – органическая или неорганическая группа  $n=1\div 3$ .

Дополнительное введение антипирена Т-2 (аммонийной соли амида метилфосфоновой кислоты) одного или с  $\text{SiO}_2$  в полиамидное волокно способствует снижению коэффициента пропускания и повышению коэффициента отражения, в результате чего возрастают потери тепла с поверхности волокна, сни-

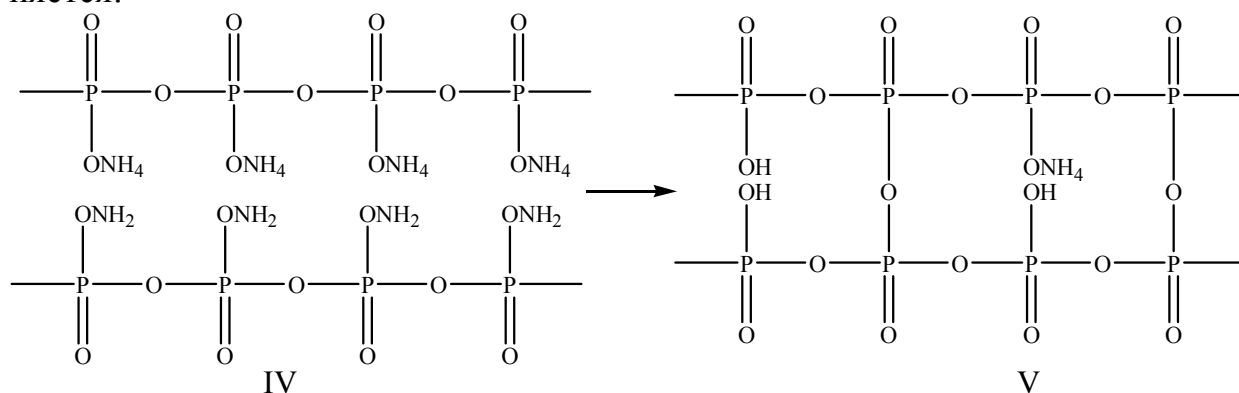
жается температура карбонизованного слоя на поверхности, тем самым снижая способность полимера к горению.

Полиуретановое волокно. Механизм термической деструкции полиуретана очень сложен. Данные спектроскопии показывают, что примерно при температуре 210°C полиуретановые связи исчезают, но никаких новых продуктов при этом не образуется.

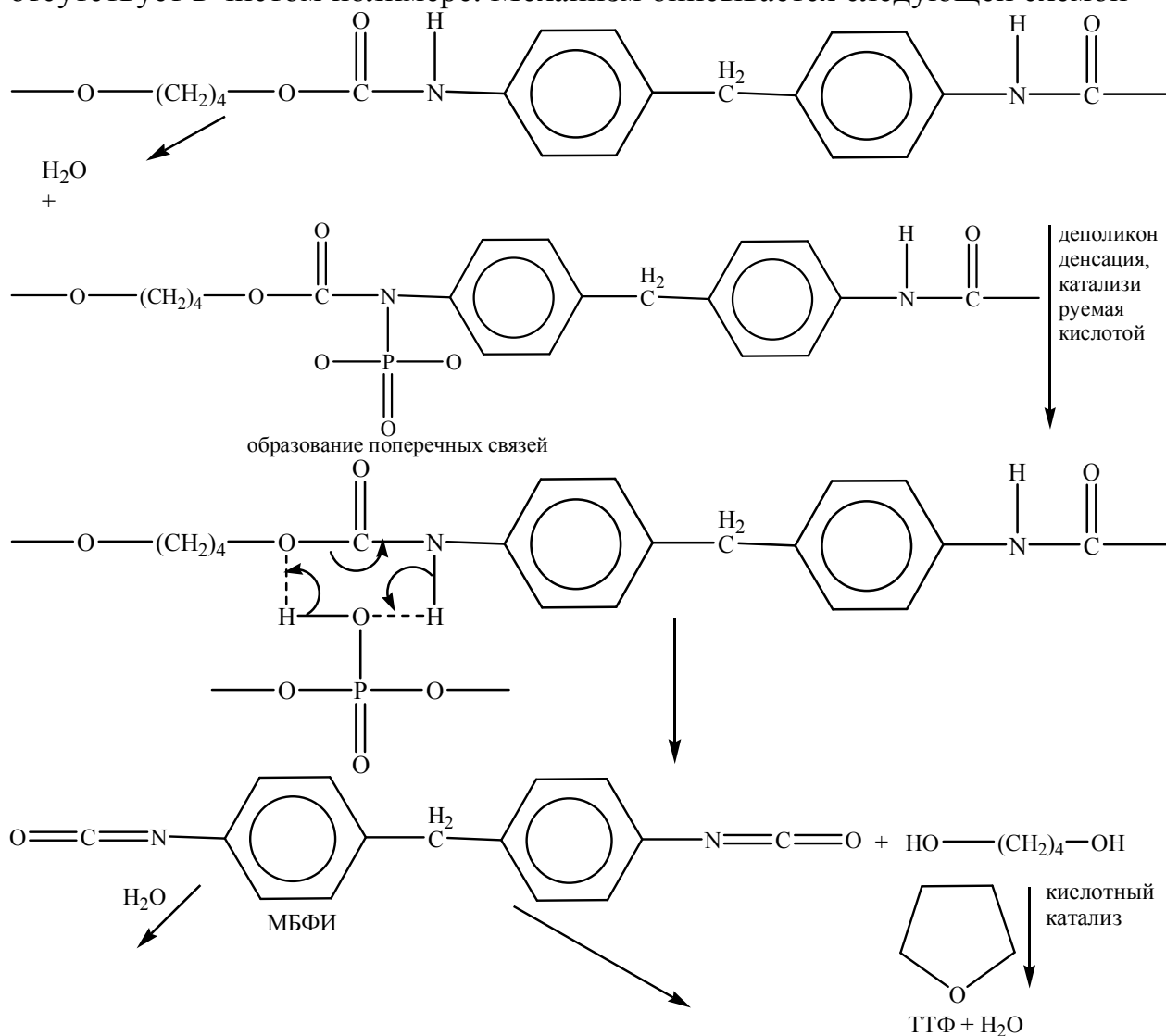
Возможно, просто протекает реакция деполимеризации и первичными продуктами являются два мономера, а все остальные продукты образуются из этих мономеров в то время, когда они диффундируют из горячего полимера, как показано ниже:



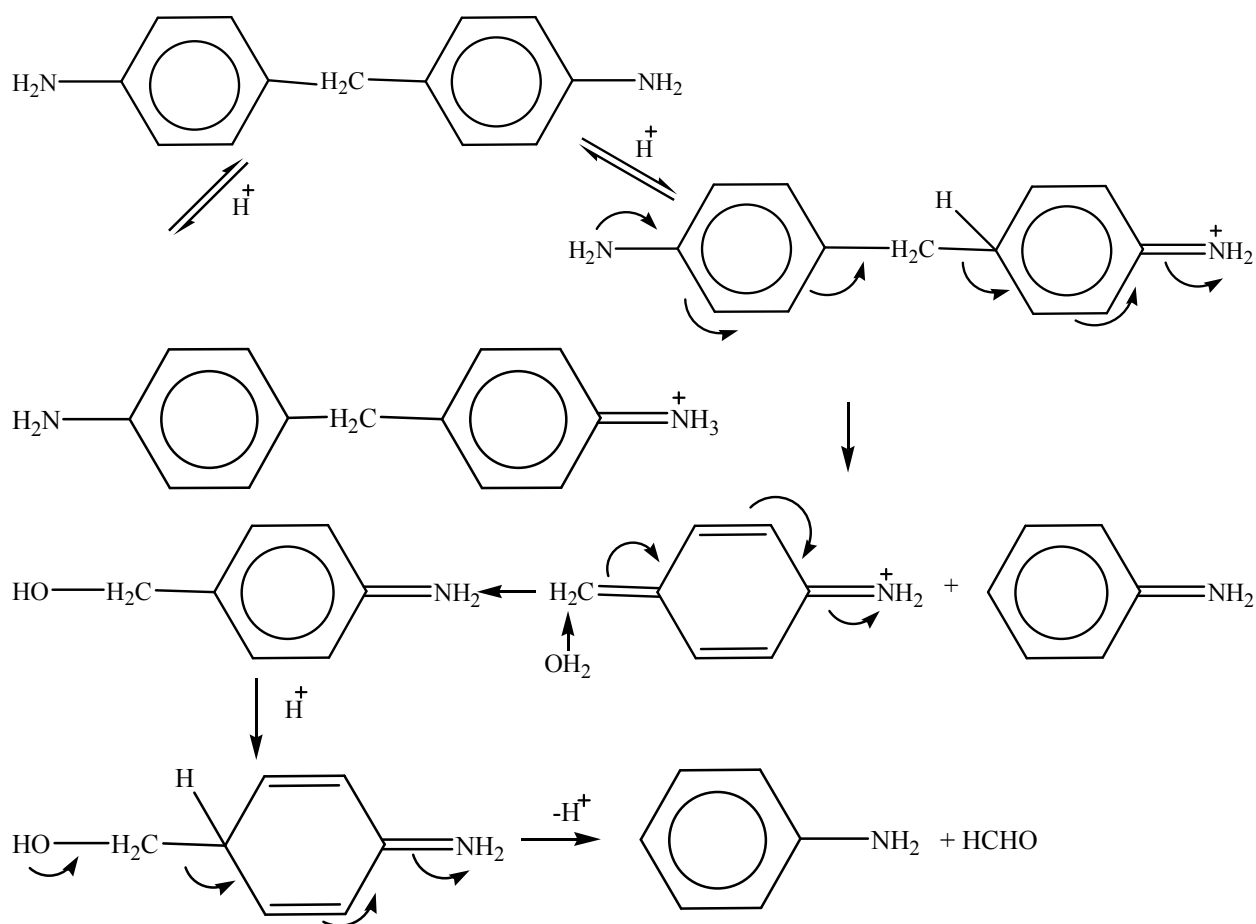
В присутствии же полифосфата аммония (ПФА) (IV), который при температурах разложения выделяет аммиак и воду с образованием полифосфорной кислоты с поперечными связями в молекуле (V), разложение полимера происходит при температурах почти на 30°C ниже, а механизм его существенно меняется:



В этом случае основным летучим продуктом является анилин, который отсутствует в чистом полимере. Механизм описывается следующей схемой

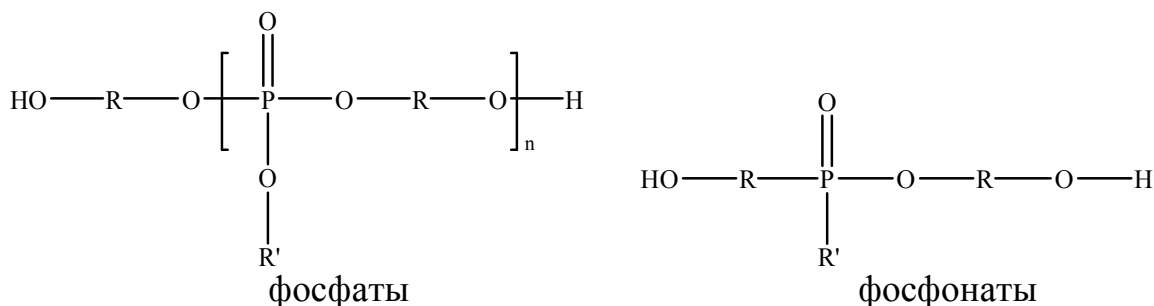






Таким образом, полифосфат аммония в этом случае действует как ретардант горения полиуретана. Хотя разложение в его присутствии ускоряется, но протекает таким образом, что образуется меньшее количество летучих горючих материалов и больше кокса, который в условиях пожара защищает неразложившийся полимер. При этом образующиеся пары сами представляют опасность, поскольку в них содержится высокая концентрация анилина.

Фосфорсодержащие соединения могут использоваться для защиты полимеров и в форме реактивов. Так, например, фосфорсодержащие полиолы можно использовать при производстве полиуретанов, особенно эффективны фосфаты и фосфонаты:



В результате реакций таких соединений с диизоцианатами, в которых присутствуют различные количества нефосфорсодержащих полиолов, могут быть получены полиуретаны с разным содержанием фосфора.

Полиэфирные материалы, отличающиеся по способам огнезащиты (метод поверхностной обработки и модифицирование волокна по методу его

синтеза) и химическому составу исследуемых замедлителей горения, были исследованы с целью оценки выхода токсичных продуктов горения и дымообразующей способности. В качестве объекта исследования была использована ткань из огнезащищенного полиэфирного волокна, получаемого путем введения фосфорсодержащего замедлителя горения - фосфолана в полимерную цепь при сополиконденсации. Материалы, получаемые из таких волокон, относятся к трудновоспламеняемым и характеризуются кислородным индексом 27-28%. Для сравнения были использованы полиэфирные ткани, обработанные антипиренами двух типов: фосфорсодержащие производные неорганических кислот – состав МС-Т и органической фосфоновой кислоты - антипирен Т-3. Ткань пропитывалась водным раствором антипирена с последующей сушкой и термообработкой. Обработанные по указанной технологии полиэфирные ткани являются трудновоспламеняемыми и характеризуются значением кислородного индекса 28% при содержании антипирена Т-3 -12%, а состава МС-Т – 40%. Недостатком модифицированных составом МС-Т материалов является постоянная миграция замедлителя горения на поверхность, что приводит к ухудшению внешнего вида ткани [14].

Рассмотрена отделка тканей из 100%-ного полиэфирного волокна огнезащитным средством на основе  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Ткани обрабатывают водным раствором аммиака на вальцах при 110°C в течение 30 мин. Оптимальный результат дает обработка раствором, содержащим 20,21-21,57 г безводного  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на 100 г ткани [15].

Исследована эффективность огнезащитного действия для полиэфирных материалов аммонийной соли алкилфосфоновой кислоты. Показано, что обработка материалов 12%-ным раствором аммонийной соли алкилфосфоновой кислоты приводит к получению трудновоспламеняющихся материалов. Более высокие огнезащитные показатели приобретают материалы, характеризующиеся большей поверхностной плотностью и толщиной. Исследование процесса термоллиза полиэфирных материалов, обработанных аммонийной солью алкилфосфоновой кислоты, показало, что указанный замедлитель горения способствует формированию карбонизованного остатка определенной массы, состава и структуры, приводя к снижению горючести материала. Огнезащитные свойства полиэфирных тканей, модифицированных аммонийной солью алкилфосфоновой кислоты, сохраняются в процессе многократных химических чисток [16].

Изготавливается огне- и термостойкий материал для боевой одежды пожарных на основе композиции фторкаучука СКФ-32 и фторпласта Ф-32 и ткани из арамидтогиленовых или арамидных нитей. Полученный материал является термостойким при температуре 250°C, потеря массы тела за 1 ч при этой температуре составляет 4-6%. После термообработки нарушение его сплошности не наблюдается [17].

Предложены ингибиторы воспламенения, включающие диспергированный стабилизатор, соединение формулы (I, R - гидроксилалкил, аралкил, группа  $\text{CH}_2\text{CH} - \text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$ ,  $\text{R}^1 = \text{C}_1 - \text{C}_{10}$ -алкил) и соединение формулы (II,  $\text{R}^2$ -аралкил). Ткань из полиэфирных волокон погружают в раствор ингибитора и

нагревают до температуры 90-150°C для закрепления ингибитора на волокне на длительное время. Кроме антивоспламеняющих свойств, ингибитор придает полиэфирным волокнам устойчивость к влажным и сухим загрязнениям. Предложенные ингибиторы выгодно отличаются от ранее предложенных галогенсодержащих ингибиторов тем, что не выделяют хлор при горении [18].

