

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ
ФТОРПОЛИМЕРНОГО ЛАТЕКСА**

**RESEARCH OF THE PROTECTIVE PROPERTIES OF FIBROUS MATERIALS
TREATED BY COMPOSITIONS BASED ON FLUOROPOLYMER LATEX**

Д.А. КОЗУБ¹, Л.В. РЕДИНА¹, И.В. ЭЛЬМАНОВИЧ², М.Е. ДЕНИСОВ¹

D.A. KOZUB¹, L.V. REDINA¹, I.V. ELMANOVICH², M.E. DENISOV¹

¹Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство),

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук)

(¹A. N. Kosygin Russian State University (Technology. Design. Art),

²A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences)

E-mail: ishim-1993@mail.ru

В статье рассмотрены огнезащитные и антиадгезионные свойства волокнистых материалов, обработанных многофункциональной композицией на основе латекса поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата, придающего тканям гидро-, олеофобные свойства. В состав композиции помимо латекса входят антипирен и биоцид на основе производного гуанидина. В качестве замедлителей горения использовались полифосфат аммония, препарат Нофлан, Flamatic DM-3088 и Aflammit KWB. Рассмотрены две технологии обработки текстильного материала – методом пропитки и в среде сверхкритического CO₂. С учетом совместимости компонентов композиции подобраны их оптимальные концентрации для сообщения высокого уровня защитных свойств. Огнестойкость обработанных тканей оценивалась по методу кислородного индекса (КИ). Образцы ткани, пропитанные композицией, включающей Flamatic DM-3088 и препарат Нофлан, продемонстрировали низкие показатели КИ (<27%) и не считаются эффективными замедлителями горения. Материалы, пропитанные Aflammit KWB и полифосфатом аммония в составе композиции, имеют высокий КИ (>27%) и рекомендуются для использования в качестве защитной одежды лиц, работающих в экстремальных условиях окружающей среды. Полифосфат аммония и Нофлан не растворяются в сверхкритическом диоксиде углерода, а концентрации Aflammit KWB недостаточно для получения высокого уровня огнезащитных свойств. Обработка Flamatic DM-3088, предварительно смешанным с биоцидом и гидро-, олеофобизатором, волокнистого материала по флюидной технологии показала отличные результаты (КИ>27%) и также рекомендуется для создания многофункциональной защитной ткани.

The article researches the fire-retardant and anti-adhesive properties of fibrous materials treated by a multifunctional composition based on poly-2-perfluoropentoxytetrafluoropropyl acrylate latex, which imparts hydro-, oleophobic properties to fabrics. In addition to latex, the composition includes a flame retardant and a biocide based on a guanidine derivative. Ammonium polyphosphate, Noflan, Flamatic DM-3088 and Aflammit KWB were used as flame retardants.

Two technologies for treatment textile material are considered – by impregnation and in a supercritical CO₂ environment. Taking into account the compatibility of the components of the composition, their optimal concentrations were selected to provide a high level of protective properties. The fire resistance of the treated fabrics was evaluated using the limiting oxygen index (LOI) method. Fabric samples impregnated with a composition included Flamatic DM-3088 and Noflan preparation showed low LOI values (<27%) and are not considered effective flame retardants. Materials impregnated with Aflammit KWB and ammonium polyphosphate in the composition have a high LOI (>27%) and are recommended for use as protective clothing for people working in extreme environmental conditions. Ammonium polyphosphate and Noflan do not dissolve in supercritical carbon dioxide, and the concentration of Aflammit KWB is not sufficient to obtain a high level of flame retardant properties. The treatment of Flamatic DM-3088, mixed with a biocide and a hydro-, oleophobic, of fibrous material using fluid technology showed excellent results (LOI> 27%) and is also recommended for creating a multi-functional protective fabric.

Ключевые слова: кислородный индекс, обработка, волокнистый материал, пропитка, среда сверхкритического диоксида углерода, антипирен, биоцид, огнезащитные свойства, совместимость компонентов композиции.

