

УДК 677.494.674:54.03
DOI 10.47367/0021-3497_2023_6_154

**ПРИМЕНЕНИЕ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА
ДЛЯ ПРИДАНИЯ ВЫСОКИХ ВОДООТТАЛКИВАЮЩИХ СВОЙСТВ
ПОЛИЭФИРНЫМ ТКАНЯМ***

**APPLICATION OF TETRAFLUOROETHYLENE TELOMERS
TO GIVE HIGH WATER REPELLENT PROPERTIES
TO POLYESTER FABRICS**

Н.П. ПРОРОКОВА, Т.Ю. КУМЕЕВА

N.P. PROROKOVA, T.Yu. KUMEEVA

(Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук)
(G.A. Krestov Institute of solution chemistry of the Russian academy of sciences)

E-mail: npp@isc-ras.ru

Проанализированы критерии оценки степени гидрофобности ткани. Определены наиболее значимые показатели при получении полиэфирной ткани с водоотталкивающими свойствами. Рассмотрена возможность использования для этой цели ряда теломеров тетрафторэтилена. Мето-

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Ивановской области в рамках научного проекта р_центр_а № 18-48-370005.

дами ИК спектроскопии, СЭМ, энергодисперсионного анализа показано, что теломеры тетрафторэтилена формируют упорядоченные ультратонкие фторполимерные покрытия на поверхности каждой элементарной нити, образующей ткань. Методом АСМ установлено, что покрытия, формируемые различными теломерами, обладают разной шероховатостью и коэффициентом жесткости. Сделан вывод об эффективности использования теломеров тетрафторэтилена в качестве гидрофобизаторов для полиэфирной ткани.

Criteria for assessing the degree of fabric hydrophobicity were analyzed. The most significant indicators for obtaining polyester fabric with water-repellent properties have been determined. The possibility of using a number of tetrafluoroethylene telomers for this purpose has been considered. Using IR spectroscopy, SEM, and energy dispersive analysis, it was shown that tetrafluoroethylene telomers form an ordered ultrathin fluoropolymer coatings on the surface of each filament forming the fabric. Using the AFM method, it was found that coatings formed by different telomers have different roughness and stiffness coefficient. A conclusion is drawn about the effectiveness of using tetrafluoroethylene telomers as water repellents for polyester fabric.

Ключевые слова: гидрофобность, водоотталкивающие свойства, теломеры тетрафторэтилена, фторполимерное покрытие, водопоглощение, коэффициент жесткости.

Keywords: hydrophobicity, water repellent properties, tetrafluoroethylene telomers, fluoropolymer coating, water absorption, stiffness coefficient.

На мировом потребительском рынке устойчивым спросом пользуется гидрофобный текстиль, к которому относятся материалы с водоотталкивающими и водупорными свойствами. Водоотталкивающая отделка предусматривает придание текстильным материалам способности не смачиваться водой, сохраняя при этом воздухо- и паропроницаемость. В результате водупорной отделки вода не проникает с лицевой стороны на изнанку текстильного материала, при этом воздухо- и паропроницаемость он утрачивает. Материалы с водупорными свойствами имеют довольно узкое техническое применение – для тентов, парусины, укрытия буртов, верха грузового автотранспорта и т. п. Значительно шире в технике и быту используются «дышащие» гидрофобные ткани, т. е. ткани с водоотталкивающей отделкой. Гидрофобными считаются ткани, у которых краевой угол смачивания (Θ) превышает 90° . Кроме того, в настоящее время четко обозначился интерес потребителей и

производителей к материалам и покрытиям с очень высокой гидрофобностью (ультрагидрофобные – $\Theta > 120^\circ$ и супергидрофобные – $\Theta > 150^\circ$) [1].

Процессы смачивания волокон и изделий из них подчиняются общим для всех материалов теоретическим закономерностям [2-4]. Согласно им гидрофобные материалы должны обладать как можно более низкой поверхностной энергией и многомодальной шероховатостью, благодаря которой смачивание поверхности будет протекать по гомогенному механизму. Понижение поверхностной энергии осуществляется с помощью изменения химического состава поверхности. Наиболее распространенным путем является нанесение на поверхность материала покрытия, образованного веществом с более низкой поверхностной энергией (гидрофобизатором). Многомодальная шероховатость обычно достигается за счет текстурирования поверхности покрытия.

Однако в отношении многомодальности ткань занимает среди других материалов особое место. Как известно, ткани образованы переплетением нитей, имеющих цилиндрическую форму. Таким образом, поверхность ткани состоит из множества выпуклых элементов. В работе [5] установлено, что цилиндрические поверхности характеризуются более высоким краевым углом смачивания, чем плоские. Кроме того, авторы [6, 7] доказали, что ткань благодаря ее сложному, образованному переплетенными нитями строению можно считать готовой структурой с многомодальной шероховатостью. Указанные факторы благоприятствуют достижению гидрофобности ткани.