Аминотриметиленфосфоновая кислота и ее аммонийная соль являются эффективными замедлителями горения для полиэфирных материалов, однако вследствие хорошей растворимости их в воде после мокрых обработок огнезащитные свойства ткани значительно снижаются.

Эффективна огнезащита текстильных материалов из полиэфирных и смешанных волокон, в состав которых при сополиконденсации был введен фосфорзотсодержащий замедлитель горения -2-метил-2,5-диоксо-1-оксо- 2-фосфолан. Установлен ряд технологических показателей, определяющих эффективность их огнезащиты [19].

В качестве антипирена для полимерных материалов используется огнестойкий полимерный материал, который содержит соединение  $N(CH_2P(O)(ONH_4)NH_2)_3$ , полученное реакцией нитрилотрис(метилентрифосфиновой кислоты с мочевиной. Смесь взятых в соотношении 1:4 компонентов постепенно нагревают от 100°C до 200°C и выдерживают при этой температуре в течение 12 ч. Огнестойкий текстильный материал из натуральных и/или искусственных волокон получают пропиткой раствором аммониевой соли амида нитрилобис (метилентрифосфиновой кислоты с последующей сушкой и термической обработкой при 140-170°C [20].

На механическую прочность и кислородный индекс ПЭФ волокон оказывают влияние добавки 4-12% фосфорсодержащих огнезащитных средств. Можно достигнуть значения кислородного индекса  $\leq 34\%$  при потере прочности на  $\leq 10\%$  [21].

Для придания огнестойкости текстильным материалам из полиэфирного волокна их обрабатывают дисперсией, содержащей соединение формулы  $A^1-O-P(=O)(O-A^2)-N-CH_2CH_2-N-CH_2CH_2P(=O)(OA^3)(OA^4)$ , где  $A^{1-4}$  - арильная группа; В - диариламинофосфат формулы  $R^1R^2N-P(=O)(OA^1)(OA^2)$  и С - ариламинофосфат формулы  $R^1R^2N-P(=O)(NR^3R^4)(OA^1)$ , где  $R^{1-4} = H$ , алкил, циклоалкил, арил, аллил, арилалкил. Обработку ведут при температуре 170-220°C [22].

Рассмотрено производство Р-содержащих, галогенсодержащих, Si-содержащих, металлгидратных и оксидных огнезащитных средств с наномерными частицами, используемых для обработки полипропиленового волокна. Наиболее эффективны огнезащитные средства, не содержащие галогенов и имеющие низкое дымообразование [23].

Огнестойкие ткани изготавливают из некристаллизующегося волокна (ацетат- или триацетатцеллюлозы, волокно LYOCCELL, арамидное волокно), содержащего огнезащитные добавки на основе ароматического полиамида, полиамидаминов и средства, улучшающие окрашиваемость, типа N - циклогексилпиррола, бензилового спирта, ДМФА, смеси N,N- диметилкаприламид /диметилкапрамид [24].



Полиакрилонитрильное волокно обладает комплексом ценных свойств, применяется в производстве текстильных материалов для одежды, а также в качестве сырья в производстве углеродных волокон и армирующего наполнителя в производстве композиционных материалов, однако является легко воспламеняемым материалом и характеризуется высокой скоростью горения и токсичностью продуктов пиролиза. Поэтому для снижения пожарной опасности полиакрилонитрильного волокна его модифицируют фосфорсодержащими замедлителями горения, которые усиливают процессы структурирования при пиролизе, приводящие к увеличению выхода коксового остатка, изменению состава продуктов и подавлению горения [25].

Накопленные экспериментальные данные показывают, что для снижения горючести ПАН волокон необходимо усилить циклизацию полимера и снизить выход летучих продуктов пиролиза [26-29]. Снижение горючести ПАН волокна осуществляли модификацией свежесформованного геля – волокна методом инклюдирования с применением в качестве замедлителей горения фосфорсодержащих веществ: фосфолана (ФЛ), полифосфата натрия (ПФН) и фосдиола (ФД). Особенностью свежесформованного ПАН геля – волокна является развитая внутренняя пористая структура с удельной поверхностью до  $4709 \text{ м}^2/\text{г}$  и хорошей сорбционной способностью. В процессе сушки адсорбированный замедлитель горения закрывается в порах волокна и прочно в них удерживается [30, 31].

Деструкция ПАН волокон начинается в интервале температур 521-551 К, в результате чего образуется циклическая структура. Введение фосфорсодержащих замедлителей горения инициирует циклизацию полимера волокна, она начинается на 20- 30 К раньше, чем у исходного полимера. При этом обеспечивается выход коксового остатка, снижение энергии активации этого процесса и уменьшение общего выхода летучих продуктов, в том числе  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCN}$ . Все это свидетельствует о влиянии замедлителей горения на процессы деструкции ПАН волокна преимущественно в конденсированной фазе, что подтверждается данными рентгенофлюоресцентного анализа распределения фосфора в коксе сгоревшего образца. Отмечено, что количество фосфора в коксе независимо от природы замедлителей горения всегда превышает 90%. Модифицированные волокна характеризуются более высоким значением кислородного индекса.

Таким образом, установлено, что фосфолан является высоко эффективным замедлителем горения ПАН волокна. Полученный эффект огнезащиты устойчив к мокрым обработкам. Кислородный индекс практически не изменился после 10 стирок. Поэтому модифицированное МЛ ПАН волокно можно рекомендовать для текстильных материалов бытового назначения. Кроме того, волокна, модифицированные ПФН ФД, обладают высокими показателями прочности. Относительная разрывная нагрузка возрастает на 12- 19 % по сравнению с аналогичным показателем немодифицированного волокна. Следовательно, в данном случае модификация способствует упорядочению структуры волокна, по-видимому, за счет образования дополнительных межмолекулярных связей.

Взаимодействие волокна с замедлителями горения подтверждается не только высокой устойчивостью огнезащитного эффекта к мокрым обработкам,

но и данными ИК- спектроскопии.

Представляло интерес исследовать влияние замедлителей горения на процесс окисления и карбонизации модифицированного ПАН волокна на примере ПАН волокна, модифицированного ПФН. В ИК -спектрах модифицированного окислительного волокна снижается интенсивность полос в областях 2940, 3450 и 2200-2240  $\text{см}^{-1}$ , характерных для групп  $\text{CH}_2$ ,  $\text{=N-H/}$ ,  $\text{/C=C-N-/}$  и  $\text{/C=N/}$  по сравнению с интенсивностью полос в данной области окисленных немодифицированных волокон. В то же время возрастает интенсивность полос поглощения в областях 1730, 1600, 1680, 1070  $\text{см}^{-1}$ , характерных для групп  $\text{/C=O/}$ ,  $\text{-C=C-}$ ;  $\text{-C=N-}$ ;  $\text{-COO-H/}$ ,  $\text{-C-S-C=O/}$ ,  $\text{/C-C/}$ . Все это свидетельствует о каталитическом влиянии ПФН на процесс циклизации и карбонизации ПАН волокна. Полосы поглощения в области 560-900  $\text{см}^{-1}$ , характерные для ПФН, свидетельствуют о его присутствии в структуре окисленного и карбонизованного модифицированного волокна.

Присутствие фосфора в структуре карбонизированного волокна также подтверждено данными рентгенофлуоресцентного анализа. Данные электронной растровой микроскопии с микрозондным анализом по фосфору показали, что фосфор равномерно проникает по всему диаметру волокна. У окисленного и карбонизованного волокна спектры распределения фосфора более интенсивны на поверхности волокна, что говорит о частичном выпотевании замедлителей горения при высоких температурах.

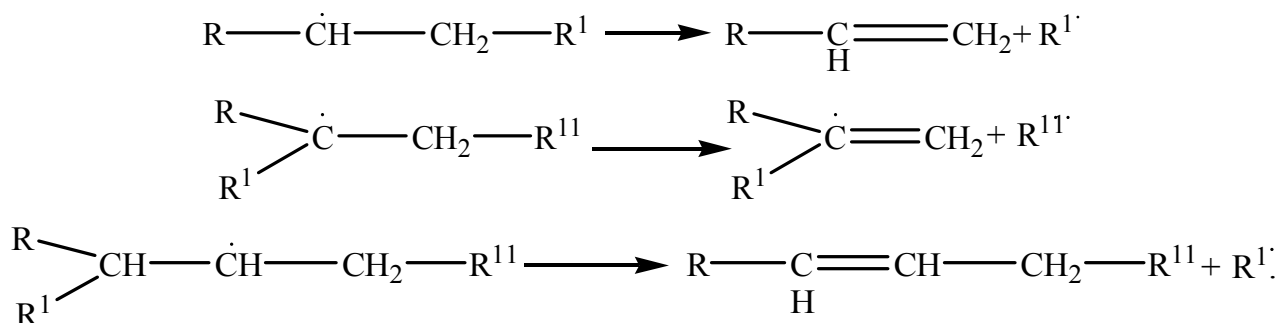
По данным рентгеноструктурного анализа модифицированное окисленное волокно характеризуется большей интенсивностью, высотой и площадью пика, чем немодифицированное окисленное волокно, следовательно, модификация в данных условиях способствует возрастанию упорядоченности структуры окисленного волокна.

У карбонизованного волокна, наоборот, более упорядоченной структурой характеризуется немодифицированное волокно. По-видимому, замедлитель горения располагается между углеродными звеньями макромолекул волокна, о чем свидетельствует и смещение максимума угла дифракции и область больших углов, которое говорит об изменении межплоскостного расстояния в макромолекулах углеродного волокна. Такое влияние замедлителей горения на структуру карбонизованного волокна приводит к снижению на 40 % модуля упругости и на 20 % прочности карбонизованного волокна.

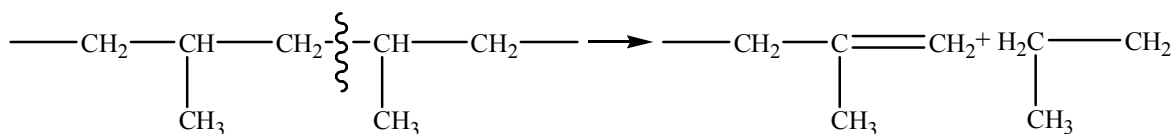
Таким образом, в результате проведенных исследований изучено влияние фосфорсодержащих замедлителей горения на структуру, свойства и процессы пиролиза ПАН волокон [32-34].

Полиолефины (полиэтилены) характеризуются тем, что в отсутствие кислорода начинают разлагаться при температурах выше 290°C, а при температуре около 350°C его термодеструкция происходит с большой скоростью с выделением летучих веществ. При этом образуется лишь 1% мономера, что свидетельствует об отсутствии цепной деполимеризации, и о том, что распад протекает по закону случая из-за одинаковой прочности углеродных связей. С увеличением температуры разложения в инертной среде молекулярная масса летучих веществ уменьшается.

Из-за наличия в полиэтилене некоторого количества пероксидных, карбонильных групп, разветвлений и ненасыщенных связей, наиболее ослабленными являются пероксидные. Эти связи сравнительно легко разрываются с образованием свободных радикалов, которые, в свою очередь, отрывают атомы водорода по схеме:



В кислородсодержащей среде термостабильность полиэтилена уменьшается: полиэтилен низкого давления ( $930 \text{ кг/м}^3$ ) полностью теряет механическую прочность после выдержки на воздухе при  $100^\circ\text{C}$  в течение 48 ч. При этом сначала окисляются аморфные участки как более доступные. В полипропилене (ПП) прочность  $\text{C} - \text{C}$  - связей ниже, чем у полиэтилена. Из-за большого количества менее прочных третичных углеродных атомов в полипропилене атомы водорода отрываются легче и разрыв связей в цепи происходит в основном с переносом атома H:



Под влиянием кислорода полипропилен становится хрупким, а непродолжительное нагревание пленок полипропилена при  $100^\circ\text{C}$  приводит к его полному разрушению.

Полиолефины относятся к группе горючих легковоспламеняющихся материалов. Это обусловлено тем, что при термоллизе выделяются газы с высокой теплотой сгорания ( $\Delta H = 40\text{--}46 \text{ кДж/л}$ ). Основными газообразными продуктами в этих процессах являются алканы, алкены  $\text{C}_1\text{--C}_8$ , спирты, альдегиды и кетоны. Для снижения горючести полиолефинов используются как физические, так и химические методы модифицирования.

Так, облучение дозой  $0,6\text{--}1,8 \text{ мНр}$  приводит к возрастанию кислородного индекса полиэтилена с  $17,1$  до  $18,3\%$ , что вызвано сшивкой полимера. Химическая модификация связана с галогенированием волокна, причем до порядка  $25\text{--}40\%$ . Кристалличность полиэтилена при этом снижается, и из термопласта он превращается в распространенный эластомер. Недостатком их является невысокая термическая стабильность. Более высокую термостабильность демонстрирует полиэтилен, модифицированный сульфохлорированием с кислородным индексом более  $27\%$ .

Используется и метод прививочной полимеризации винилхлорида. Продукты отличаются высокими физико-механическими показателями, в частно-

сти, высокой ударной вязкостью и совместимостью с полиолефинами, в частности, сополимеры этилена с виниловыми эфирами галогенсодержащих кислот. Так, введение 38% полученного сополимера в полиэтилен позволяет получить композит с кислородным индексом, равным 27%, при содержании хлора 13%.

Значительно бóльшими масштабами обладают способы введения замедлителей горения на стадии переработки полимера. Среди них преобладает применение оксидов и гидроксидов металлов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). Однако при этом требуется их большое количество (до 50%), что отрицательно сказывается на реологических и физико-механических показателях композиций, а также на миграцию добавок на поверхность полимерной матрицы. Это, в свою очередь, снижает эффективность огнезащиты и возникают проблемы коррозии оборудования.

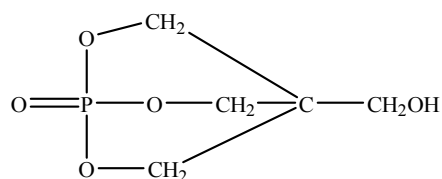
Замедлителями горения, более эффективными для полиолефинов, чем для хлорорганических соединений, являются броморганические замедлители, обладающие синергическим эффектом с оксидом сурьмы (III)  $\text{SbO}_3$ . Отрицательным в этом способе является выделение  $\text{HBr}$  ( $\text{HCl}$ ), корродирующее оборудование.

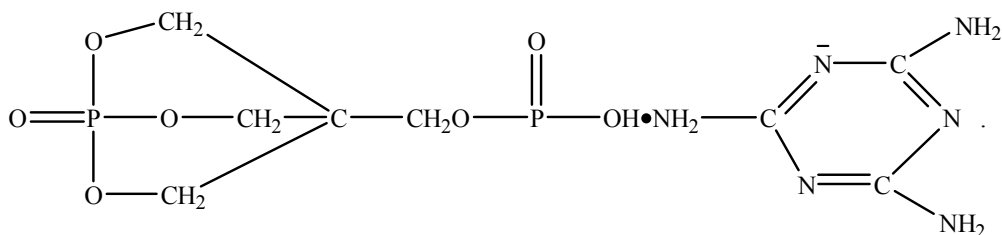
Хорошо проявляют себя вспенивающиеся системы, принцип действия которых основан на образовании на поверхности волокон в процессе горения вспененного карбонизованного слоя с пониженной теплопроводностью, препятствующего контакту с кислородом и тем самым горению. В состав таких антипиренов входят:

- неорганическая кислота или ее производные;
- полигидроксилсодержащее соединение;
- азотсодержащее соединение.