Keywords: limiting oxygen index, treatment, fibrous material, impregnation, environment of supercritical carbon dioxide, flame retardant, biocide, fire retardant properties, compatibility of composition components.

Введение

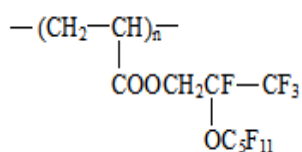
Одним из приоритетных направлений развития текстильной промышленности является получение многофункционального покрытия на волокнистых материалах [1]. Добиваются этого с помощью последовательной обработки ткани соответствующим модифицирующим составом, что повышает стоимость производства и увеличивает его продолжительность [2, 3]. Для решения этой проблемы необходимо разработать одностадийный процесс модификации поверхности ткани с сохранением требуемого уровня свойств. Одним из возможных способов реализации этого процесса является обработка материала композицией, включающей одновременно гидро-, олеофобизатор и антипирен, что было рассмотрено в нашей предыдущей работе [4]. В данном исследовании изучены водо-, маслоотталкивающие и огнезащитные свойства ткани, модифицированной тройной композицией.

Добавление антимикробного препарата к композиции заставляет вернуться к выбору подходящего по составу и эффектив-

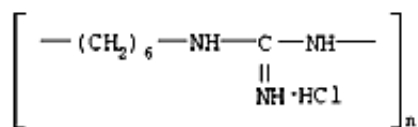
ности замедлителя горения. С одной стороны, у обработанной им ткани должны быть высокие огнезащитные свойства. С другой, в композиции для обработки материала по методу пропитки он должен совмещаться с гидро-, олеофобизатором, представляющим собой фторполимерный латекс, и с антимикробным препаратом. Поскольку большинство антипиренов являются солями, вызывающими, как известно, коагуляцию латексов, необходимо найти ту концентрацию замедлителя горения, при которой он будет эффективен в составе композиции. Целью данного исследования является выбор замедлителя горения, способного сообщать ткани в составе многокомпонентной композиции высокий уровень огнезащитных свойств и не снижать антиадгезионные.

Методы исследования

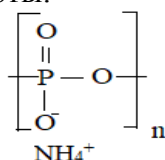
В качестве гидро-, олеофобизатора поверхности использовался фторполимерный латекс ЛФМ-НФ, основой которого является поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилат (полиПФП):



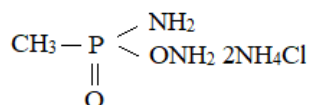
Для сообщения антимикробных свойств в композицию добавляли полигексаметиленгуанидин гидрохлорид:



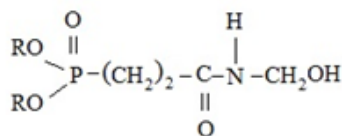
Среди антипиренов высокую эффективность демонстрируют полифосфат аммония (ПФА) и препарат Нофлан [4]. ПФА – неорганическая (аммонийная) соль полифосфорной кислоты:



Замедлитель горения Т-2 – амонийная соль метилфосфоновой кислоты, выпускается под торговой маркой «Нофлан» ООО «ВНПК»:



Также рассмотрены относительно новые и перспективные антипирены Flamatic DM-3088 и Aflammit KWB [5]. Flamatic DM-3088 – высокоэффективный антипирен на основе сложного эфира фосфорной кислоты. Aflammit KWB – замедлитель горения для целлюлозных волокон, диалкилфосфонопропиониламид-N-метил, органическое соединение фосфора:



В работе использованы две технологии обработки текстильного материала. Первая – традиционная технология, которая заключается в пропитке ткани модифицирующей композицией, отжиме, сушке и термофиксации. Вторая – с использованием сверхкритического диоксида углерода как среды для модифицирования (флюидная технология). В реактор помещали композицию

(содержание полиПФП 2 % от массы ткани) и волокнистый материал, нагнетали давление и поддерживали температуру, необходимые для растворения препаратов композиции и формирования однородного бездефектного покрытия [6]. После истечения необходимого времени давление и температуру медленно возвращали к комнатным значениям со скоростью около 5 атмосфер в минуту.