В то же время требования, предъявляемые к потребительским свойствам готовой ткани, значительно усложняют решение проблемы придания ей водоотталкивающих свойств. В частности, как уже указывалось, нужно, чтобы ткань после гидрофобизации сохраняла способность «дышать», которая характеризуется высокими значениями воздухо- и паропроницаемости. Следовательно, покрытие, сформированное гидрофобизатором, должно быть нанесено только на поверхность нитей и не занимать пространство между ними. После гидрофобизации ткань должна сохранять драпируемость и не быть слишком жесткой. Это диктует дополнительные требования к жесткости покрытия на основе гидрофобизатора, которая характеризует его пластические свойства [8]. Обязательным условием является также устойчивость достигнутого эффекта к интенсивным эксплуатационным воздействиям – трению, стиркам, химическим чисткам, т. е. адгезия покрытия к волокнистому материалу должна быть высокой. Кроме того, в работах [9-11] показано, что важнейшей характеристикой гидрофобности ткани является низкое водопоглощение – способность образца поглощать жидкость при полном погружении его в воду в течение часа. Очевидно, что для придания волокнистому материалу низкого водопоглощения нанесенное на него покрытие не должно иметь дефектов, через которые

может проникнуть вода. Следовательно, можно констатировать, что для сохранения высоких эксплуатационных характеристик ткани при ее водоотталкивающей отделке нужно нанести на поверхность каждой нити умеренно жесткое покрытие на основе гидрофобизатора, обладающее высокой адгезией к волокну. Сформированное покрытие должно быть равномерным и бездефектным. Кроме того, для сохранения влияния многомодальности ткани на процесс ее смачивания нужно, чтобы покрытие повторяло микро- и нанорельеф волокна, т. е. оно должно быть ультратонким.

Такое покрытие сформировать весьма трудно. Особенно сложными объектами для гидрофобизации являются синтетические волокнистые материалы, в частности, широко распространенные материалы на основе полиэтилентерефталата – полиэфирные ткани и трикотаж. Они обладают плотной, гладкой, химически малоактивной поверхностью и отличаются ничтожно малым содержанием активных групп, которые могли бы обеспечить прочную фиксацию модифицирующих веществ. Это приводит к значительным затруднениям при попытках нанесения на их поверхность любых функциональных препаратов [12].

Главным требованием к гидрофобизатору является его низкая поверхностная энергия. Наиболее низкой поверхностной энергией характеризуются покрытия на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ), однако формирование их на ткани до сих пор являлось технологически неосуществимым. Несколько более высокой, чем у ПТФЭ, поверхностной энергией обладают другие фторсодержащие соединения [13-15]. Ранее в промышленности для гидрофобизации тканей наиболее широко применялись производные перфтороктановой кислоты. Однако было установлено, что такие соединения могут быть потенциально канцерогенными [16]. В связи с этим были введены ограничения на их использование. Но известно большое количество других фторсодержащих препаратов, которые можно использовать в качестве гидрофобизаторов для ткани. Например, в ра-

ботах [17, 18] для формирования покрытий с высокой гидрофобностью применяются препараты на основе фторалкилсиланов, в [19, 20] – препараты на основе политетрафторэтилена. Однако все эти гидрофобизаторы являются нерастворимыми в воде, в связи с чем наносятся на ткань в основном из эмульсий или дисперсий. Следствием использования такого способа нанесения является формирование толстых неравномерных покрытий с большим количеством дефектов. Хотя ткань после обработки характеризуется высокими краевыми углами смачивания, достигнутый эффект является метастабильным, т. к. ткани не удается придать низкое водопоглощение. Сформированные покрытия также являются недостаточно устойчивыми к эксплуатационным воздействиям.

Для получения устойчивых высокогидрофобных покрытий ведутся исследования по совершенствованию гидрофобизаторов, разработке новых способов их нанесения. В частности, в ИПХФ РАН методом радиационно-инициируемой теломеризации были синтезированы теломеры тетрафторэтилена в целом ряде растворителей различной природы и реакционной способности [21]. Получены растворы фторсодержащих теломеров $R_1-(C_2F_4)_n-R_2$ с различными функциональными концевыми группами R_1 , R_2 и длиной тетрафторэтиленового блока n . В работах [8, 11, 22, 23] показано, что пленкообразующими, адгезионными свойствами и хорошей термической устойчивостью обладают теломеры тетрафторэтилена, синтезированные в ацетоне, хлористом бутиле и триметилхлорсилане.