При термоокислительной деструкции пенококс должен образовываться равномерно по всей поверхности волокна. Наибольшее распространение получили производные фосфорных кислот, в частности полифосфат аммония. Так, при использовании полифосфата аммония в сочетании с пентаэритритом при температуре 210 °С происходит разложение полифосфата с образованием полифосфорной кислоты, которая вступает в реакции этерификации со спиртовыми группами пентаэритрита. При температуре 280-330°С пентаэритритфосфат разлагается с образованием карбонизованного остатка и выделением фосфорной кислоты, воды и аммиака, увеличивающих объем системы.

Полимеризация фосфорной кислоты в полифосфорную кислоту также протекает с выделением воды, участвующей в процессе вспенивания, а с увеличением вязкости пиролизирующей расплава может использоваться смесь пентаэритритфосфата и меламина, а также меламиновой соли дипентэритритфосфатфосфорной кислоты:





Строение пенококсов оказывает влияние на величину кислородного индекса: чем меньше поры и толще стенки, тем выше кислородный индекс, что связано с максимальным значением относительной массы и умеренным значением относительного объема и, значит, минимальному значению коэффициента эффективной теплопроводности. Само полипропиленовое волокно, по-видимому, не оказывает существенного влияния на процессы вспенивания (интумесценции).

Для повышения эффективности действия замедлителей горения используют следующие приемы:

- модификации поверхности антипиренов;
- микрокапсулирование антипиренов в полимерные термостойкие оболочки.

## 2.6. Модификация замедлителей горения

Модификация замедлителей горения включает и модификацию наполнителей в полимерной матрице. Недостатком применения наполнителей является необходимость в их большом количестве, что существенно ухудшает физико-механические характеристики готовых материалов. Для устранения этих недостатков используется модификация поверхности наполнителей веществами, способствующими лучшему совмещению с полимером. Так, увеличивая контакт между полимером и наполнителем с помощью таких веществ, можно повысить эффективность антипиренов. В качестве таких веществ используются термоэластопласты, кремнийорганические соединения и др. Эти добавки гидрофобизируют поверхность ретардантов, тем самым повышая сродство к синтетическому волокну, и, следовательно, улучшают распределение антипиренов в волокне. Подобные модификаторы должны быть достаточно термостабильны. Так, при обработке полиолефинов с помощью модифицированных октаметилциклотетрасилоксаном и трис(триметилсилоксан)фенилсиланом в количестве 1,5% и 60% устойчивость возрастала до 300-320°C и приобретала пониженную горючесть с кислородным индексом, равным 27%.

Эффективны винилтриэтоксисилан и γ-меркаптопропилтриметоксисилан при обработке ПЭ, где в качестве антипиренов использовались  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{M}(\text{OH})_2$  с размером 0,2÷10,0 мкм.

Перспективным также является использованием антипиренов в виде микрокапсул (МИК). В этом случае замедлители горения заключаются в полимерную оболочку (капсулу) размером 1÷1000 мкм. В результате можно снизить летучесть антипирена. С помощью материала оболочки можно стабилизировать и даже улучшить физико-механические характеристики волокна, использовать

антипирены с низкой температурой кипения (например, воды), а также антипирены, несовместимые с полимерной матрицей.

Способы микрокапсулирования обычно подразделяют на физические и химические. При физических способах оболочка наносится на частицы из растворов полимера (лаковый способ), благодаря сушке, центрифугированию и др. При химических способах используют следующие методы физико-химического разделения (коацервации):

- полимеризация (поликонденсация);
- распылительная сушка.

Например, красный фосфор более безопасен в МИК виде, где оболочками могут быть фенолформальдегидные, эпоксидные смолы, полиуретаны, фторопласты. При введении МИК красного фосфора кислородный индекс поликапроамидного волокна повышается на 5%.

МИК позволяет использовать в качестве антипиренов такие низкокипящие вещества, как фреоны, углеводороды, например, тетрафтордибромэтан (температура кипения 47,5°C), трихлортрифторэтан (температура кипения 47,6°C), тетрахлордифторэтан (температура кипения 92,8°C). В качестве оболочки используется желатин, гуммиарабик.

При изучении механизма действие МИК замедлителей горения установлено, что температура вскрытия микрокапсул совпадает с температурой, при которой начинается интенсивное разложение материала оболочки. При этом жидкость внутри оболочки сильно перегрета и может «взрываться». При «микровзрыве» МИК антипиренов частицы полимера (до 50%) отрываются от основной массы и уносятся из зоны пламени, не успевая сгорать.

В присутствии МИК замедлителей горения образуется карбонизованный остаток большей массы, чем в случае некапсулированного замедлителя горения. Этот карбонизованный остаток способствует снижению скорости теплопередачи.

## **2.7. Огнезащитная отделка смесовых тканей**

Огнезащитная отделка смесовых тканей имеет ряд особенностей. Одна из них – использование замедлителей горения, одним из требований к которым является разложение их в температурном интервале разложения модифицируемого полимера. Поэтому замедлители горения, используемые для снижения горючести ткани из смеси хлопка и полиэфира, должны ингибировать термоокислительные процессы в достаточно широкой температурном интервале, совпадающем с разложением указанной смеси волокон.

Исследована возможность использования амидов и аммонийных солей фосфоновых кислот, содержащих различное количество функциональных групп, для придания огнезащитных свойств тканям из смесей волокон. Эффективность огнезащитного действия азотсодержащих производных фосфоновых кислот повышается с увеличением количества функционально-активных групп. Эффективность огнезащитного действия азотсодержащих производных фосфоновой кислоты объясняется ингибированием процессов, протекающих как в

конденсированной, так и в газовой фазах термоллиза и горения текстильных материалов. Высокая скорость карбонизации при термоллизе волокнообразующего полимера, входящего в состав текстильного материала, исключает каплепадение синтетических термопластичных волокон, что является немаловажным фактором для снижения пожарной опасности материалов из смеси волокон. Это свидетельствует о перспективности использования азотсодержащих производных полифункциональной фосфоновой кислоты для снижения горючести тканей и смесей волокон [35].

Для тканей из смесей нейлон-6/хлопок и нейлон-66/хлопок (50/50) используются огнезащитные средства, состоящие из фосфорорганических олигомеров и связующего на основе диметилоксиэтилмочевины и триметилоламина. Эти огнезащитные средства сохраняют свои свойства после более чем 50 стирок [36]. Учитывая многообразие предлагаемых препаратов для огнезащитной отделки тканей декоративного назначения, была проведена оценка эффективности ряда отечественных продуктов.

В качестве объектов брали хлопчатобумажную ткань с вложением в основную нить до 33% сиблона с поверхностной плотностью  $171 \pm 9$  г/м<sup>2</sup>.

Для сравнительной оценки выбраны следующие антипирены: препараты ВАНН-1, ВИМ-1-02, гранулированный азот- и фосфорсодержащий препарат производства химзаводов городов Ижевска, Санкт-Петербурга, Дзержинска, а также Фогинол (НПО Травест, Москва) и Тезагран производства ИХР РАН (Иваново). В качестве эталона сравнения применяли составы на основе диаммонийфосфата и борной кислоты или мочевины, которые хорошо известны и являются классическими вариантами придания изделиям декоративного назначения эффекта огнезащиты.

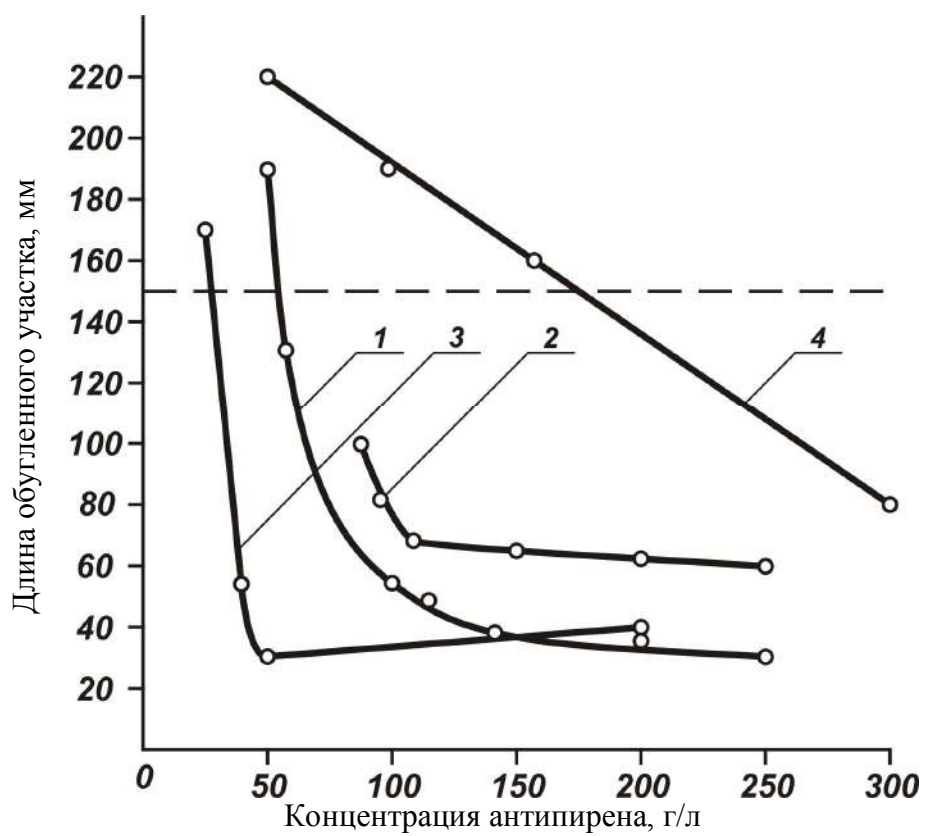
Оптимальные концентрации ряда изученных составов и условия обработки выбирали по рекомендациям производителей препаратов или по справочной литературе. Для новых продуктов ВАНН-1 и ВИМ-1-02, гранулированного препарата и Фогинола концентрации, обеспечивающие стабильный эффект огнезащиты, устанавливали опытным путем.

В качестве основных показателей эффекта выбраны:

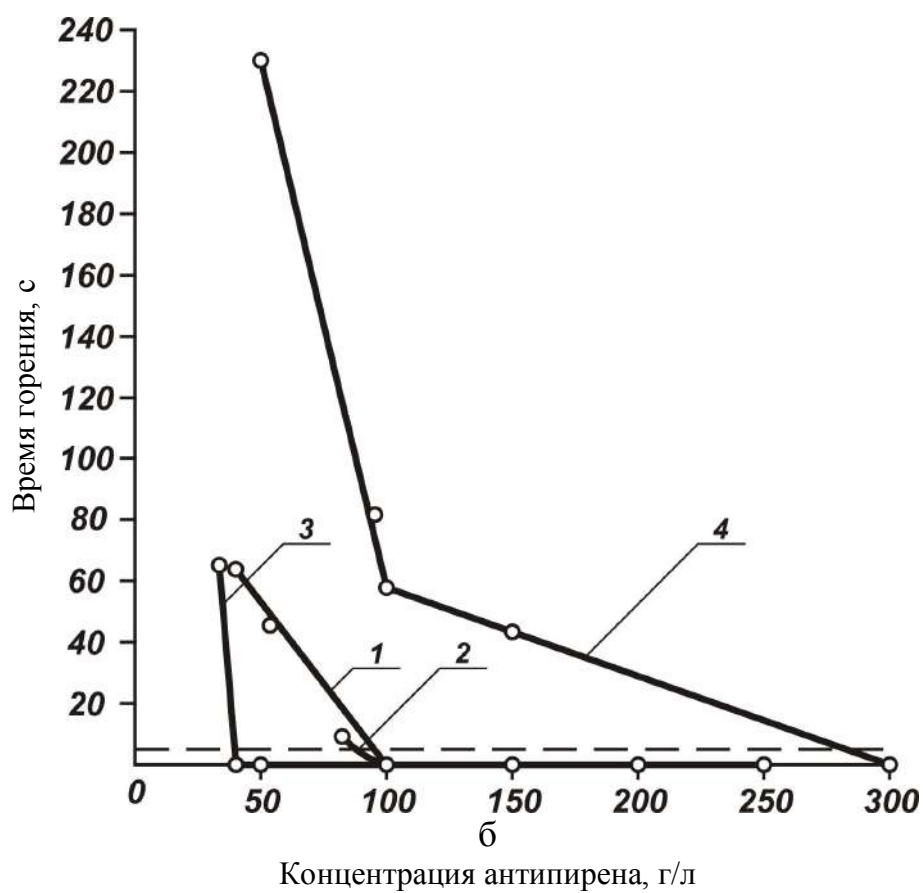
- длина обугленного участка ткани;
- время остаточного горения ткани после удаления из пламени горелки;
- отсутствие тления.

На рис. 2.2, а, б представлены графики зависимости длины обугленного участка (а) и времени горения образца (б) от концентрации антипирена в растворе. Пунктиром отмечены предельные, допустимые по ГОСТу, значения длины обугленного участка и времени горения, ниже которых материал считается негорючим. Иными словами, длина обугленного участка должна быть меньше 150 мм, время остаточного горения меньше 5 с, тление недопустимо.

На основании полученных зависимостей установлено, что стабильный эффект огнезащиты достигается при концентрациях препаратов ВАНН-1 и ВИМ-1-02 – 100 г/л (кривые 1 и 2); гранулированного препарата – 50 г/л (кривая 3); Фогинола – 300 г/л (кривая 4). Приоритет отдавали достижению значения времени остаточного горения  $\tau \leq 5$  с и полному отсутствию тления.



а



б

Рис. 2.2. Зависимость длины обугленного участка (а) и времени горения образца (б) от концентрации антипирена в растворе



Критериями оценки пригодности антипирена для огнезащитной отделки декоративных тканей являются не только его способность обеспечивать пониженную горючесть, но и придание, и сохранение высоких потребительских качеств материала: хорошей драпируемости, белизны, малой потери прочности.

Степень белизны ткани и разрывную нагрузку до и после огнезащитной отделки определяли по ГОСТам 18054-72 и 3813-72.

Для определения грифа ткани и ее способности к драпируемости использовали консольный метод. Оценку эффекта проводили по углу отклонения образца ткани. Полученные эффекты огнезащищенности и свойства ткани после обработки антипиренами приведены в табл. 2.4.

Все исследуемые составы в оптимальных концентрациях обеспечивают высокий эффект огнезащиты ткани. Длина обугленного участка при максимальном времени зажигания 15 с колеблется от 30 до 71 мм, что значительно ниже 150 мм, принятых по ГОСТу. Внешний вид ткани меняется незначительно, за исключением образцов, обработанных составами на основе Фогинола и диаммонийфосфата с мочевиной. При использовании этих препаратов наблюдается пожелтение образцов, а степень белизны уменьшается с 82,9 до 65,8 ... 71,8%.

Гриф ткани, определяемый консольным методом по углу отклонения образца, особенно заметно изменяется у образцов, обработанных «Тезаграном» и составом на основе буры. В этих случаях значительно увеличивается жесткость ткани, особенно при использовании буры. Препарат ВАНН-1 и Фогинол умягчают исходную ткань, что является положительным фактором.