Гидро-, олеофобность обработанной ткани измеряли капельным методом, используя смесь «вода – изопропиловый спирт» для оценки водоотталкивания и «гептан – вазелиновое масло» для маслоотталкивания, краевой угол смачивания определяли по методу «сидячей капли» [7]. Ранее нами было установлено, что оптимальная концентрация ПФА и Нофлана в составе двойной композиции с латексом ЛФМ-НФ составляет 9,27 % [8]. При добавлении в нее ПГМГ-ГХ концентрация Нофлана снижается до 5 %. Из условия совместимости содержание в композиции Flamatic DM-3088 и Aflammit KWB составило 9 %. Для достижения высокого уровня водо-, маслоотталкивания и биоцидности необходимы следующие концентрации препаратов: ЛФМ-НФ – 1,5 %, ПГМГ-ГХ – 2,5 % [4, 9].

Уровень огнезащитных свойств материала определяли по методу кислородного индекса (КИ). Эксперимент осуществлялся согласно ГОСТ 12.1.44-089 при температуре 23±2 °С на приборе «Stanton Redcroft», показанном на рис. 1. Сущность метода заключается в определении наименьшей концентрации кислорода в смеси его с азотом, при которой образец, закрепленный вертикально, начинает поддерживать горение при его поджоге горелкой сверху. Волокнистые материалы с кислородным индексом (КИ) < 27 % считаются легкогорючими, причем если КИ < 20 %, то горят они очень быстро, а при КИ = 20-26 % – медленно [10]. Ткань с КИ > 27 считается трудногорючей и самозатухает при выносе ее из огня. В качестве текстильного материала выбрана вязкая ткань.



Рис. 1

Результаты и обсуждения

На начальном этапе работы определяли эффективность обработки ткани только антипиренами, без добавки антиадгезионного и антимикробного препаратов. Как видно из табл. 1, пропитка ПФА и Нофланом более чем в два раза повышает огнезащитные свойства ткани, а пропитка Flamatic DM-3088 и Aflammit KWB недостаточно повышает КИ для эффективной защиты.

Таблица 1

Модификатор	Концентрация, %	КИ, %
Исходная	-	18
ПФА	9,27	37
Нофлан	9,27	37
Flamatic DM-3088	9	23,6
Aflammit KWB	9	23

При пропитке ткани тройной композицией, включающей Нофлан или ПФА в качестве антипирена, наблюдается сильное снижение КИ из-за взаимодействия с другими компонентами композиции (табл. 2). У состава с Нофланом уменьшение огнестойкости вызвано помимо этого еще и низкой концентрацией вследствие ограничения совместимости. Для композиции с ПФА уровень КИ ткани достаточный для эффективной огнезащиты, следовательно, состав, включающий ПФА, латекс ЛФМ-НФ и препарат ПГМГ-ГХ, может рекомендоваться для сообщения материалу комплекса защитных свойств. Добавление латекса ЛФМ-НФ и ПГМГ-ГХ к антипирену Flamatic DM-3088 практически не измени-

ло КИ модифицированной ткани (повышение с 23,6 % до 24,2 %). Однако для композиции с Aflammit KWB наблюдается повышение КИ до минимально необходимого уровня, а значит, в отдельных случаях, когда это технологически выгодно по сравнению с другими способами, такой состав может использоваться для создания многофункционального защитного покрытия на текстильном материале. Кроме того, на всех тканях сформировался высокий уровень водо-, маслоотталкивающих свойств: $Vo = 4-5$ баллов, $Mu = 100-110$ усл. ед., краевой угол смачивания водой (КУС) = $127-133^\circ$. Значения антиадгезионных свойств ткани, обработанной тройной композицией, практически соответствуют результатам, полученным при модифицировании одним только латексом, что подтверждает сохранение хорошего гидро-, олеофобного покрытия [4].