Целью настоящей работы являлась оценка эффективности использования указанных теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ) в качестве гидрофобизаторов в процессах придания водоотталкивающих свойств полиэфирным тканям.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования использовалась полиэфирная (ПЭФ) ткань плотняного переплетения поверхностной плотностью 180 ± 10 г/м² и числом нитей 216 ± 4 на 10 см по основе и 203 ± 4 на 10 см по утку. В некоторых экспериментах ис-

пользовалась ПЭФ пленка толщиной 15 мкм поверхностной плотностью $19,5 \pm 0,1$ г/м².

В качестве гидрофобизаторов применялись теломеры тетрафторэтилена, синтезированные с использованием радиационного инициирования из фтормономеров в ряде органических растворителей (Институт проблем химической физики Российской академии наук, Россия). Для настоящей работы выбраны теломеры ТФЭ, синтезированные в ацетоне (ТФЭ/АЦ), бутилхлориде (ТФЭ/БХ), триметилхлорсилане (ТФЭ/ТМХС). Их синтез и свойства описаны в работах [22, 23].

Для обработки образцов ПЭФ ткани использовались растворы теломеров ТФЭ/АЦ, ТФЭ/БХ, разбавленные ацетоном, и ТФЭ/ТМХС, разбавленные этилацетатом до концентрации 2 %. Образцы ПЭФ ткани погружались в раствор теломеров, время пропитки составляло ~ 10 с. Пропитка тканей проводилась многократно (до трех раз). После каждой пропитки образцы ткани подвергались сушке при $T = 20-25$ °С в течение 24 часов для удаления растворителя. После сушки образцов осуществлялась термообработка при $T = 150$ °С в течение 1 мин. В результате были получены образцы с одно-, двух- и трехслойным покрытием из теломеров.

ИК-спектры регистрировались на спектрометре типа Avatar ESP 360 (фирма Nicolett) методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) с использованием кристалла селенида цинка с 12-кратным отражением в диапазоне от 700 до 1500 см⁻¹.

Краевой угол смачивания водой измерялся методом Оуэнса-Вендта [24]. Водопоглощение тканей определялось в соответствии с ГОСТ 3816-81 (ИСО 811-81) как количество воды, удерживаемой образцом ткани после полного погружения его в жидкость в течение одного часа. Проводилось по 10 параллельных измерений.

Текстура волокнистого материала и морфология покрытия исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 SBH (TESCAN) и атомно-силового микроскопа Solver P 47-PRO (NT-MDT).

Устойчивость эффекта гидрофобности к истирающим воздействиям оценивали по изменению величины краевого угла смачивания ПЭФ ткани с теломерным покрытием после 50-кратного истирающего воздействия с использованием специального прибора оценки устойчивости окраски к трению ПТ-4 [25].

Жесткость покрытий оценивали методом силовой спектроскопии с помощью атомно-силового сканирующего зондового микроскопа Solver-47Pro (NT MTD, Россия). Метод основан на измерении величины отклонения (степени изгиба) кантилевера в процессе подъема и опускания образца. Методика подробно описана в работах [8, 26]. Величину адгезии определяли по закону Гука на основании известного значения коэффициента жесткости используемого зонда (3,5 Н/м) при отведении его от поверхности. Относительную жесткость характеризовали относительной величиной изгиба кантилевера в процессе приближения зонда к поверхности. Погрешность определения этих характеристик составляет ~ 5 %.

Результаты и обсуждение

Несмотря на то, что само полиэфирное (ПЭФ) волокно, полученное из полиэтилентерефталата, является гидрофобным, ткани, выработанные из него, которые характеризуются сложной капиллярно-пористой структурой, не обладают свойствами водоотталкивания: капли жидкости, попавшие на них, быстро впитываются в межволоконные пространства. Нанесение растворов теломеров ТФЭ на ПЭФ материал осуществляли аэрозольным способом или погружением образца в раствор с последующим испарением растворителя при термообработке ткани (150 °С). После удаления растворителя происходит образование фторсодержащего покрытия. Для достижения различного содержания ТФЭ на ткани осуществляли одно- и многократное нанесение теломеров.

Учитывая возможность набухания волокнообразующего полимера в органическом растворителе, следствием которого могла стать диффузия макромолекул теломера во внутренние области нитей, на примере ТФЭ/АЦ и ТФЭ/БХ подтвердили факт их осаждения на поверхности волокнистого материала. Для этого использова-

ли метод ИК-спектроскопии (МНПВО). Соответствующие ИК-спектры в диапазоне 700-1500 см^{-1} представлены на рис. 1.