Таблица 2.4

Эффекты огнезащищенности и свойства ткани  
после обработки антипиренами

| Антипирены                       | Эффект огнестойкости            |                    |                              |                             | Степень белизны, % | Гриф по углу отклонения, град. | Разрывная нагрузка | Потери прочности, % |
|----------------------------------|---------------------------------|--------------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|---------------------|
|                                  | Длина обугленного участка 1, мм | Время зажигания, с | Время остаточного горения, с | Время остаточного тления, с |                    |                                |                    |                     |
| Ткань, без обработки антипиреном | сгорел весь образец             | 4                  | 54                           | 31                          | 82,9               | 56,0                           | 41,5               | 0                   |
| ВИМ-I-02                         | 38,7                            | 15                 | 0                            | 0                           | 80,5               | 56,2                           | 33,8               | 18,6                |
| ВАНН-1                           | 46,3                            | 15                 | 0                            | 0                           | 80,8               | 64,5                           | 32,6               | 21,5                |
| Гранулированный препарат         | 30,3                            | 15                 | 0                            | 0                           | 83,1               | 55,2                           | 34,8               | 16,2                |
| Фогинол                          | 71                              | 15                 | 0                            | 0                           | 71,8               | 62,5                           | 32,3               | 22,2                |
| Тезагран                         | 42                              | 15                 | 0                            | 0                           | 80,3               | 25,3                           | 37,3               | 10,2                |
| Мочевина                         |                                 |                    |                              |                             |                    |                                |                    |                     |
| Мочевина                         | 39                              | 15                 | 0                            | 0                           | 65,8               | 63,5                           | 27,1               | 34,7                |
| Диаммонийфосфат                  |                                 |                    |                              |                             |                    |                                |                    |                     |
| Бура                             |                                 |                    |                              |                             |                    |                                |                    |                     |
| Борная кислота                   | 42                              | 15                 | 0                            | 0                           | 82,5               | 3,5                            | 17,2               | 58,5                |
| Диаммонийфосфат                  |                                 |                    |                              |                             |                    |                                |                    |                     |

Нанесение всех антипиренов приводит к понижению прочности ткани. Особенно это заметно на образцах, обработанных классическими составами на основе диаммонийфосфата: потери прочности составляют 35 ... 50 %. Остальные препараты уменьшают прочность ткани в пределах 10 ... 22 %.

Оценка данных позволяет сделать вывод, что наиболее эффективным антипиреном из семи изученных составов является гранулированный препарат производства Дзержинского химзавода. Он обеспечивает высокий эффект огнестойкости при небольших концентрациях препарата в пропиточной ванне (50 г/л), не требует затрат энергии на термообработку, не ухудшает степень белизны ткани и ее гриф, потери прочности ткани не выше 16%.

Препараты ВИМ-1-02 и ВАНН-1 также не требуют термообработки, но их концентрация в пропиточном растворе выше (100 г/л), степень белизны ткани уменьшается на 2% по сравнению с исходной, дополнительная жесткость ткани не появляется, потери прочности ткани немного выше, чем при использовании гранулированного препарата.

Препараты Фогинол и Тезагран требуют термообработки, что повышает стоимость отделки за счет увеличения энергозатрат. У тканей, обработанных Тезаграном, степень белизны изменяется мало, потери прочности минимальные (10 %), однако наблюдается значительное увеличение жесткости ткани.

Фогинол не увеличивает жесткость ткани, но потери прочности выше (22%) и значительно снижается степень белизны, что ухудшает внешний вид светлых тканей и может привести к изменению оттенка окрашенных полотен.

Нетканые материалы, обладающие огнезащитными свойствами, могут быть получены путем использования смеси термостойких волокон в процессе изготовления иглопробивного материала или путем обработки антипиренами.

Огнезащищенные нетканые материалы, обработанные в производственных условиях антипиреном Тезагран-Л, подвергались экспертной оценке во Всесоюзном научно-исследовательском институте пожарной охраны МВД (Москва). Все показатели – теплопроводность, негорючесть, гигроскопичность, жесткость – удовлетворяют требованиям НТД. Получено разрешение на выпуск нетканых материалов состава: лен–70%, ПЭФ – 30%, с огнезащитной отделкой препаратом Тезагран-Л для боевой одежды пожарных в качестве теплоизолирующей негорючей прокладки [38] (табл.2.5).

Принципиально другим путем получения огнезащищенных материалов является применение термостойких волокон.

Исследована огнестойкость иглопробивного материала из смеси термостойких волокон. Установлена зависимость огнестойкости от технологических параметров иглопробивного термоизоляционного материала.

Максимальное значение кислородного индекса 39% достигается при плотности прокалывания 150 л/см<sup>2</sup>, глубине прокалывания 10 мм и содержании полиэфирного волокна 10%. Введение в смесь полиэфирного волокна пониженной горючести позволяет при хорошей огнестойкости готового материала снизить долю стоимости сырья в себестоимости материала [37].

Таблица 2.5

**Результаты огнезащитной отделки нетканых материалов  
препаратом Тезагран-Л**

| Волокно           | Содержание<br>волокна, % | Скорость распро-<br>странения пламени,<br>мм/мин | Кислород-<br>ный индекс,<br>% | Теплопровод-<br>ность, Вт/м·с | Гигроско-<br>пичность, % |
|-------------------|--------------------------|--|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Лен-<br>ПЭФ       | 70<br>30                 | 75   | 33                            | 0,05                          | 6,6                      |
| Лен<br>ПЭФ        | 50<br>50                 | 82   | 30                            | 0,06                          | 7,8                      |
| Нитрон<br>ПЭФ     | 70<br>30                 | 86   | 30                            | 0,05                          | 8,0                      |
| Поли-<br>пропилен | 100                      | 78   | 32                            | 0,06                          | 7,3                      |
| Норматив          |                          | Не более 100                                     | Не менее 28                   | Не более 0,06                 | Не более 9               |

## 2.8. Термостойкие волокна

Проблема защиты работающих от воздействия тепла в процессе трудовой деятельности давно волнует специалистов различных отраслей: пожарных, медиков, теплофизиков, химиков, текстильщиков, материаловедов, швейников, обувщиков и т.д., занимающихся вопросами охраны труда. В России насчитывается достаточное количество производств, на которых необходима защита работающих от высоких температур, теплового излучения, искр, брызг расплавленного металла, окалины, нагретых поверхностей до 100°C и выше, конвективного тепла и т.д.

Возможность технического текстиля трудно переоценить потому, что области их применения охватывают различные отрасли хозяйства. Трудно найти такую отрасль хозяйства и сферу жизнедеятельности людей, где бы ни использовались технические текстильные материалы, и, чем более индустриально развита страна, тем больше в ней выпускается технического текстиля.

Технический текстиль – наиболее динамично развивающаяся подотрасль текстильной промышленности как во всем мире, так и в Российской Федерации.

Среди новых видов химических волокон технического назначения в последние десятилетия широкое распространение получили арамидные волокна и нити, которые производятся в нескольких развитых странах мира: США, России, Нидерландах, Японии. Эти волокна обладают значительно более высокими механическими и термическими показателями по сравнению с традиционными видами волокон и нитей на основе гидратцеллюлозы, полиэтилентерефталата и алифатических полиамидов. Известные параарамидные волокна терлон (Россия), кевлар (США), тварон (Нидерланды) получают на основе гомополимера и сополимеров полипарафенилентерефталамида (ПФТА). Их свойства примерно идентичны.

Впервые арамидное волокно было получено в 60-х годах в лаборатории химического гиганта DuPont командой специалистов во главе со Стефани Кволек. На рынок оно было выпущено в 1975 г. под торговой маркой Kevlar. Не-

сколько позже, но совершенно независимо, аналогичное волокно было получено в СССР и стало всем известно под названием ТВСМ (позднее СВМ). В наше время выпуск арамидного волокна налажен по всему миру под самыми различными торговыми марками.

Очень важными показателями механических свойств материалов являются так называемые удельные характеристики или отношение прочности и модуля деформации к плотности (принятый показатель оценки удельной прочности материалов – «разрывная длина» в километрах). Для различных видов армоса эти показатели заключаются в пределах от 250 до 380 км. Это значит, что если подвесить нить такой длины, то она выдержит свой собственный вес. В воде при разнице плотностей волокна и воды  $0,44\text{г/см}^3$  этот показатель увеличивается более чем в три раза. Другими словами, удельная прочность армоса в несколько раз выше, чем самой прочной стальной проволоки, а также обычных видов высокопрочных технических нитей и других материалов.

Кроме того, арамидное волокно отличается высокой термической стойкостью. Оно способно длительное время работать при температуре  $250^\circ\text{C}$ , на короткое время температура может повышаться до  $400^\circ\text{C}$ , а при достаточном запасе прочности – еще выше. Арамид, как и подавляющее большинство других органических соединений, горит в атмосфере кислорода, но концентрации кислорода в воздухе недостаточно для устойчивого горения – волокно быстро самостоятельно гаснет, если находится вне пламени.

Высокие механические показатели делают применение арамидных тканей самым перспективным среди всех материалов для высоконагруженных малодеформативных текстильных материалов и изделий. Очень важной особенностью тканей из арамидных волокон, отмеченной выше, является отсутствие хрупкости, что позволяет производить переработку нитей на обычных видах текстильного оборудования по специально уточненным режимам. На базе арамидных тканей созданы новые виды текстильных материалов и изделий: сверхпрочные канаты и тросы; грузонесущие ленты; высокопрочные ткани; текстильные структуры для армирования конструкционных и резинотехнических композитов. Кроме того, созданы различные виды текстильных материалов и изделий для средств спасения людей в чрезвычайных ситуациях.

Изначально арамидное волокно было создано для армирования автомобильных шин, оно и сейчас с успехом применяется для этой цели, но за счет своих высоких прочностных характеристик оно нашло широкое применение в самых различных отраслях. Чистое арамидное волокно применяется для изготовления сверхпрочных тросов и тканей, оплетки оптических и иных кабелей.

Композиты на основе арамида имеют высокую прочность при малой массе, что делает их незаменимыми в производстве авиационной и космической техники, спортивных снарядов, костюмов для пожарных и т. д. Сама Стефани Кволек особенно гордится применением ее изобретения в производстве бронжилетов и огнезащитной одежды – это применение арамида спасло десятки, если не сотни тысяч человеческих жизней. Мягкая арамидная броня позволяет обеспечить защиту от осколков пистолетных и револьверных пуль. Изготовить из ткани броню, защищающую от пуль автоматов и винтовок, оказалось невоз-

можным – эти пули имеют слишком большую кинетическую энергию и их заостренная форма способствует раздвиганию волокон перед пулей, что резко снижает эффективность такой брони.

Сочетание высоких механических и термических характеристик, устойчивости к действию открытого огня делает арамидные волокна и нити идеальным материалом для изготовления средств безопасности и спасения людей как в жестких условиях профессиональной деятельности, так и особенно при чрезвычайных ситуациях.

Высокая прочность, модуль упругости, достигающий 1400... 14500 кгс/мм<sup>2</sup>, при плотности волокна 1,44 г/см<sup>3</sup> позволяют использовать возможности интенсификации процесса путем применения высоких температур в присутствии текстильно-вспомогательных веществ под натяжением. Допустимые температуры эксплуатации 275... 300°C и устойчивость к термоокислению (КИ=38...42%) создают предпосылки для реализации высокотемпературных режимов фиксации красителей и отделочных препаратов.

Несмотря на кажущиеся проблемы крашения и отделки арамидного волокна большое количество экспериментального материала и результаты промышленных испытаний указывают на то, что фактически нет классов красителей, которые были бы неприемлемы для крашения арамидных нитей и материалов на их основе. Проблема выбора колористической отделки состоит в подборе условий осуществления отделочных операций, которые бы оказывали благоприятное воздействие на эксплуатационные характеристики волокна (прочность, термо- и огнестойкость) при высоком уровне показателей качества комплексной обработки (прочности окраски, малоусадочности, формоустойчивости, гидрофобности и др.)

По своим механическим свойствам термоогнестойкие волокна отличаются друг от друга. Показатели их прочности и удлинения соответствуют таковым для обычных синтетических штапельных волокон.

Из жесткоцепных арамидов с паразамещенными звеньями фирма «Дюпон» изготавливает арамидные волокна марки кевлар с формулой –NH-Ar-NHCO-Ar-CO-, которые, однако, имеют недостаточную усталостную прочность и низкую прочность при сжатии.

Наряду с высокой прочностью и высоким модулем упругости арамидные волокна имеют низкую плотность, обладают соответственно высокой удельной прочностью и поэтому с успехом применяются в качестве армирующих волокон для композиционных материалов.

Были последовательно созданы три типа арамидных волокон с высокой термостойкостью: терлон, СВМ и армос. Волокно терлон представляет собой ароматический полиамид, полученный на основе сополимера по оригинальной российской технологии, не повторяющей патенты фирмы «Дюпон». В качестве мономеров использовался также хлорангидрид терефталевой кислоты, а в качестве диамина – 90% парафенилендиамина и 10% диаминобензанилида. Выбор диаминобензанилида был основан на том, что он является наиболее доступным и дешевым, легко вступает в реакцию поликонденсации и не снижает молекулярную жесткость ароматического полимера. Кроме того, использование сополиами-

дов позволило обеспечить переработку серноокислых растворов (от момента растворения полимера до стадии формования) в течение 24 ч при температуре 72-75°C. Для ПФТА это время составляет 3-5 ч, а уже в течение 10 ч наблюдается резкое снижение удельной вязкости и ухудшение свойств готового волокна, так как процесс растворения полимера происходит при температуре 80-85°C, что приводит при увеличении времени переработки к значительной деструкции полимера.

Позднее были разработаны методы получения волокон СВМ и армос, прочность которых превышает прочность кевлара в полтора раза, а удельная прочность (т. е. прочность, отнесенная к единице веса) превосходит прочность высоколегированной стали в 10-13 раз! Если прочность стали на разрыв составляет 160-220 кг/мм<sup>2</sup>, то сейчас активно ведутся работы по созданию полимерного волокна с прочностью до 600 кг/мм<sup>2</sup>.

Особенностью арамидов, в том числе и армоса, является отсутствие хрупкости, которая характерна для высокопрочных стеклянных или углеродных волокон. Но в отличие от углеродных волокон арамидные волокна имеют значительно меньшую плотность. Если посмотреть на характер их разрушения, то можно отметить, что волокно армос расщепляется на тонкие фибриллы вдоль волокна, сохраняя высокие свойства при растяжении; в то время как стеклянные и углеродные волокна разрушаются в поперечном направлении, что приводит к разрушению изделий. Удельная прочность армоса в несколько раз выше, чем самой прочной стальной проволоки, а также обычных видов высокопрочных технических нитей и других материалов.

Арамидные волокна по сравнению с обычными многотоннажными синтетическими волокнами являются дорогостоящими материалами, поскольку для их получения применяется сравнительно дорогое исходное сырье.

Применение материалов на основе ПГА волокон имеет высокую техническую, экономическую и социальную эффективность, что предопределяет дальнейшее развитие технологии и производства, появление новых видов материалов с повышенным уровнем механических и термических свойств, устойчивостью к действию агрессивных сред.

Изначально эти волокна были созданы для армирования автомобильных шин, однако благодаря своим уникальным свойствам их стали применять для изготовления ответственных деталей самолетов и ракет, для изготовления бронжилетов, огнезащитной одежды, канатов, приводных ремней, транспортерных лент, армирования оптических кабелей. На армирование автомобильных шин в последнее время идет более 4% общего мирового выпуска арамидных волокон.