Таблица 2

Антипирен в составе тройной композиции	Концентрация, %	КИ, %	Vo, балл	Mu, усл. ед.	КУС, °
Aflammit KWB	9	27	5	110	133
Flamatic DM-3088	9	24,2	5	110	127
Нофлан	5	25	4	110	129
ПФА	9,27	30	5	100..110	128

Помимо пропитки существует другой способ отделки волокнистого материала, который заключается в использовании сверхкритического диоксида углерода ($СК\text{CO}_2$) в качестве среды для нанесения. Преимущества данного метода в том, что CO_2 не горючий, не токсичный, относительно инертен в химических процессах, переходит в сверхкритическое состояние при довольно низких параметрах процесса (давление 72,835 атм, температура $31,1^\circ\text{C}$) [11]. В этом случае отсутствует необходимость в совместимости компонентов композиции, но требуется возможность их растворения в среде $СК\text{CO}_2$. Огнезащитные добавки в силу своей химической природы не рас-

творяются в СК CO₂, однако нами было обнаружено, что в оптическом реакторе высокого давления происходит их набухание. При условии перемешивания среды это может привести к равномерному распределению огнезащитной добавки в реакторе высокого давления. Наибольшая степень набухания была обнаружена для Flamatic DM-3088.

С помощью участка фазовой диаграммы, предварительно построенного методом измерения точек помутнения в системе полимер/СК CO₂ (рис. 2), определены параметры температуры и давления в реакторе, при которых фторполимерная композиция под действием СК CO₂ начнет растворяться [12]. При таких условиях на ткани формируется однородное и бездефектное защитное покрытие.

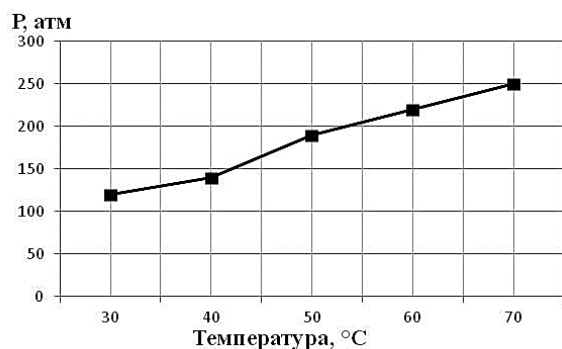


Рис. 2

При обработке по флюидной технологии для Flamatic DM-3088 наблюдается следующая зависимость: при увеличении его концентрации до 15 % КИ тоже повышается, а при увеличении до 30% начинает снижаться (табл. 3).

Таблица 3

Модификатор	Концентрация, %	КИ, %
Исходная	-	18
Flamatic DM-3088	7,5	23
Flamatic DM-3088	15	28
Flamatic DM-3088	30	24,5
Aflammit KWB	4	23,9
Aflammit KWB	15	23

Модификация ткани Aflammit KWB при повышении его концентрации демонстрирует снижение КИ материала. Помимо этого ухудшается растворимость Aflammit

KWB в среде СК CO₂, и при концентрации 15 % он практически не осаждается на поверхности ткани. Следовательно, обработка им волокнистого материала по флюидной технологии является неэффективной.

Проблема, возникшая при обработке ткани тройной композицией по флюидной технологии, заключалась в том, что ПГМГ-ГХ не растворялся в среде СК CO₂. Для решения этой проблемы были выбраны два пути. Первый заключался в добавлении ПГМГ-ГХ в состав Flamatic DM-3088 и дальнейшем нанесении вместе с полиПФП на ткань. Второй способ предполагал две стадии: на первой ткань пропитали ПГМГ-ГХ, на второй обработали Flamatic DM-3088 и полиПФП в среде СК CO₂. В обоих случаях на ткани сформировался достаточный уровень защитных свойств, однако первый путь в силу технологического преимущества более предпочтителен (табл. 4).