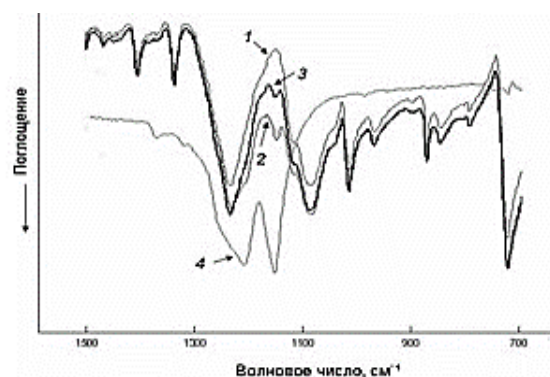


Рис. 1

Наиболее интенсивные полосы в спектре политетрафторэтилена регистрируются в области 1153 см^{-1} и 1208 см^{-1} , они относятся к валентным колебаниям $-\text{CF}_2-$ групп [27]. В спектрах обработанной ткани (2, 3) появляются аналогичные полосы в отличие от спектров исходной (1), что отображает образование на поверхности ткани фторсодержащего покрытия.

На рис. 2 представлено изображение ПЭФ ткани с покрытием, нанесенным из раствора ТФЭ/БХ. Аналогичный вид имеют образцы тканей, обработанных ТФЭ/АЦ и ТФЭ/ТМХС.

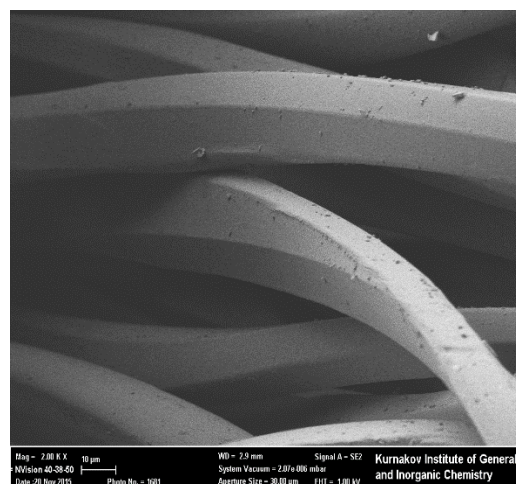


Рис. 2

Изображение свидетельствует о том, что межниточные пространства в ткани остаются свободными, так как покрытия формируются исключительно на поверхности отдельных нитей.

Количественное исследование состава покрытий, нанесенных из растворов теломеров ТФЭ, проведенное энергодисперсионным методом, обнаруживает незначительное содержание фтора – от 1,39 % при использовании ТФЭ/АЦ до 3,25 % при использовании ТФЭ/БХ. Несложный расчет показывает, что фторсодержащие покрытия характеризуются малой толщиной (около 300-600 нм) [28].

О морфологии покрытий, сформированных с использованием растворов теломеров ТФЭ, судили по данным атомно-силовой микроскопии, представленным на рис. 3.

Как видно из рисунка, поверхность фторполимерного покрытия на нитях полиэфирной ткани, сформированного из ТФЭ/АЦ и ТФЭ/ТМХС, отличается более высокой шероховатостью. Покрытие, полученное на основе ТФЭ/БХ, является более равномерным.

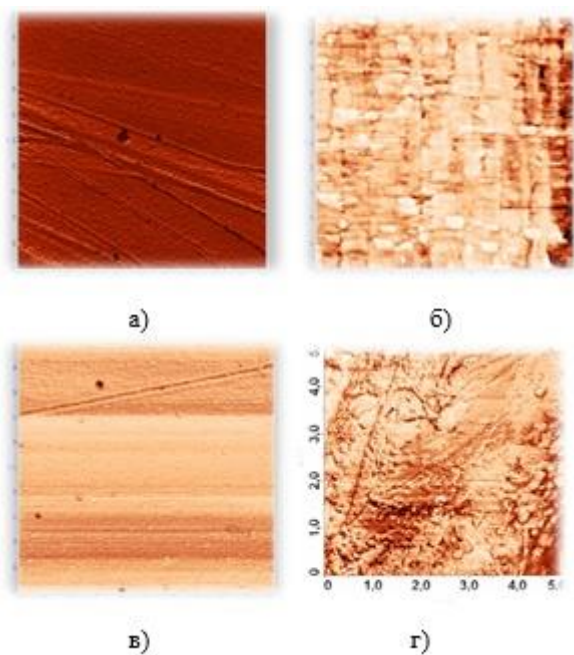


Рис. 3

Таким образом, нанесение на полиэфирную ткань теломеров с последующей термообработкой приводит к образованию на поверхности волокон сплошного фторполимерного покрытия. Сформированные ультратонкие покрытия повторяют микрорельеф волокна. Они также характеризуются шероховатостью на наноуровне, ко-

торая вносит дополнительный вклад в многомодальную шероховатость волокнистого материала. В зависимости от того, какой телоген и доза излучения использовались при синтезе теломеров и, следовательно, какие концевые группы они содержат и какой длины цепи характеризуются, меняется качество формируемого покрытия.