Термостойкие волокна также могут применяться для решения экологических задач. Замена стеклянных тканей волокнистыми материалами из термостойких волокон позволяет увеличить срок эксплуатации фильтров в несколько раз. Для уменьшения стоимости огне- и теплозащитной одежды ПБИ используют в смеси с другими волокнами, особенно с параарамидными (40/60), метаарамидными (20/80), негорючими вискозными (20/80); разработаны смеси с шерстью и негорючим хлопком. Смеси ПБИ и вискозного волокна в виде три-

котажа хорошо зарекомендовали себя в изготовлении защитного белья, шапочек, носков, сорочек.

Большое разнообразие уникальных свойств термозащитных волокон превратило их в потенциально перспективный материал в самых различных областях техники и быта.

Выпускаемые отечественной промышленностью арамидные нити содержат в своей структуре примеси кислотного характера, содержание которых может достигать 7% от массы полимера. Присутствие примесей наряду с высокой гидрофильностью волокна (кондиционная влажность 6-20%) обуславливает коррозионную активность волокна в процессе его переработки. Кроме того, высокое содержание связанной кислоты затрудняет процессы отделки и является причиной разнооттеночности окрашенных материалов. Помимо примесей кислотного характера волокно может содержать структурно связанные ПАВ, нанесенные на полимер в качестве замасливателя. Например, нити на основе ПА-БИ обрабатывают водными растворами препарата А1, представляющего собой смесь алкилфосфатов и алкилмалеинатов натрия. Присутствие и количественное соотношение последних в полимере может быть причиной как снижения, так и повышения степени фиксации отделочных препаратов.

Термостойкие волокна из карбо- или гетероциклических полимеров характеризуются более высокими значениями энергий химических связей, чем у алифатических полимеров.

Физические характеристики основных термостойких волокон приведены в табл. 2.6.

Температура стеклования этих волокон выше 250°C, они неплавкие и обладают высокой термической и термоокислительной стойкостью: температура их разложения выше 400-500°C. Среди них ароматические волокна характеризуются высокими температурами стеклования, высокой термической и термоокислительной стабильностью. Сверхпрочные волокна на основе алифатических полимеров (полипропиленовые, поливинилспиртовые) имеют значительно более низкие термические характеристики, мало отличающиеся от соответствующих свойств волокон общего назначения.

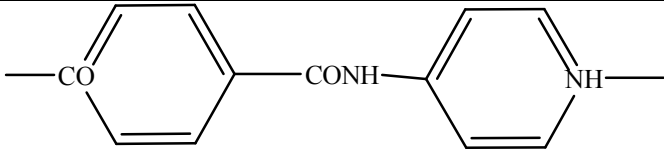
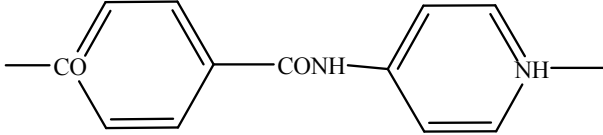
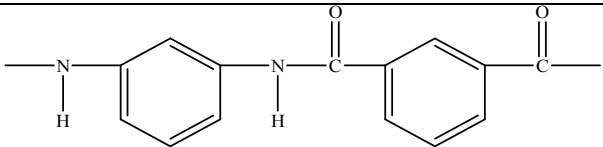
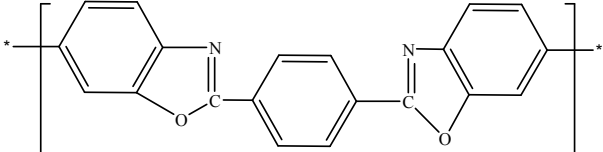
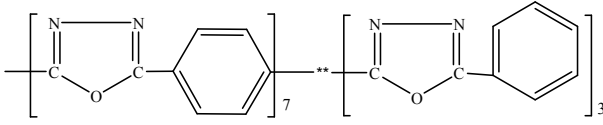
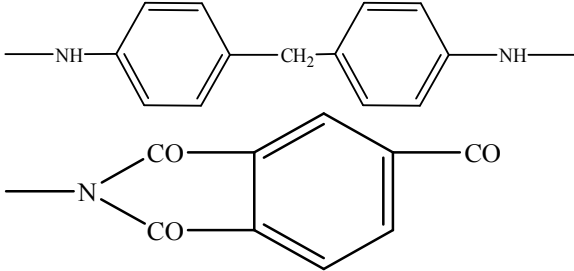
По стоимости среди термостойких волокон наиболее дорогими являются полиметафениленизофталамидные и полиоксазольные волокна.

Термостойкие волокна находят широкое и все распространяющееся применение в различных областях:

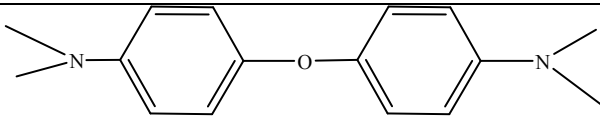
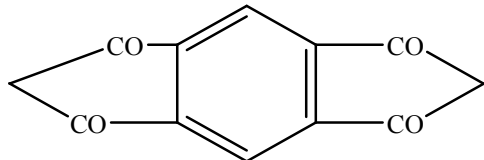
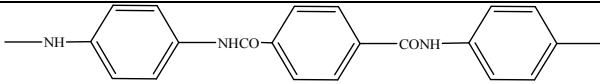
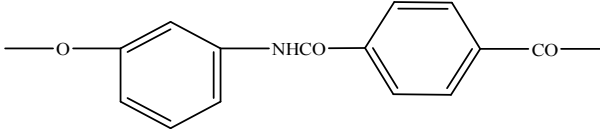
- одежда для пожарных, спасателей, заправщиков топлива, работников нефтехимических производств;
- салоны авиакосмических аппаратов, автотранспорта, опасных помещений.

Таблица 2.6

## Основные виды термостойких волокон

| Волокно                              | Состав  | Формула элементарного звена  | P, сН/текс (ГПа)*                        | T <sub>стеклова-<br/>ния</sub> , °C | T <sub>плавле-<br/>ния</sub> , °C | T <sub>разложе-<br/>ния</sub> , °C | T <sub>эксплуа-<br/>тации</sub> , °C | КИ,<br>% |
|--------------------------------------|---|--|--|-------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|----------|
| 1                                    | 2   | 3  | 4  | 5                                   | 6                                 | 7                                  | 8                                    | 9        |
| Кевлар,<br>Тварон                    | Полипарафе-<br>нилентерфта-<br>ламид              |    | (2,7-3,5)*                               | 345-360                             | 550-560                           | 450-500                            | 250-300                              | 26-30    |
| Терлон                               | Сополимер<br>(содержание<br>сомономеров<br>5-15%) |    | (2,7-3,5)*                               | 345-360                             | 550-560                           | 450-500                            | 250-300                              | 27-30    |
| Номекс,<br>Фени-<br>лон, Ко-<br>некс | Полиметафе-<br>ниленизофта-<br>ламид              |    | 40-50                                    | 275-300                             | 420-480                           | 370-400                            | 250-300                              | 28-29    |
| Зилон                                | Полипарафе-<br>ниленбензо-<br>бисоксазол-<br>РВО  |    | (5,6-5,8)*                               | -                                   | не пла-<br>вится                  | -                                  | 400-450                              | 65-68    |
| Оксалон<br>(Арсе-<br>лон)            | Полипарафе-<br>ниленоксadia-<br>зол               |   | 25-40<br>(воло-<br>кно); 40-60<br>(нить) | 330-370                             | не пла-<br>вится                  | 400-450                            | 250-300                              | 22-23    |
| Кермель                              | Полиамидои-<br>мид                                |  | 35-60                                    | 270-280                             | -                                 | 370-420                            | 250-300                              | 27-28    |

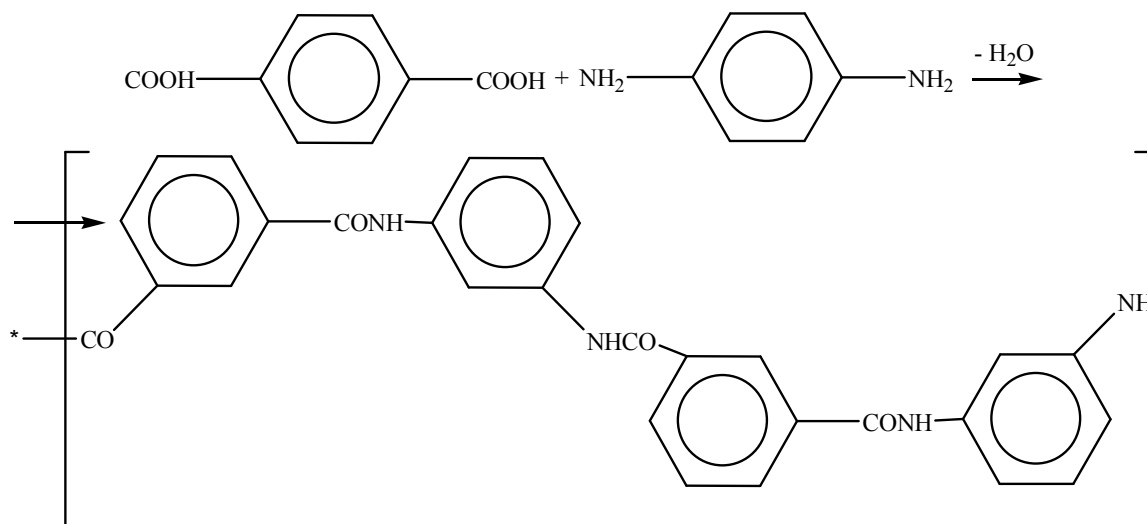


| 1               | 2  | 3  | 4                                   | 5       | 6                | 7       | 8       | 9     |
|-----------------|--|--|-------------------------------------|---------|------------------|---------|---------|-------|
| Аримид<br>ПМ    | Полиимид   | <br>     | 40-45<br>(волокно); 50-80<br>(нить) | 360-380 | 550              | 520-550 | 270-360 | 35    |
| СВМ             | Полиамидбен-<br>зимидазол на<br>основе гете-<br>роциклическо-<br>го п-диамина  | —  | (4,0-4,5)*                          | 270-290 | -                | 450-550 | 250-300 | 40-45 |
| Армос,<br>Русар | Полиамидбе-<br>нзимидазол на<br>основе гетеро-<br>циклического<br>п-диамина (45-<br>35%), п-фе-<br>нилендиа-<br>мина (5-15%)<br>и терефтало-<br>илхлорида<br>(50%) | —  | 4,5-5,5                             | 270-290 | не пла-<br>вится | 450-550 | 250-300 | 27-40 |
| Технора         | Полиарамид<br>на основе ге-<br>тероцикличе-<br>ского п-диа-<br>мина, 3, 4 ди-<br>аминодифени-<br>локсида и те-<br>рефталевой<br>кислоты                            | <br> | (3,0-3,4)                           | ~300    | не пла-<br>вится | 450-550 | 250-300 | 27-40 |

| 1        | 2   | 3 | 4     | 5 | 6           | 7       | 8       | 9     |
|----------|---|---|-------|---|-------------|---------|---------|-------|
| РВІ      | Полибензимидазол  |   | 28    | - | не плавится | 550-650 | 400-450 | 41    |
| Тогилен  | Полиамидбензимидазол на основе гетероциклического п-диамин – 50%, терефталойлхлорида – 25%, изофталойлхлорид – 25%) |   | 28-36 | - | -           | 450-550 | 250-300 | 43-45 |
| Тверлана | Полиамидо-бензимидазол на основе гетероциклического п-диамин-45-15% фенилендиамин – 5-35%, терефталойлхлорид-50%    |   | 40-45 | - | -           | ~500    | 250-300 | 35-36 |

Благодаря сочетанию высокой прочности и термоустойчивости многие волокна находят применение в военной одежде (бронежилеты, каски и др.) Почти все термостойкие полимеры построены из гетеро- и ароматических циклов и гетерогрупп, являются жесткоцепными.

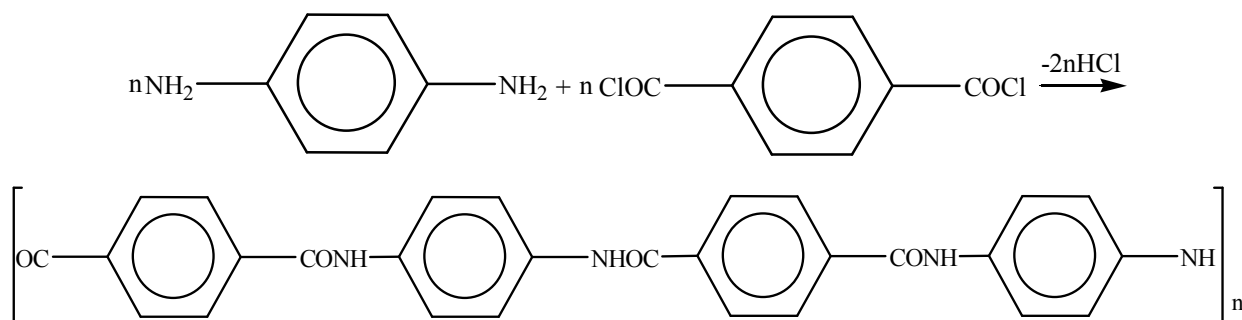
Метаарамидные волокна номекс получают по реакции взаимодействия изофталевой кислоты и метафенилендиамина:



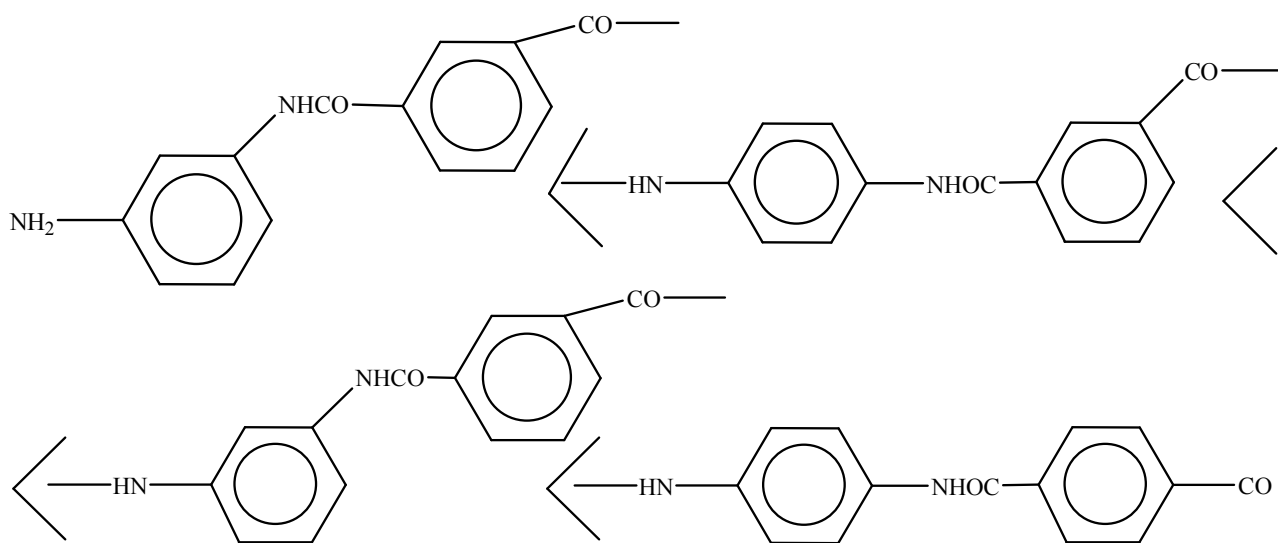
Ароматические кольца и соединяющие их сопряженные амидные связи являются очень прочными и хемостойкими. Этим они обеспечивают высокую термостойкость главной цепи полимера: номекс не плавится, выдерживает воздействие открытого пламени в течение не менее 15 с.

