

УДК 677.494:678.8

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФТОРПОЛИМЕРОВ (ОБЗОР)

Н.П. ПРОРОКОВА¹⁺, В.М. БУЗНИК^{2,3}¹ ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН», ул. Академическая, 1, 153045, г. Иваново, Россия² ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», ул. Радио, 17, 105005, г. Москва, Россия³ Консорциум «Фторполимерные материалы и нанотехнологии»

Обзор посвящен описанию способов объемного и поверхностного модифицирования синтетических волокнистых материалов с применением фторполимеров, созданных с использованием результатов исследований в консорциуме «Фторполимерные материалы и нанотехнологии». Показана эффективность применения фторполимеров для придания синтетическим волокнам и материалам на их основе улучшенных эксплуатационных характеристик и новых, ранее не присущих, свойств (повышенной прочности, гидрофобности, биоцидности и т.д.).

Ключевые слова: синтетические волокна, фторполимеры, объемное модифицирование, поверхностное модифицирование, прочность, гидрофобность, биоцидность.

Введение

Модифицирование полимерных, в том числе, волокнистых материалов является универсальным подходом, позволяющим варьировать в желаемом направлении их физико-химические, физико-механические и эксплуатационные свойства. Для реализации многочисленных способов модифицирования необходимо использовать специальных веществ – модификаторов, свойства которых в значительной степени определяют характеристики конечного волокнистого материала. В частности, эффективными модифицирующими агентами для волокнистых материалов являются фторполимеры (ФП), обладающие низкой поверхностной энергией, чрезвычайно малым коэффициентом трения, исключительно высокой химической инертностью. В то же время ряд уникальных свойств ФП (например, уже упомянутая высокая химическая инертность, крайне низкая адгезионная способность) значительно усложняют их использование при модифицировании. Результаты исследований, которые в течение ряда лет проводились институтами и организациями, входящими в состав консорциума «Фторполимерные материалы и нанотехнологии», позволили преодолеть имеющиеся технологические трудности и создать ряд оригинальных способов объемно и поверхностного модифицирования синтетических волокнистых материалов, которые и представлены в настоящем обзоре. Синтетические волокнистые ма-

териалы в качестве объектов модифицирования выбраны в связи с постоянно растущим объемом их производства и потребления. В то же время необходимо отметить, что модифицировать синтетические волокнистые материалы значительно сложнее, чем натуральные. Это связано с особенностями структуры синтетических волокон (малым диаметром, высокой степенью ориентации и плотностью упаковки субмолекулярных образований, малой или полностью отсутствующей пористостью), а также присущей большинству синтетических волокон низкими химической активностью и способностью к адгезии.

Модифицирование полипропиленовых нитей ультрадисперсным политетрафторэтиленом в процессе их получения из расплава

Одним из перспективных способов модифицирования полимерных материалов является введение в полимерную матрицу наполнителя. Известно большое количество термопластичных полимерных материалов, модифицированных в процессе их формирования из расплава с использованием различных наполнителей. Однако, в связи со спецификой формирования нити и чувствительностью её структуры к размерам наполнителей, весьма сложно получить наполненные синтетические нити. В Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН совместно с Ивановским государственным химико-технологическим университетом разработан способ объемного модифицирования

⁺ — Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: npp@isc-ras.ru

полипропиленовой (ПП) нити для придания улучшенных свойств [1, 2], основанный на введении малых количеств высокодисперсного политетрафторэтилена (ПТФЭ) марки «Флуралит» в расплав волокнообразующего полимера на стадии формования нитей. Этот препарат, разработанный и выпускаемый малым инновационным предприятием «Флуралит синтез» (г. Москва) [3], является продуктом деградации отходов промышленного тефлона и состоит из комбинации низко- и высокомолекулярных перфторированных линейных цепей $(-CF_2-)_n$ [4]. Препарат содержит как наноразмерные (ультрадисперсные) частицы, так и более низкодисперсную фракцию, которая характеризуется размером частиц 0,2–5 мкм. Ультрадисперсный ПТФЭ добавляли в ПП на стадии формования нити в количестве 1–3 мас. %.