Таблица 4

Состав композиции	Количество стадий обработки	КИ, %	Во, балл	Му, усл. ед.	КУС, °
полиПФП (2 %), ПГМГ-ГХ (2,5 %), Flamatic DM-3088 (15 %)	Одна	29	5	110	126
	Две	28	5	120	120

ВЫВОДЫ

В результате проведенного исследования определены оптимальные соотношения компонентов композиции для придания волокнистому материалу специальных свойств как методом пропитки, так и по флюидной технологии. Ткань, модифицированная разработанными нами составами, демонстрирует высокие показатели водо-, маслоотталкивания и огнезащитных свойств. Благодаря наличию в составе композиции ПГМГ-ГХ ткани могут сообщаться также и антимикробные свойства.

Материал с защитными свойствами может быть востребован в сфере производства одежды для сотрудников спецслужб, а также в качестве обивочного материала и т.п.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макарова Н.А., Козлов А.С. Анализ технологий получения материалов со специальными свойствами // Товары народного потребления: сб. науч. тр. Междунар. науч.-техн. форума «Первые международные Косыгинские чтения». М.: РГУ им. А.Н. Косыгина, 2017. Т. 1. С. 294...298.

2. Vasiljević J., Tomšič B., Jerman I., Orel B. Novel multifunctional water- and oil-repellent, antibacterial, and flame-retardant cellulose fibres created by the sol-gel process // Cellulose. 2014. № 21. P. 2611...2623. DOI: 10.1007/s10570-014-0293-4.

3. Toma D., Chirila L., Popescu A., Chirila C., Iordache O. Multifunctional finishing treatments applied on textiles for protection of emergency personnel // Industria Textila. 2018, Vol. 69. № 5. P. 357...362. DOI: 10.35530/IT.069.05.1585.

4. Redina L.V., Kozub D.A. New composites from aqueous dispersions of polyfluoroalkylacrylates to give fibrous materials oil-, water-, and flame-protection properties // Fibre chemistry. 2019. Vol. 51. №3. P. 182...185. DOI: 10.1007/s10692-019-10070-z.

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

6. Kazaryan P.S., Tyutyunov A.A., Stakhanov A.I., Zefirov V.V., Gallyamov M.O., Kondratenko M.S., Khokhlov A.R. Hydrophobic properties of poly(vinyl pivalate-co-1h,1h-perfluoro-4-methyl-3,6-dioxaoctyl methacrylate) fabricated in supercritical carbon dioxide // Doklady Physical Chemistry. 2020. Vol. 490. № 1. P. 4...7. DOI: 10.1134/S0012501620010029.

7. Grajeck, E.J., Petersen W.H. Oil and water repellent fluorochemical finishes for cotton // Textile Research Journal. 1962. Vol. 32. № 4. P. 320...331. DOI: 10.1177/004051756203200408.

8. Еремкин Н.В., Козуб Д.А., Редина Л.В. Математическое моделирование процесса модифицирования волокнистых материалов композициями фторполимерный латекс – антипирен // Инновационное развитие легкой и текстильной промышленности: сб. мат. междунар. науч. студенческой конф. М.: РГУ им. А.Н. Косыгина, 2018. Т. 1. С. 246...249.

9. Chapurina M.A., Redina L.V., Yudanov T.N., Khomyakov K.P. Fabrication of antimicrobial viscose materials with antiadhesive properties // Fibre Chemistry. 2004. Vol. 36. № 1. P. 30...32. DOI: 10.1023/B:FICH.0000025535.20049.b7.

10. Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурилов В.В., Паниматченко А.Д. Производство изделий из полимерных материалов. СПб.: Профессия, 2004. 464 с.

11. Никитин Л.Н., Галлямов М.О., Саид-Галиев Э.Е., Хохлов А.Р., Бузник В.Н. Сверхкритический диоксид углерода как активная среда для химических процессов с участием фторполимеров // Российский химический журнал. 2008. Т. 52, № 3. С. 56...65.

12. Козуб Д.А., Редина Л.В., Казарян П.С., Любимцев Н.А. Использование сверхкритического диоксида углерода в качестве растворителя поли-2-перфторпектокситетрафторпропилакрилата для придания волокнистым материалам антиадгезионных свойств // Энергоресурсоэффективные экологически безопасные технологии и оборудование: сб. науч. тр. Междунар. науч.-техн. симпозиума «Вторые международные Косыгинские чтения, приуроченные к 100-летию РГУ имени А. Н. Косыгина». М.: РГУ им. А. Н. Косыгина, 2019. Т. 1. С. 28...32.