Из-за неравномерности расположения амидных связей относительно бензольного кольца полимерная цепь получается нелинейной, растяжимой и гибкой, при этом степень кристалличности очень незначительна. Сегмент Куна составляет 45-48Å. В уравнении Марка-Хоувинка  $[\eta]=25,4 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,58}$  степенной коэффициент  $\alpha$  невелик и составляет 0,58, что характерно для гибкоцепных полимеров.

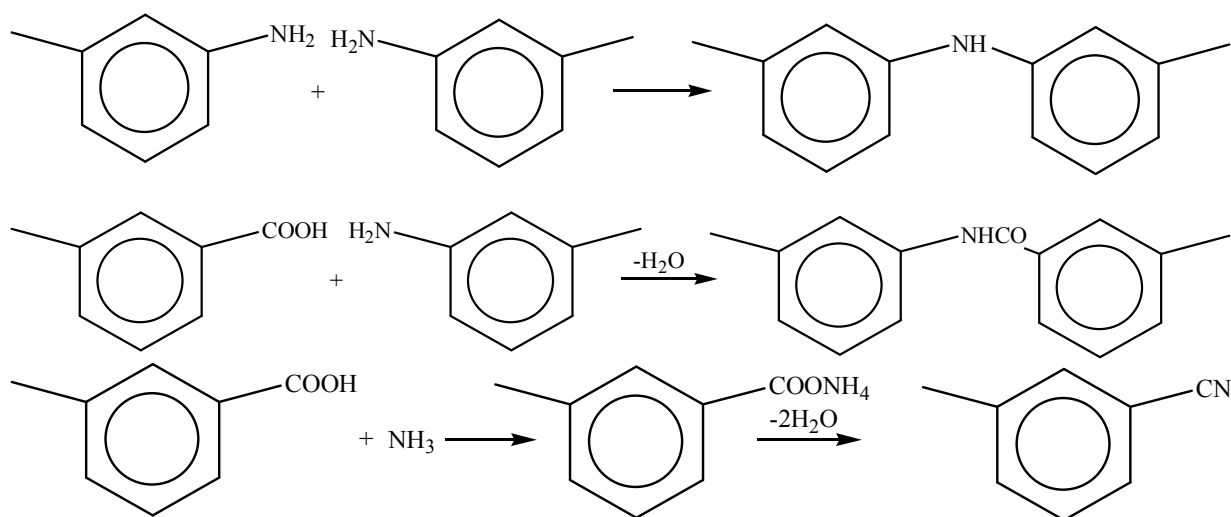
Наоборот, параарамидное изомерное номексу волокно кевлар обладает значительно бóльшим значением сегмента Куна 300-1300Å и гораздо бóльшей прочностью. Это вызвано тем, что амидные связи соединены с противоположной стороны бензольных колец. Кевлар не поддерживает горение, но карбонизируется при температуре около 400°C. Получают кевлар конденсацией в растворе при низких температурах дихлорангидрида терефталевой кислоты и парафенилендиамина по реакциям:



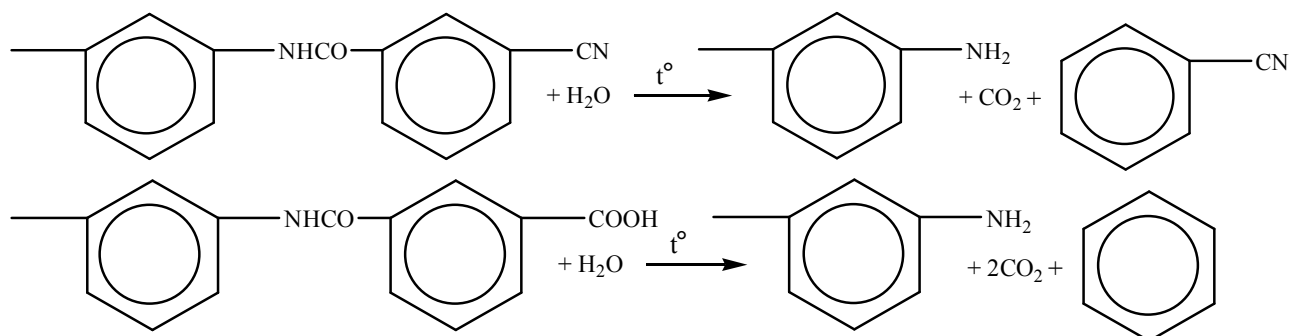
По термостабильности ароматических полиамидов их можно ранжировать:

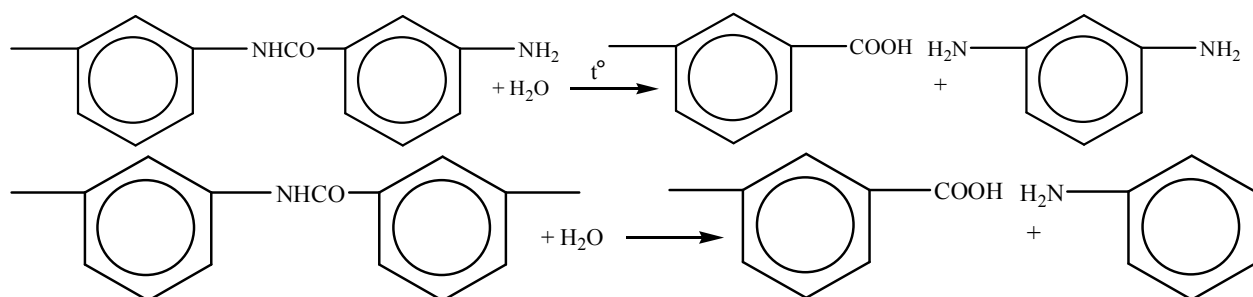


При термоллизе ароматических полиамидов протекают следующие гетероменические реакции

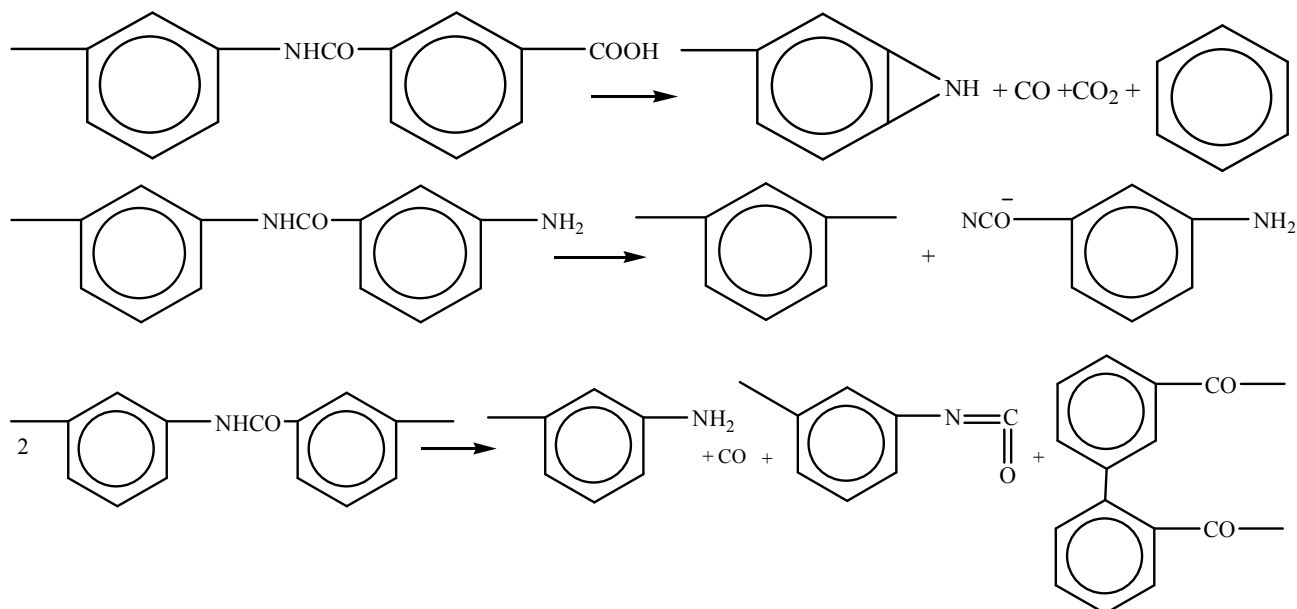


Вода способствует гидролизу групп, образующихся в результате высокотемпературных превращений ароматических полиамидов:





Кроме того, могут протекать и гомологические реакции:



При более низких температурах (до 350°C) доминирует гетеролитический процесс, а при более высоких – гомолитический. Это связано с более низкой энергией активации процесса: 60-70 кДж/моль – у гетеролитического, 170-350 кДж/моль – у гомолитического процесса.

Параамидные волокна на основе полиамидобензамидазола типа СВМ и армос получают путем поликонденсации при таких температурах и формируют из растворов полимеров либо с предварительным выделением полимера, либо прямой переработкой растворов, образующихся при синтезе полимера. Армос по прочности превосходит СВМ примерно на 30% при одинаковой термостойкости. Надо отметить, что эти нити примерно на 50% прочнее других параарамидных нитей.

Высокопрочные высокомодульные нити типа СВМ неплавки, обладают высокой термической и термоокислительной стойкостью: разрушаются при температуре 500-600°C, а механические характеристики до температуры 220°C в течение длительного времени (до 1000 ч) сохраняются и изменяются незначительно. Их кислородный индекс на 10-15% выше аналогичного показателя полифенилентерфталамидных нитей и составляет 38-43%.

Перспективным представляется использованием материалов из смесей термостойких волокон с натуральными и синтетическими волокнами из-за их невысокой стоимости, гигиенических показателей при хороших огнезащитных свойствах. Термостойкое волокно в такой смеси выполняет роль замедлителя

горения. Наиболее известны смеси полиэфирных волокон с номексом, хлопка – с номексом или СВМ.

**Основные проблемы при крашении арамидных волокон.** Отделке термостойких волокон уделяется большое внимание как в нашей стране, так и за рубежом. Это вызвано, прежде всего, тем, что при отделке термостойких нитей на основе ПГА возникают трудности, связанные с высокой степенью кристалличности, с сильным межмолекулярным взаимодействием, что препятствует отделке известными методами, применяемыми для традиционных видов волокон. При колористической отделке арамидных волокон, в частности гетероциклических, встречаются трудности, связанные с прогнозированием цветности окрашенных волокнистых материалов, с сырьевой разнооттеночностью. Проблема колорирования российских термостойких арамидных волокнистых материалов состоит в том, что окрашиваемый арамид содержит хромофорную систему. Хромофорная система включает бензимидазольный цикл и атом азота с неподделенной парой электронов, по которым происходит фиксация катионов (органической и минеральной природы). Фиксация катионного красителя на полимере приводит к смещению  $\pi$ -электронного облака системы сопряженных двойных связей, что затрудняет прогнозирование цветового тона окраски.

Авторы исследовали механизм фиксации катионного красителя, обеспечивающего получение интенсивных окрасок на гетероарамидных волокнистых материалах в присутствии водных растворов алкилсульфонатов натрия  $C_{10}...-C_{17}$ , а также влияние условий обработки на изменение физико-механических характеристик нитей

Результаты исследований позволили авторам предложить модель изменения надмолекулярной структуры волокна при взаимодействиях с ПАВ и красителем. В силовом поле растягивающей осевой нагрузки в свободном объеме полимера происходит сближение реакционных групп соседних макромолекул. Такие взаимодействия приводят к образованию химических и физических узлов (мостиковые) с помощью ионных, водородных и ванн-дер-ваальсовых связей по типу полимер-ПАВ-полимер и полимер-краситель-полимер. Отмеченные закономерности отчасти объясняют наблюдаемое упрочнение мононити при пластифицирующей волокно обработке в условиях воздействия на филамент растягивающей осевой нагрузки. Дополнительная информация к описанию модели упрочненного волокна о доступности реакционных центров полимера, подвижности молекул воды, окружающих гидрофильные группы ПАБИ, были получены с помощью применения магнитного резонанса. В результате были установлены значительная упорядоченность структуры, образование «сшивок» у СВМ и отсутствие такого эффекта у фенилона.

Анализ данных ЯМР показывает, что упорядочение структуры ПАБИ при термической обработке в присутствии рассмотренных добавок красителя и ТВВ связано с наличием в полимере гетероцикла. Краситель и ТВВ вступают во взаимодействие с гетероциклами полимера с образованием ионных связей в кислой среде. Увеличение количества реакционноспособных групп у ПАБИ в присутствии АПАВ и красителя также свидетельствует о возможности межмолекулярных взаимодействий и повышении прочности полимера за счет дефект-

ных областей мономеров их структурных элементов. Увеличение сорбционной емкости ПАБИ под влиянием рассматриваемых агентов согласуется с данными об уменьшении истинной плотности обработанных волокон и создает условия для упрочнения полимера за счет образования сшивок по типу полимер - ТВВ - полимер или полимер – краситель - полимер.

Наиболее интенсивно краситель сорбируется в течение первых 5-10 мин. крашения. Далее процесс замедляется, но полного насыщения не достигается даже по истечении 120 мин крашения.

Крашение происходит «по кольцу». Толщина окрашиваемого кольца с увеличением продолжительности крашения изменяется слабо в отличие от насыщенности, которая достигается при 60-90 мин крашения. Увеличение продолжительности обработки при прочих одинаковых условиях приводит как к увеличению глубины прокрашивания, так и к насыщенности окрашенного кольца. Так, при небольшой длительности набухания (10 мин) краситель проникает на глубину 1-1,5 мкм, в волокнах наблюдается локальное продвижение красителя вглубь («затек»), по-видимому, в местах с дефектами структуры. Однако даже при максимальной продолжительности обработки (90 мин) и продолжительности крашения 60 мин толщина окрашенного слоя не превышает 2 мкм (примерно 1/3 радиуса элементарного волокна).

Крашение готовых термостойких волокон, как указано выше, связано с большими трудностями. Некоторые термостойкие волокна могут окрашиваться в присутствии переносчиков и под давлением при температуре 130°C. Для облегчения проведения крашения волокон из ароматических полимеров по общепринятому способу предприняты обширные исследования. Среди наиболее эффективных можно отметить следующие методы:

- крашение тканей, изготовленных из незакристаллизованных волокон, например номекс, для крашения которого в широкую цветовую гамму используют катионные и некоторые марки кислотных красителей под давлением при температуре 120°C;

- модификация химического строения полимерных молекул, например введение звеньев сульфоизофталевой кислоты. Такой прием был использован для крашения лавсана. При введении в полиэфир 3% (мол.) звеньев указанного мономера сорбция дисперсных красителей возрастает в несколько раз, в результате чего волокно можно окрашивать в широкую гамму цветов без повышенного давления;

- введение в состав набухшего арамидного волокна мочевины, хлорида лития или сульфата натрия;

- щелочной гидролиз полиимидобензимидазолов на поверхности волокна или введение в водный раствор катионного красителя интенсификаторов крашения - алкил сульфатов натрия  $C_{15}H_{25}OSO_3Na$ ,  $C_{15}H_{39}OSO_3Na$  и  $C_{16}H_{39}OSO_3Na$  в количестве 0,5-2 г/л. Механизм интенсификации при этом состоит в разрыхлении структуры волокна, плотность которого снижается с 1,44 до 1,24-1,38 г/см<sup>3</sup>.