В табл. 1 представлены характеристики водоотталкивающих свойств ПЭФ ткани, обработанной различными теломерами ТФЭ. Для сравнения в таблице представлены также характеристики ПЭФ ткани, обработанной хорошо показавшим себя на практике фторсодержащим препаратом Nuva ТТН (Швейцария).

Таблица 1

Кратность нанесения	Краевой угол смачивания, град	Водопоглощение, %
Ткань без гидрофобизатора		
0	Вода впитывается мгновенно	38,0 ± 0,9
Ткань с покрытием на основе теломеров ТФЭ/АЦ		
2	127 ± 2	22,4 ± 0,2
3	127 ± 2	18,2 ± 0,2
Ткань с покрытием на основе теломеров ТФЭ/БХ		
2	131 ± 2	10,3 ± 0,2
3	132 ± 2	4,9 ± 0,2
Ткань с покрытием на основе теломеров ТФЭ/ТМХС		
2	125 ± 2	1,2 ± 0,1
3	123 ± 2	2,4 ± 0,2
Ткань с покрытием на основе препарата Nuva ТТН		
1 (30 г/л)	132 ± 4	12,0 ± 0,2

Оценка водоотталкивающих свойств ПЭФ ткани, обработанной различными теломерами ТФЭ, показала, что модифицированная ткань приобретает высокие краевые углы смачивания – 123-132°. Особенно следует отметить низкое водопоглощение, которое ткань приобретает при использовании теломеров ТФЭ/БХ и ТФЭ/ТМХС: оно составляет 4,9 % и 2,4 % соответственно, тогда как использование высокоэффективного препарата Nuva ТТН (Швейцария) позволяет достичь только 12 %. Значение водопоглощения необработанной ткани составляет 38%.

Устойчивость достигнутого эффекта гидрофобности оценивали по показателям краевого угла смачивания обработанной ткани, подвергнутой ряду испытаний. Полученные данные представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Краевой угол смачивания до испытания, град.	Краевой угол смачивания, град., после		
	100 циклов истирания	25 стирок	25 химических чисток
Ткань с покрытием на основе теломеров ТФЭ/АЦ			
127 ± 2	135 ± 2	124 ± 2	132 ± 2
Ткань с покрытием на основе теломеров ТФЭ/БХ			
132 ± 2	138 ± 2	127 ± 2	132 ± 2
Ткань с покрытием на основе теломеров ТФЭ/ТМХС			
123 ± 2	124 ± 2	124 ± 2	129 ± 2
Ткань с покрытием на основе препарата Nuva ТТН			
132 ± 4	111 ± 4	103 ± 5	120 ± 5

Из таблицы следует, что покрытия, сформированные различными теломерами ТФЭ, обладают очень высокой устойчивостью к эксплуатационным воздействиям. Она существенно превышает устойчивость покрытий на основе применяемого в производстве высокоэффективного препарата Nuva ТТН. Сопоставление свойств покрытий на основе различных теломеров ТФЭ показывает, что все они характеризуются сходной устойчивостью к воздействию стирки и химической чистки. Однако покрытия на основе теломеров ТФЭ/АЦ и ТФЭ/БХ значительно лучше сопротивляются воздействию истирания, чем покрытия на основе ТФЭ/ТМХС. Это может быть связано с разницей в пластических свойствах покрытий, которая отражается на морфологии покрытий. Разница в структуре поверхности дает возможность оценить пластические свойства покрытий методом силовой спектроскопии, который реализуется с помощью атомно-силового микроскопа [29]. Метод силовой спектроскопии основан на непосредственном взаимодействии между атомами поверхности и зондовым датчиком микроскопа. На расстоянии около одного ангстрема между атомами образца и атомом зонда действуют силы отталкивания, а на больших расстояниях – силы притяжения. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли зонда, регистрируя величину которого можно получить информацию о жесткости поверхности в отдельных точках.

Экспериментальная оценка жесткости позволила установить, что этот показатель

для теломеров ТФЭ/АЦ составляет 0,015, ТФЭ/БХ – 0,024, ТФЭ/ТМХС – 0,042, т. е. покрытие на основе ТФЭ/ТМХС обладает значительно более высокой жесткостью. Из сопоставления данных о жесткости покрытий и устойчивости их к воздействию истирания становится ясно, что покрытия с более высокой жесткостью обладают меньшей устойчивостью к истиранию.