REFERENCES

1. Makarova N.A., Kozlov A.S. Analysis of technologies for obtaining materials with special properties: Proceedings of scientific papers "Consumer Goods" of the international scientific and technical forum "First International Kosygin Readings". M.: A.N. Kosygin RSU, 2017. Vol. 1. P. 294...298.

2. Vasiljević J., Tomšič B., Jerman I., Orel B. Novel multifunctional water- and oil-repellent, antibacterial, and flame-retardant cellulose fibres created by the sol-gel process // Cellulose. 2014. № 21. P. 2611...2623. DOI: 10.1007/s10570-014-0293-4.

3. Toma D., Chirila L., Popescu A., Chirila C., Iordache O. Multifunctional finishing treatments applied on textiles for protection of emergency personnel // Industria Textila. 2018. Vol. 69. № 5. P. 357...362. DOI: 10.35530/IT.069.05.1585.

4. Redina L.V., Kozub D.A. New composites from aqueous dispersions of polyfluoroalkylacrylates to give fibrous materials oil-, water-, and flame-protection properties // Fibre chemistry. 2019. Vol. 51. №3. P. 182...185. DOI: 10.1007/s10692-019-10070-z.

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

6. Kazaryan P.S., Tyutyunov A.A., Stakhanov A.I., Zefirov V.V., Gallyamov M.O., Kondratenko M.S., Khokhlov A.R. Hydrophobic properties of poly(vinyl pivalate-co-1h,1h-perfluoro-4-methyl-3,6-dioxaoctyl methacrylate) fabricated in supercritical carbon dioxide // Doklady Physical Chemistry. 2020. Vol. 490. № 1. P. 4...7. DOI: 10.1134/S0012501620010029.

7. Grajeck, E.J., Petersen W.H. Oil and water repellent fluorochemical finishes for cotton // Textile Research Journal. 1962. Vol. 32. № 4. P. 320...331. DOI: 10.1177/004051756203200408.

8. Eremkin N.V., Kozub D.A., Redina L.V. Mathematical modeling of the process of modifying fibrous materials by compositions of fluoropolymer latex - flame retardant: Proceedings of materials of the international scientific student conference "Innovative development of the light and textile industry". M.: A.N.Kosygin RSU, 2018. Vol. 1. P. 246...249.

9. Chapurina M.A., Redina L.V., Yudanov T.N., Khomyakov K. P. Fabrication of antimicrobial viscose materials with antiadhesive properties // Fibre Chemis-

try. 2004. Vol. 36. № 1. P. 30...32. DOI: 10.1023/B:FICH.0000025535.20049.b7.

10. *Kryzhanovsky V.K., Kerber M.L., Burlov V.V., Panimatchenko A.D.* Manufacture of products from polymeric materials: Tutorial. St. Petersburg: Profession, 2004. 464 p.

11. *Nikitin L.N., Gallyamov M.O., Said-Galiev E.E., Khokhlov A.R., Buznik V.N.* Supercritical carbon dioxide as an active environment for chemical processes involving fluoropolymers // Russian Chemical Journal. 2008. Vol. 52. № 3. P. 56 ... 65.

12. *Kozub D.A., Redina L.V., Kazaryan P.S., Lyubimtsev N.A.* The use of supercritical carbon dioxide as a solvent for poly-2-perfluoropetoxytetrafluoropropyl

acrylate to impart anti-adhesion properties to fibrous materials: Proceedings of scientific papers "Energy-resource-efficient environmentally safe technologies and equipment" of the international scientific and technical symposium "Second international Kosygin readings dedicated to the 100th anniversary A.N. Kosygin Russian State University". M.: A.N. Kosygin RSU, 2019. Vol. 1. P. 28 ... 32.

Рекомендована кафедрой химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов РГУ им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство). Поступила 04.04.23.