Можно также использовать агент, ускоряющий диффузию красителя. В качестве указанного агента для арамидов могут быть использованы замещен-

ные алифатические амиды с 7-14 атомами углерода в цепи заместителя, способные вызывать хотя бы 1,5%-ное набухание волокна. При крашении по этому способу волокно помещается в раствор, содержащий краситель (2-4% от массы волокна), агент диффузии (10-120%) и антипирен (в случае, когда необходимо повысить огнезащитные свойства ткани). Затем красильная ванна нагревается под давлением и производится крашение в течение 15-120 мин. Было установлено, что хорошие результаты достигаются при использовании в качестве агента диффузии бутилбензамида.

Был исследован эффект переноса в системе мета-арамидное волокно - катионный краситель - бензиловый спирт. Изучение взаимодействия между бензиловым спиртом и другими веществами (ацетофеноном, диметилацетамидом, диметилсульфоксидом) и полиметафенилентеревталамидными волокнами показывает, что эффект переноса имеет место через сбалансированную комбинацию нескольких факторов. Для вещества, выступающего как переносчик, распределение равновесия должно быть на стороне волокна. Это в том случае, если вещество имеет только ограниченную гидрофильность, на что указывает низкая растворимость переносчика в красильном растворе.

Для достижения эффективности не достаточно того, чтобы сорбция переносчика происходила только внутри волокна, она должна происходить также и на его поверхности. Если слой переносчика на поверхности волокна удалить, то количество поглощенного красителя снизится. Оптимальный эффект переноса сопровождается увеличением степени кристалличности и изменением механических свойств (снижаются прочность при растяжении, удлинение при разрыве, увеличивается модуль Юнга). При соединении с переносчиком вода также может увеличить уровень поглощения красителя, т.е. выступить в качестве сопереносчика. Установлено, что электролиты не влияют на сорбцию переносчика.

Для крашения термостойких волокон в темный цвет рекомендована технология с обработкой органическими растворителями в течение 1-60 мин для набухания, с последующей сушкой и крашением при 100°C в присутствии переносчиков на основе п- и о-фенилфенола, хлорбензола, метилсалицилата, монобензилфталата.

Крашение волокон кислотными, прямыми и металлокомплексными красителями проводят с обработкой алкилбензолами или алкилнафталинами.

Одной из предпосылок для выбора пигментов для крашения термостойких волокон было то обстоятельство, что некоторые волокна обладают высокой свето- и термоустойчивостью, хемотройкостью. Необходимо осторожно подбирать составы для крашения пигментами, потому что полимеры имеют в своей структуре значительное количество связанной кислоты (5%), присутствие которой затрудняет получение хороших свойств материала и готовых изделий.

Следует отметить, что структурные особенности полигетероарилены (ПГА) волокон, отсутствие в достаточном количестве активных групп, наличие естественной окраски полимера создают определенные трудности при колористическом оформлении.

С целью интенсификации процессов диффузии красителя в субстрат при крашении нитей на основе ПГА, имеющих высокоупорядоченную компактную



структуру, широко применяются переносчики - интенсификаторы. Интенсификаторы позволяют сократить продолжительность крашения, снизить температуру обработки и производить крашение в обычном красильном оборудовании. Интенсификаторы способствуют набуханию волокна на основе ПГА и увеличению скорости диффузии компонентов красильной ванны вглубь волокна. Кроме того, они снижают температуру перехода из застеклованного состояния в высокоэластичное, что и приводит к набуханию волокна в условиях крашения. В качестве интенсификаторов применяется салициловая кислота, бензойная кислота, щавелевая кислота, ароматические диамины, кетоны, спирты и эфиры. Переносчик интенсифицирует процесс только в молекулярной форме в кислой среде, в щелочной среде он переходит в ионное состояние и не оказывает интенсифицирующего действия.

Описано использование в качестве интенсификатора при крашении катионными красителями из водных растворов алкилсульфатов натрия. Красильная ванна включает: краситель катионный, алкилсульфат натрия, уксусная кислота, вода. Модуль ванны - 200. Волокнистый материал окрашивают при температуре 95 - 100°C в течение 30 мин, промывают 10 мин горячей и холодной водой и сушат. Композиция обеспечивает получение равномерных окрасок на ПГА средних и темных тонов, устойчивых к мокрым обработкам и сухому трению, при сохранении ценных физико-механических и огнезащитных свойств материала при относительно низких значениях концентраций красителя и интенсификатора по сравнению с аналогичными показателями прототипа при одновременном улучшении санитарно-гигиенических условий обработки.

Термоогнестойкие ткани на основе ПГА, предназначенные для защитной одежды, окрашивают в цвет «хаки» с использованием красителя бриллиантового зеленого. Требуемый оттенок достигается при наложении колористических характеристик красителя и ПГА волокна, обладающего естественной желто-коричневой окраской. Используемый краситель применяется в медицине («зеленка») для обеззараживания травмированных участков кожи, является экологически безопасным продуктом, что особенно важно для изделий, защищающих от пулевых ранений и травм. Недостатком такого способа является сорбция алкилсульфата полимером в кислой среде и, как следствие, снижение термостойкости волокна, устойчивости к термоокислительной деструкции. Кроме того, высокое содержание кислоты в красильном растворе (2-5 г/л) в условиях обработки при температуре 100°C в течение 30 мин вызывает гидролиз ароматического полиамида, разрушение полимера волокна.

Для устранения этих недостатков используют алкилфосфаты при таком же принципе крашения. Описывается способ крашения метापараарамидбензимидазольного волокна, который включает предварительную обработку смесью, содержащей растворитель, выбранный из группы, включающей диметилацетамид, диметилформамид, диметилсульфоксид или их смесь, и нейтральный агент, выбранный из группы, включающей воду, низший спирт или их смесь, при их объемном соотношении от 10:90 до 90:10 при температуре 18-20°C, в течение от 5 до 60 мин, с последующей промывкой или без промывки и крашением дисперсными или катионными красителями периодическим способом при

температуре 95-100°C. Техническим результатом предложенного способа является достижение равномерных и интенсивных окрасок, устойчивых к стирке, сухому и мокрому трению, химической чистке, воде и поту с сохранением физико-механических и огнезащитных свойств окрашенного материала на высоком уровне.

Диффузии красителей вглубь волокна препятствует высокая степень агрегации молекул с большой молекулярной массой, относительно невысокая способность волокна к набуханию в водных растворах, зависящая от гидрофильности полимера и плотности упаковки макромолекулярных цепей. Средний диаметр субмикроскопических пор не превышает 0,5 - 2,0 нм. Химическое взаимодействие красителя с волокном приводит к образованию ионных групп с протонированными аминогруппами полимера, ван-дер-ваальсовых и водородных связей, определяющих субстантивные свойства ароматических сульфокислот с алифатическими полиамидами. В пределах  $\text{pH} = 8 \dots 5$  поглощение красителя непрерывно повышается в результате синхронного роста положительно заряженных аминогрупп, при  $\text{pH} = 5 \dots 2$  оно составляет 0,04 - 0,08 гэкв/кг, т.е. соответствует максимальному количеству аминогрупп в полимере. При  $\text{pH} < 2$  поглощение резко возрастает, что может быть связано с гидролизом полиамида, который приводит к возникновению новых первичных аминогрупп, или обусловлено ионизацией кислотнo-амидных мостиков волокна в сильноокислой среде. Появление большого числа новых положительно заряженных центров  $\text{CO} - \text{NH}_2$  - сообщает волокну повышенную кислотную емкость и резко увеличивает восприимчивость его к красителям анионного типа. Однако крашение в сильноокислых средах может привести к деструкции волокна и не обеспечивает необходимой прочности окраски к мокрым обработкам.

Молекулы с  $\sigma$  и  $\pi$  - электронами обладают примерно равными силовыми полями, обусловленными дисперсионной составляющей ван-дер-ваальсовых сил. Незначительная разница во взаимодействии алифатических и ароматических углеводородов с полярными молекулами объясняется индукционным эффектом  $\pi$  -электронов ароматической системы, а также образованием слабых водородных связей. Особенности сорбции ароматическими ПГА органических сульфокислот по сравнению с сорбцией алифатическими полиамидами в значительной степени объясняются различиями в гидрофильных свойствах этих полимеров. У алифатических полиамидов нормальная кондиционная влажность не превышает 3-4 %, при набухании в воде диаметр волокна увеличивается на 3 %.

Установлено, что высокая природная гидрофильность и способность к набуханию ПГА может быть повышена введением в структуру модифицирующих агентов с большим количеством гидрофильных групп, например, катонных красителей. Кондиционная влажность исходного волокна составляет 6-8 %; у волокна, освобожденного от замасливателя и других примесей, - 8,6 %. Изменения плотности волокна под влиянием ПАВ свидетельствуют о возможности использования органических кислот и их солей в качестве интенсификаторов в процессах крашения арамидных нитей. Интенсифицирующее действие органи-

ческих кислот видно по результатам исследования интенсивностей окрасок окрашенных образцов комплексных нитей СВМ при использовании интенсификатора в количестве 0,5 и 2,0 г/л.

Анализ причин амфотерности, проявляемой арамидом при крашении составами с использованием разноименно заряженных или молекулярно дисперсных хромофорных систем, мог бы объяснить различия в сорбционных свойствах близких по строению волокон.

В ряде работ убедительно показана возможность крашения арамидных гетероциклических волокон кислотными красителями, субстантивность которых определяется главным образом энергией ионных связей, так же, как и в случае использования катионных красителей для тех же видов волокон.

Для интенсификации процесса крашения волокна СВМ, его аналогов и материалов из них предложено использовать соли органических карбоновых, аминок- и сульфокислот в композиции с катионными красителями. Это способствует получению равномерной и интенсивной окраски, улучшению гигиенических характеристик термостойких материалов на основе полигетероариленов при сохранении физико-механических и огнезащитных свойств.

Был исследован характер изотерм сорбции поверхностно-активных веществ анионного типа (АПАВ) комплексными нитями на основе полиамидобензимидазола (ПАБИ). Количество сорбированного нитью ПАВ рассчитывали, используя данные, полученные из УФ-спектров остаточных ванн. Сорбция АПАВ сходного химического строения, отличающихся количеством атомов углерода в цепочке, например, додецил сульфата ( $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ ) и пентадецил сульфата натрия ( $C_{15}H_{31}OSO_3Na$ ) концентрацией в растворе 0,5 г/л, зависит в большей степени от подвижности молекулы. Для более подвижной молекулы  $C_{15}H_{25}OSO_3Na$  количество сорбированного ПАВ составляет 0,16 моль/кг, для  $C_{15}H_{31}OSO_3Na$  - 0,02 моль/кг. Сродство алкилсульфатов и алкилсульфоната к волокнам типа ПАБИ определяется не только длиной углеводородного радикала, но и степенью разветвленности его макромолекул: при концентрации 0,5 и 1,0 г/л количество сорбированного ПАВ составляет соответственно 0,02 и 0,42 моль/кг для  $C_{15}H_{31}OSO_3Na$ ; 0,08 и 0,24 моль/кг для метаупона ( $C_{17}H_{33}CONCH_3(CH_2)_2OSO_3Na$ ). При увеличении концентрации ПАВ происходит пластификация волокна, освобождаются дополнительные центры возможной фиксации. АПАВ по свойствам близок к кислотным красителям, которые фиксируются на полиамидных волокнах благодаря присоединению атома хромофорной системы к протонированным в кислой среде атомам азота амидогрупп (явление сверхнакрашиваемости).

При обработке ПГА волокон АПАВ, например с длинной углеводородной цепью  $C_{12}$  —  $C_{16}$ , в силу высокой субстантивности возникает движущая сила интенсивного массопереноса молекул АПАВ вглубь волокна, что способствует разрыхлению его структуры.

При низкой концентрации АПАВ в растворе (менее 2,0 г/л) равновесные значения сорбции не достигают концентрации насыщения и свободные реакционные центры волокна участвуют во взаимодействии с катионным красителем, вытесняя соответствующую кислоту (соляную или уксусную). Например, при

увеличении концентрации  $C_{12}H_{25}OSO_3Na$  в растворе от 0,5 до 2,0 г/л степень его фиксации на волокне возрастает примерно в 7 раз; при этом содержание красителя на волокне повышается лишь на 8%. В случае  $C_{15}H_{31}OSO_3Na$  в тех же условиях содержание АПАВ на волокне увеличивается в 6 раз, а красителя - на 7%.

Механизм интенсификации крашения за счет разрыхления структуры волокна подтвердился результатами определения плотности окрашенных нитей.

Использование полярных растворителей при подготовке арамидных волокон к крашению или непосредственно в крашении обусловлено их способностью вызывать набухание этих волокон. Набухшее волокно в свою очередь способно сорбировать химическое соединения. Чаще всего для вышеуказанных целей используются те же растворители, что содержатся в осадительной ванне. Однако применение растворителей в чистом виде может негативно повлиять на готовое волокно при его обработке (частичное растворение, снижение прочностных показателей и т.д.), поэтому в таких случаях используют смеси растворителя с нейтральными агентами. Состав данных смесей подбирается с таким расчетом, чтобы после завершения всех операций важнейшие эксплуатационные характеристики волокна (механическая прочность, огнезащитные свойства) не ухудшились либо их изменение стало незначительным. Поскольку арамидные волокна в силу своего строения не поддаются крашению при стандартных для традиционных синтетических волокон (капрон, лавсан и др.) условиях, то при решении этой проблемы прибегают к более жестким условиям обработки, но без специальных химических соединений, поэтому возможно использование разрыхляющих агентов.

Еще одной проблемой крашения данного волокна является его собственная окраска. Как было сказано, все волокна данного типа имеют собственную обусловленную строением окраску, ее желто-зеленый цвет характеризуется спектром отражения, приведенном на рис. 2.3.

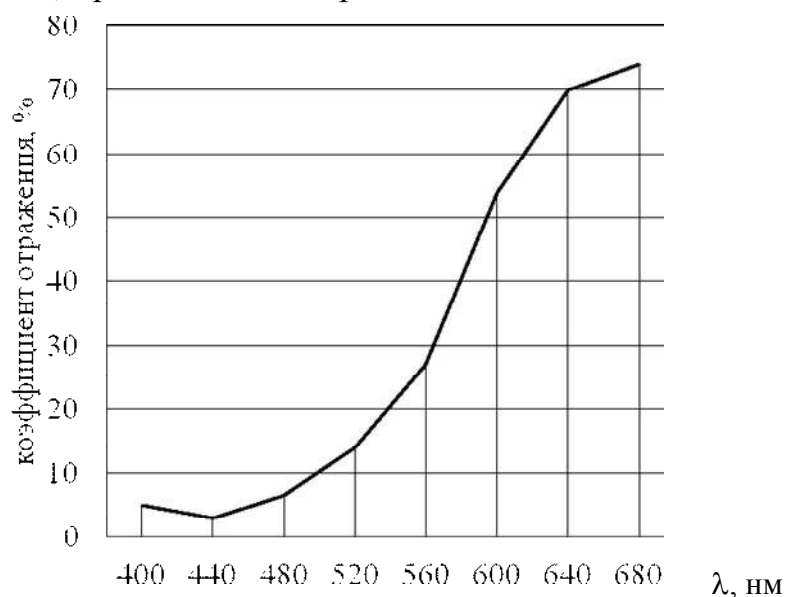
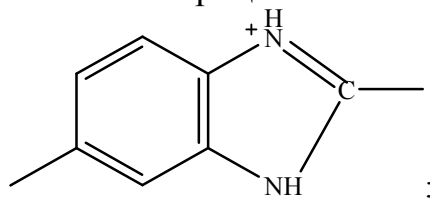


Рис. 2.3. Спектр отражения неокрашенного образца

Волокнистые материалы из полиамидов относятся к трудноокрашиваемым из-за высокой компактности, степени кристалличности и неравномерности надмолекулярной структуры, жесткой структуры естественной окраски, сильного межмолекулярного взаимодействия, отсутствия в молекуле достаточного количества активных групп. Для окрашивания таких волокон используют различные классы красителей:

– катионные с добавками АПАВ, которые пластифицируют волокна в кислой среде. АПАВ фиксируется на полиамидных волокнах благодаря присоединению атома хромофорной группы к протонируемым атомам. Формула азотамидогрупп в бензимидазольном гетероцикле ПАБИ



– дисперсные красители в присутствии карбоновых кислот.