ВЫВОДЫ

Оценка возможности использования ряда теломеров ТФЭ в качестве гидрофобизаторов для полиэфирной ткани показала, что при нанесении на ткань теломеров ТФЭ/АЦ, ТФЭ/БХ и ТФЭ/ТМХС на поверхности каждой нити, составляющей ткань, образуются ультратонкие покрытия, которые обладают свойствами, подобными свойствам политетрафторэтилена, и повторяют микро- и нанорельеф волокна. Ткань с таким покрытием обладает высоким краевым углом смачивания (123-132°). Водопоглощение варьируется в зависимости от вида теломера и кратности нанесения покрытия. Максимально высокий краевой угол смачивания достигается при использовании растворов теломеров ТФЭ/ХБ, наиболее низкое значение водопоглощения ткани наблюдается при использовании растворов теломеров ТФЭ/ТМХС. Таким образом, установлено, что теломеры ТФЭ являются эффективными гидрофобизаторами для ПЭФ тканей, их использование может обеспечить придание тканям высокого краевого угла смачивания и низкого водопоглощения. Основное их отличие связано с разной пластичностью формируемых покрытий, характеризующихся показателем жесткости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // Успехи химии. 2008. № 77 (7). С. 619...638.
2. Park S., Kim J., Park C.H. Superhydrophobic Textiles: Review of Theoretical Definitions, Fabrication and Functional Evaluation // J. Eng. Fiber Fabr. 2015. V. 10. P. 1...18.

3. Li S., Huang J., Chen Z., Chena G., Lai Y. A review on special wettability textiles: theoretical models, fabrication technologies and multifunctional applications // *J. Mater. Chem. A* - 2017, V. 5. P. 31...55.
4. Jeevahan J., Chandrasekaran M., Joseph G.B., Durairaj R.B., Mageshwaran G. Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges // *J. Coat. Technol. Res.* 2018, V. 15. P. 231...250.
5. Boinovich L., Emelyanenko A. The prediction of wettability of curved surfaces on the basis of the isotherms of the disjoining pressure // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2011. V. 383. P. 10...16.
6. Ramaratnam K., Iyer S.K., Kinnan M.K., Chutmanov G., Brown P.J., Luzinov I. Ultrahydrophobic Textiles Using Nanoparticles: Lotus Approach // *J. Eng. Fiber Fabr.* 2008. V. 3. P. 1...14.
7. Gao L.C., McCarthy T. J. Teflon is hydrophilic. Comments on definitions of hydrophobic, shear versus tensile hydrophobicity, and wettability characterization // *Langmuir.* 2008. V. 24. P. 9183...9188.
8. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Новиков В.В., Холодков И.В. Регулирование трибологических характеристик тканых полиэфирных материалов при модифицировании их теломерами тетрафторэтилена // *Трение и износ.* 2018. Т.39, №2. С. 157...165.
9. Halimatul M.J., Sapuan S.M., Jawaid M., Ishak M.R., Ilyas R.A. Water absorption and water solubility properties of sago starch biopolymer composite films filled with sugar palm particles // *Polimery.* 2019. V. 64. P. 27...35.
10. Ilyas R.A., Sapuan S.M., Atiqah A., Rushdan I., Hairul A., Ishak M.R., Zainudin E.S., Nurazzi N.M., Atikah M.S.N., Ansari M.N.M., Asyraf M.R.M., Supian A.B.M., Ya Hamdan. Sugarpalm (Arengapinnata [Wurmb.] Merr) starch films containing sugar palm nanofibrillated cellulose as reinforcement: Water barrier properties // *Polym. Compos.* 2019. V. 41. P. 459...467.
11. Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P. Coatings based on tetrafluoroethylene telomeres synthesized in trimethylchlorosilane for obtaining highly hydrophobic polyester fabrics // *Prog. Org. Coat.* 2020. V. 139. 105485.
12. Пророкова Н.П., Хорев А.В., Вавилова С.Ю. Химический способ поверхностной активации волокнистых материалов на основе полиэтилентерефталата. Ч. 1. Исследование действия растворов гидроксида натрия и препаратов на основе четвертичных аммониевых солей // *Химические волокна.* 2009. № 3. С. 11...16.
13. Petrie E.M. Handbook of adhesives and sealants. 2nd ed. USA: The McGraw-Hill Companies, Inc. 2007. 1039 p.
14. Козуб Д.А., Редина Л.В., Эльманович И.В., Денисов М.Е. Исследование защитных свойств волокнистых материалов, модифицированных композициями на основе фторполимерного латекса // *Известия вузов. Технология текстильной промышленности.* 2023. № 3 (405). С. 156...162.
15. Калдыбаева Г.Ю., Набиева И.А., Елдияр Г.К., Нуркулов Ф.Н. Изучение влияния природы гидрофобизирующих композиций на водоотталкивающую способность ткани // *Известия вузов. Технология текстильной промышленности.* 2022. № 3 (399). С. 157...164.
16. Armitage J.M., MacLeod M., Cousins I.T. Comparative Assessment of the Global Fate and Transport Pathways of Long-Chain Perfluorocarboxylic Acids (PFCAs) and Perfluorocarboxylates (PFCs) Emitted from Direct Sources // *Environmental Science & Technology.* 2009. V. 43. P. 5830...5836.
17. Xue C.-H., Zhang P., Ma J.-Z., Ji P.-T., Li Y.-R., Jia S.-T. Long-lived superhydrophobic colorful surfaces // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. 3588.
18. Schondelmaier D., Cramm S., Klingeler R., Morenzin J., Zilkens C., Eberhardt W. Orientation and self-assembly of hydrophobic fluoroalkylsilanes // *Langmuir.* 2002. V. 18. P. 6242...6245.
19. Oner D., McCarthy J.T. Ultrahydrophobic surfaces. Effects of topography length scales on wettability // *Langmuir.* 2000. V. 16. P. 7777...7782.
20. Minko S., Müller M., Motornov M., Nitschke M., Grundke K., Stamm M. Two-level structured self-adaptive surfaces with reversibly tunable properties // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 3896...3900.
21. Фторполимерные материалы / отв. ред. академик В.М. Бузник. Томск: Изд-во НТЛ, 2017. 600 с.
22. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Хорев А.В., Бузник В.М., Кирюхин Д.П., Большаков А.И., Кичигина Г.А. Придание полиэфирным текстильным материалам высокой гидрофобности обработкой их раствором теломеров тетрафторэтилена // *Хим. волокна.* 2010. № 2. С. 25...30
23. Кумеева Т.Ю., Пророкова Н.П., Кичигина Г.А. Гидрофобизация полиэфирных текстильных материалов растворами теломеров тетрафторэтилена, синтезированными в ацетоне и хлористом бутиле: свойства и структура покрытий // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2015. Т. 51. С. 428...435.
24. Owens D.K., Wendt R.C. Estimation of the surface free energy of polymers // *J. Appl. Polymer Sci.* 1969. V. 13. P. 1741...1747.
25. Красители для текстильной промышленности / под ред. А.Л. Бяльского, В.В. Карпова. М.: Химия, 1971. 311 с.
26. Prorokova N., Kumeeva T.; Kholodkov I. Formation of Coatings Based on Titanium Dioxide Nanoparticles on Polyester Fibre Materials // *Coatings.* 2020. V. 10. 82.
27. Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren. Akademie-Verlag, Berlin 1972. 472 p.
28. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Кирюхин Д.П., Бузник В.М. Гидрофобизация полиэфирных текстильных материалов теломерными растворами тетрафторэтилена // *Журнал прикладной химии.* 2013. Т. 86, №1. С. 68...73.

29. Ferreira O.D.S., Gelinck E., de Graaf D., Fisher H.R. Adhesion experiments using an AFM – Parameters of influence // *Appl. Surf. Sci.* 2010, V. 257. P. 48...55.

REFERENCES

1. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications // *Russ. Chem. Rev.* 2008, 77 (7). P. 583...600.

2. Park S., Kim J., Park C.H. Superhydrophobic Textiles: Review of Theoretical Definitions, Fabrication and Functional Evaluation // *J. Eng. Fiber Fabr.* 2015. V. 10. P. 1...18.

3. Li S., Huang J., Chen Z., Chena G., Lai Y. A review on special wettability textiles: theoretical models, fabrication technologies and multifunctional applications // *J. Mater. Chem. A* - 2017, V. 5. P. 31...55.

4. Jeevahan J., Chandrasekaran M., Joseph G.B., Durairaj R.B., Mageshwaran G. Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges // *J. Coat. Technol. Res.* 2018, V. 15. P. 231...250.

5. Boinovich L., Emelyanenko A. The prediction of wettability of curved surfaces on the basis of the isotherms of the disjoining pressure // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* - 2011, V. 383. P. 10...16.

6. Ramaratnam K., Iyer S.K., Kinnan M.K., Chumanov G., Brown P.J., Luzinov I. Ultrahydrophobic Textiles Using Nanoparticles: Lotus Approach // *J. Eng. Fiber Fabr.* 2008, V. 3. P. 1...14.

7. Gao L.C., McCarthy T. J. Teflon is hydrophilic. Comments on definitions of hydrophobic, shear versus tensile hydrophobicity, and wettability characterization // *Langmuir.* 2008, V. 24. P. 9183...9188.

8. Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu., Novikov V.V., Holodkov I.V. Regulation of the tribological characteristics of polyester fabrics by surface modification using tetrafluoroethylene telomers // *J. Frict. Wear.* 2018, V. 39. P. 121...128.

9. Halimatul M.J., Sapuan S.M., Jawaid M., Ishak M.R., Ilyas R.A. Water absorption and water solubility properties of sago starch biopolymer composite films filled with sugar palm particles // *Polimery.* 2019, V. 64. P. 27...35.