Результаты исследования и сравнение сорбционных свойств ароматических термостойких и трудногорючих нитей представлены в табл.2.7. Из приведенных данных видно, что наилучшими гигроскопическими свойствами обладают полиимидобензимидазольные нити тогилен и СВМ, первый из которых близок к хлопку, шерсти, вискозным волокнам. Сушка при высоких температурах приводит к снижению объема пор, ухудшая сорбционные свойства нити. Поэтому предложено проводить предварительное высушивание при температуре 20°C под вакуумом. Полученные данные показывают, что наименьшее относительное изменение механических свойств наблюдается у нити арамид Т, а наиболее значительное – у нитей армос и СВМ.

Таблица 2.7

Сравнение сорбционных свойств ароматических термостойких  
и трудногорючих нитей

| №<br>п/п | Нити     | Влажность |           |       | Степень<br>набухания | Предельный<br>объем пор |
|----------|----------|-----------|-----------|-------|----------------------|-------------------------|
|          |          | Сорбция   | Десорбция | W=98% |                      |                         |
| 1        | Арамид-Т | 4         | 5         | 7     | -                    | 7,2                     |
| 2        | Фенилон  | 5         | 6         | 7     | 10                   | 4,8                     |
| 3        | Терлон   | 7         | 8         | 9     | 42                   | 10,9                    |
| 4        | Оксалон  | 6         | 8         | 9     | 21                   | 4,9                     |
| 5        | Лола     | 7         | 9         | 11    | 42                   | 18,1                    |
| 6        | СВМ      | 11        | 14        | 15    | 19                   | 11,2                    |
| 7        | Тогилен  | 16        | 26        | 33    | 44                   | 7,4                     |

Исследование процесса набухания волокна армос показывает, что оно способно проявить себя в качестве полиэлектролитов. Степень набухания волокон в некоторых жидких средах превышает тысячу процентов. Это позволяет предполагать, что в структуре армоса имеются узлы в виде кристаллитов и участки между ними аморфного или жидкокристаллического строения (табл. 2.8).

Таблица 2.8

## Степень набухания армоса в различных средах

| Образец | Степень набухания в различных средах, % |      |                                |                              |                                |                               |                  |
|---------|---|------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|
|         | ДМАА<br>+3%LiCl                         | ДМАА | ДМАА +<br>2,5%Н <sub>2</sub> О | ДМАА +<br>5%Н <sub>2</sub> О | ДМАА +<br>7,5%Н <sub>2</sub> О | ДМАА +<br>10%Н <sub>2</sub> О | Н <sub>2</sub> О |
| 1       | 5000                                    | 100  | 240                            | 500                          | 360                            | 200                           | 50               |
| 2       | 4900                                    | 200  | 00                             | 640                          | 390                            | 250                           | 60               |
| 3       | 5500                                    | 140  | 210                            | 280                          | 280                            | 310                           | 50               |
| 4       | 6200                                    | 100  | 160                            | 180                          | 190                            | 190                           | 40               |

Образцы: -1 –с прочностью 192 сН/текс; 2–с прочностью 171 сН/текс; 3–с прочностью 217 сН/текс; 4– с прочностью 265 сН/текс.

Проблема придания огнезащитных свойств текстильным материалам различной природы и различного назначения в последние годы приобретает все большую актуальность. Это обусловлено тем, что они являются серьезным источником опасности во время пожаров, легко воспламеняются, способствуют распространению пламени и при горении выделяют большое количество дыма и газов. В ряде стран подготавливаются или уже приняты нормативные положения и законодательные акты, запрещающие применение изделий из легко воспламеняющихся тканей (в первую очередь спецодежда, декоративные, обивочные материалы и обои, портьерные ткани, нетканые материалы).

Поэтому в настоящее время существует широкий ассортимент антипиренов, представляющих собой азот-, фосфор- и галогенсодержащие органические и неорганические соединения чрезвычайно разнообразного химического состава. Все антипирены нового поколения достаточно эффективны и могут быть рекомендованы для получения эффекта огнестойкости тканей, которые будут эксплуатироваться. Выбор антипирена зависит от требований, предъявляемых к потребительским свойствам готовых изделий, изготавливаемых из огнезащищенного материала.

Помимо антипиренов, для огнезащитной обработки применяют трудно воспламеняемые материалы, например, такие, как новый материал, предназначенный для одежды пожарных, который на 99% состоит из арамидного волокна Kermel и на 1 % из антистатических волокон. Благодаря своей перманентной трудной воспламеняемости он гарантирует высокую защиту в течение длительного промежутка времени. Это волокно состоит из трудно воспламеняемого полиимидида, дополнительно обладающего отличными теплоизоляционными свойствами. Ткани из волокон Kermel имеют очень высокую механическую прочность и устойчивость к действию химических веществ. Они красятся «под струей», что придает прочность окраске. Для Kermel характерно отсутствие эффекта пилинга, поэтому одежда из этого волокна долгое время сохраняет хороший внешний вид. Даже после 50 стирок при температуре 75°C с последующими сушками при температуре 155°C внешний вид ткани изменяется незначительно [39].

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Wu Zhancheng, Chen Yazhou, Liu Shanghe*. J. Electrostatics. 2003.– 57. – №3-4. – С. 203-207.
2. *Зубкова Н.С., Сажин Б., Дмитриева Л.Б.* //Успехи в химии и химической технологии. – 2005. – 19. – №10. – С. 85-87.
3. *Козинда З.Ю., Горбачева И.Н., Суворова Е.Г., Сухова Л.М.* Методы получения текстильных материалов со специальными свойствами. – М.: Легпромбытиздат. – 1988. – 112 с.
4. *Грасси Н., Скотт Дж.* Деструкция и стабилизация полимеров. – М.: 1988.– 46 с.
5. *Кричевский Г.Е., Корчагин М.В., Сенахов А.В.* Химическая технология текстильных материалов. – М.: Легпромбытиздат, 1985. – С. 600-601.
6. *Сафонов В.В.* Химическая технология отделочного производства. учеб. для вузов. – М.: РИО МГТУ, 2002. – С. 248-250.
7. *Караваяева Л.В.* Межд. н-техн. конф. «Экология и защита жизни индустриально-транспортных сложностей». – Тольятти: Изд-во ТолГУ, 2003. – С. 283-285.
8. *Kozlovski R., Muzyczek M., Mieleniak D.* J. Natur. Fibers. 2004.1. – №1. – С. 85-95.
9. *Mostashari S.M., Mostashari S.Z.* Int. J. Polym. Mater. 2008. – 57. – №4. – С. 355-361. Англ.
10. *Giraud Stephane, Delobel Rene, Poutch Franck, Vroman Isabelle.* Polym. Degrad. and Stab. 2005. – №1. – С.106-113.
11. *Wu Weidong, Yang Charlies Q.* Polym. Degrad. And Stab. 2004. –85. – №1. – С. 623-632.
12. *Мосташири С.М., Заньянчи М.А., Багхи О.* //Физика Горения и взрыва. – 2005. – Т. 41. – №4. – С. 71-77.
13. *Хамматова В.В.* //Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2005. – Т. 48. – №3. – С.88-91.
14. *Зубкова Н.С., Константинова Н.И., Карелина И.М., Гридчин Г.А.* Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: докл. Межд. конф. «Композит-2007», Саратов, 3-6 июля, 2007. – Саратов: Саратов. гос. техн. ун-т, 2007. – С. 252-255.
15. *Mostashari S.M., Mostashari S.Z.* Int. J. Polym. Mater. 2008. – 57. – №4. – С. 338-342. Англ.
16. *Киселева О.В., Зубкова Н.С., Левакова Н.М., Горынина Е.М.* //Хим. волокна. – 2006. – №5. – С. 50-53.
17. *Алтунина А.Е., Колесников А.А.* Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: докл. Межд. конф. «Композит - 2007», Саратов, 3-6 июля, 2007. Саратов: Саратов. гос. техн. ун-т. 2007. – С. 223-226.
18. Пат. 7022267 США, МПК С 07 D 105/04. *Nicca Chemical Co., Ltd, Kinoshita Hirotaka, Maniko Toru, Yamashita Takao, Midori Koji, Ikemoto Kenichi.* №10/203264; Заявл. 13.03.2002; Опубл. 04.04.2006; НПК 252/608.
19. *Меркулов А.А., Болодьян Г.И., Константинова Н.И., Зубкова Н.С.* Те-

решина Н. Пожарная безопасность многофункциональных и высотных зданий и сооружений: Мат. 19-я Н-практ. конф.: Ч. 1. - М.: Изд-во ВНИИПО, 2005. - С. 167-168.

20. Пат. 6995201 США, МПК С 08 К 5/5399. Зубкова Н.С., Бутылкина Н.Г. №10/490728; Заявл. 16.07.2001; Оpubл. 07.02.2006; НПК 524/133.

21. *Chen Ying, Wang Li-yan*. J. Dalian Inst. Light. Ind. 2004. - 23. - №2. - С.140-142.

22. Заявка 1449955 ЕПВ, МПК D 06 M 13/447. Daikyo Chemical Co., Ltd, Sasa Katsuo, 24. Masuda Takeshi № 027778398; Заявл. 15.10.2002; Оpubл. 25.08.2004.

23. *Ma Xiaoyan, Zhu Yahong, Wang Jinhua*. China Synthetik Fibel Ind. 2005. - 28. - №5. - С.39-42.

24. Пат. 6626964 США, МПК D 06 P 3/82, D 06 P 3/852, Lunsford Clyde, Riggins Phillip, Stanhope Michael/№ 09/657047; Заявл. 28.08.2000; Оpubл. 30.09.2003.

25. *Бесшапошникова В.И.*//Изв. вузов. Химия и хим. технол. - 2005. - Т. 48. - №2. - С. 67-70.

26. *Панова Л.Г., Артеменко С.Е., Бесшапошникова В.И.*// Хим. волокна. - 2003. - №6. - С.56- 58.

27. Пат. 2132419 РФ, МПК 6D01F6/40 Модифицированное полиакрилонитрильное волокно /С.Е. Артеменко, Л.Г. Панова. №25047212/23; Заявлено 27.06.99; Оpubл. 30.05.2000// Изобретение. 2000. - №11. - С.121.

28. Пат. 1806227 РФ МКИ 5D01F11/04. Способ получения модифицированного ПАН волокна /С.Г. Артеменко, В.И. Бесшапошникова, Л.Г. Панова, Т.В. Тимошина. Заявлено 22.05.91; Оpubл. 30.03.93 // Изобретения, 1993. - №9. - С.107.

29. *Никитина Т.Г., Бесшапошникова В.И., Панова Л.Г.* // Хим. волокна. - 2003. - №5. - С. 46- 48.

30. *Коновалова Л.Я., Негодяева Г.С.* // Хим. волокна. - 2002. - №3. - С.37.

31. *Геллер А.А. и др.* // Хим. волокна. - 1990. - №3. - С. 8-11.

32. *Дехант И. и др.* Инфракрасная спектроскопия полимеров /Под ред. И. Деханта; пер. с нем. под ред. Э.Ф. Олейника. - М.: Химия, 1976. - 472 с.

33. *Платонова Н.В.* //Высокомолекулярные соединения. - 1989.- Т. 31. - №3. - С. 567-571.

34. *Бесшапошникова В.И., Артеменко С.Е., Панова Л.Г.* //Хим. волокна. - 1998. - Т. 34. - С.40- 41.

35. *Зубкова Н.С., Стрекалова Ю., Бутылкина Н.Г., Константинова Н.И.* Полимерные материалы пониженной горючести. Тез. док. 5-й Межд. конф., 1-2 окт., 2003. - Волгоград: Политехник, 2003. - С. 68-69.

36. *Yang Hui, Yang Charles Q.* Polym. Degrad. and Stab. 2005. - 88. - №3. - С. 363-370.

37. *Муравшова В.Е., Волощик Т.Е., Пузикова Н.Л.*// Хим. Волокна, 2007. - №3. - С. 48-49.

38. *Морыганов А.П.* Доклад на семинаре РСХТК "Прогрессивная технология заключительной отделки текстильных материалов -гарантия конкурентоспособности". - М.- Семинар РСХТК.- 26.09.2001 г.

39. Ткани из трудновоспламеняющихся арамидных волокон фирмы Кермель (Франция)//В мире оборудования. - 2006. - №5. - С. 38.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Автор надеется, что приведенный анализ современного состояния науки и технологии защитных материалов и покрытий (в основном, на основе текстиля) доказывает научную актуальность и существенную практическую значимость затронутых проблем. Это объясняется в первую очередь, тем, что защита одежды от агрессивных внешних факторов необходима повседневно для всех людей, материалов и техники.

В то же время, как видно из изложенного выше, уже сейчас можно в значительных пределах влиять на основные характеристики обработанных материалов физическими и химическими методами.

Выявлен ряд подходов, перспективных с точки зрения направленного изменения свойств материалов. В ряде случаев полезные свойства получаются за счет оптимального комбинирования составов (синергизм), например, при огнезащитной отделке. Однако, конечно, результаты представляют исследователям и широкий спектр нерешенных задач. Потребуется разработка эффективных методов организации технологии отделки на новых реагентах, в том числе наноструктурных принципах физических полей и новых сред для создания экологических высокоэффективных технологий и материалов, обладающих улучшенными или уникальными свойствами.

Таким образом, знание особенностей физико-химии в технологиях защиты одежды от агрессивных внешних факторов представляется необходимым для более глубокого понимания процессов, протекающих при этом; и, следовательно, создания более эффективных подходов, поскольку человечество развивается в этих условиях.

Из изложенного видно, что наступает период, когда развитые теоретические подходы становятся основой реальных практических технологических процессов и устройств. Создание технологической базы для их экономически обоснованного производства требует разработки эффективных подходов, что обуславливает необходимость развертывания работ по дальнейшему совершенствованию перспективных физико-химических методов защиты материалов от влаги, света, огня, различных излучений, микроорганизмов и насекомых, создание материалов с улучшенными баллистическими свойствами, новых медицинских материалов.

**Сафонов Валентин Владимирович**

# **Защитные полимерные покрытия и материалы**

**Часть 1. Получение материалов с водо- и огнестойкостью**

Научное издание

Редактор Златкина Г.В.

Подписано в печать 26.11.14 Формат бумаги 60х84/16  
Бумага множ. Усл.печ.л. 9,06 Заказ № 138–Н Тираж 50

Редакционно-издательский отдел МГУДТ  
117997, Москва, ул. Садовническая, 33, стр.1  
e-mail: riomgudt@mail.ru

Отпечатано в РИО МГУДТ