10. Ilyas R.A., Sapuan S.M., Atiqah A., Rushdan I., Hairul A., Ishak M.R., Zainudin E.S., Nurazzi N.M., Atikah M.S.N., Ansari M.N.M., Asyraf M.R.M., Supian A.B.M., Ya Hamdan. Sugarpalm (Arengapinnata [Wurmb.] Merr) starch films containing sugar palm nanofibrillated cellulose as reinforcement: Water barrier properties // *Polym. Compos.* 2019, V. 41. P. 459...467.

11. Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P. Coatings based on tetrafluoroethylene telomers synthesized in trimethylchlorosilane for obtaining highly hydrophobic polyester fabrics // *Prog. Org. Coat.* 2020, V. 139. 105485.

12. Prorokova N.P., Khorev A.V., Vavilova S.Y. Chemical method of surface activation of

poly(ethylene terephthalate) fibre materials. Part 1. Study of the Modifying Effect of Sodium Hydroxide Solutions and Products Made from Quaternary Ammonium Salts // *Fibre Chem.* 2009, V. 41. P. 158...163.

13. Petrie E.M. Handbook of adhesives and sealants / 2nd ed. USA: The McGraw-Hill Companies, Inc. 2007. 1039 p.

14. Kozub D.A., Redina L.V., Elmamovich I.V., Denisov M.E. Issledovanie zaschitnih svoystv voloknistih materialov, modifitsirovannih kompizitsiami na osnove ftorpolymernogo lateksa // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti.* 2023, № 3 (405). S. 156...162.

15. Kaldibaeva G.Y., Nabieva I.A., Eldiar G.K., Nurkulov F.N. Izuchenie vliania prirodi gidrofobiziruyuschih kompozitsii na vodoottalkivaushuy sposobnost tkani // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti.* 2022. № 3 (399). S. 157...164.

16. Armitage J.M., MacLeod M., Cousins I.T. Comparative Assessment of the Global Fate and Transport Pathways of Long-Chain Perfluorocarboxylic Acids (PFCAs) and Perfluorocarboxylates (PFCs) Emitted from Direct Sources // *Environmental Science & Technology.* 2009, V. 43. P. 5830...5836.

17. Xue C.-H., Zhang P., Ma J.-Z., Ji P.-T., Li Y.-R., Jia S.-T. Long-lived superhydrophobic colorful surfaces // *Chem. Commun.* 2013, V. 49. 3588.

18. Schondelmaier D., Cramm S., Klingeler R., Morenzin J., Zilkens C., Eberhardt W. Orientation and self-assembly of hydrophobic fluoroalkylsilanes // *Langmuir.* 2002, V. 18. P. 6242...6245.

19. Oner D., McCarthy J.T. Ultrahydrophobic surfaces. Effects of topography length scales on wettability // *Langmuir.* 2000. V. 16. P. 7777...7782.

20. Minko S., Müller M., Motornov M., Nitschke M., Grundke K., Stamm M. Two-level structured self-adaptive surfaces with reversibly tunable properties // *J. Am. Chem. Soc.* 2003, V. 125. P. 3896...3900.

21. Ftorpolimernie materialy / pod red. Akademika Buznika V.M. – Tomsk: Izd. NTL, 2017. 600 s.

22. Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu., Khorev A.V., Buznik V.M., Kiryukhin D.P., Bol'shakov A.I., Kichigina G.A. Giving polyester textile materials high water repellency by treating them with a solution of tetrafluoroethylene telomers // *Fibre Chem.* 2010. V. 42. P. 103...108.

23. Kumeeva T.Yu., Prorokova N.P., Kichigina G.A. Hydrophobization of polyester textile materials with solutions of tetrafluoroethylene telomers synthesized in acetone and butyl chloride: properties and structure of coatings // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* 2015, V.51. P. 428...435.

24. Owens D.K., Wendt R.C. Estimation of the surface free energy of polymers // *J. Appl. Polymer Sci.* 1969, V. 13. P. 1741...1747.

25. Krasiteli dlia tekstilnoi promishlennosti / pod red. A.L. Bial'skogo, V.V. Karpova. M.: Khimia, 1971. 311 s.

26. Prorokova N., Kumeeva T.; Kholodkov I. Formation of Coatings Based on Titanium Dioxide Nanosols on Polyester Fibre Materials // *Coatings*. 2020. V. 10. 82.

27. Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. *Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren*. Akademie-Verlag, Berlin 1972. 472 p.

28. Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu., Kiryukhin D.P., Buznik V.M. Hydrophobization of polyester textile materials with telomeric tetrafluoroethylene solutions // *Rus. J. Appl. Chem.* 2013. V. 86. P. 69...75.

29. Ferreira O.D.S., Gelinck E., de Graaf D., Fisher H.R. Adhesion experiments using an AFM – Parameters of influence // *Appl. Surf. Sci.* 2010. V. 257. P. 48...55.

Рекомендована научно-исследовательским отделом 4 «Химия и технология модифицированных волокнистых материалов» Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук. Поступила 03.11.23.