При введении в ПП ультрадисперсного ПТФЭ последний сохраняется в виде отдельной фазы [5]. Установлено, что воздействие на структуру ПП нити ПТФЭ, включающего и низкодисперсную, и высокодисперсную фракции, происходит по смешанному механизму [5–7]. Микронные частицы ПТФЭ на стадии ориентационного вытягивания в нагретом состоянии образуют «псевдоволокна», ориентированные параллельно фибриллам волокнообразующего полимера (см. рис. 1).

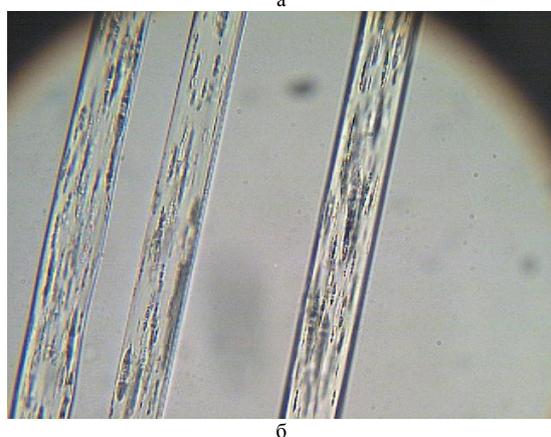
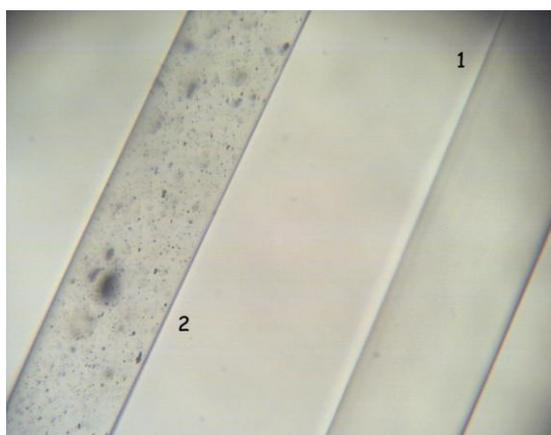


Рисунок 1 – Изображения полипропиленовой нити [5]: а – свежесформованной (1 – без добавок; 2 – с добавкой 2 мас. % ультрадисперсного ПТФЭ), б – после ориентационного вытягивания с добавкой 2 мас. % ультрадисперсного ПТФЭ. Метод оптической микроскопии, $\times 400$.

«Псевдоволокна» ПТФЭ, аналогично прочным волокнистым наполнителям, играют роль армирующих элементов, обеспечивая изменение напряжений на краях растущих трещин. Благодаря высокой способности ПТФЭ к пластической деформации, присутствие наполнителя не вызывает повышения жесткости нитей. Размеры кристаллитных образований ПП и степень их ориентации после модифицирования ПП нити не изменяются [5]. Это свидетельствует о том, что частицы высокодисперсной фракции наполнителя при кристаллизации ПП не оказывают зародышеобразующего действия. Однако наночастицы наполнителя обеспечивают усиление межфазной адгезии.

В результате, как показано в табл. 1, увеличивается разрывная нагрузка нитей, штапельного волокна и нетканых материалов на его основе, а также повышается их равномерность.

Таблица 1 – Влияние модифицирования ультрадисперсным ПТФЭ на разрывную нагрузку и разрывное удлинение полипропиленовых (ПП) волокнистых материалов

Вид ПП волокнистого материала	Разрывная нагрузка	Относительное разрывное удлинение
ПП комплексная нить (лабораторные условия)		
Ходовая нить	$(45,0 \pm 5,0)$ сН/текс	$(41,0 \pm 5,0)$ %
Модифицированная ультрадисперсным ПТФЭ (2 мас.%)	$(58,0 \pm 2,0)$ сН/текс	$(40,0 \pm 3,0)$ %
ПП штапельное волокно 0,67 текс (по результатам производственных испытаний)		
Ходовое волокно	$(345,6 \pm 27,6)$ мН /текс	$(39,4 \pm 4,0)$ %
Модифицированное волокно (1 мас.%)	$(409,4 \pm 28,6)$ мН /текс	$(49,3 \pm 3,8)$ %
ПП термоскрепленное нетканое полотно спанбонд СС 90 (по результатам производственных испытаний)		
Ходовое полотно	По длине (166 ± 17) Н По ширине (116 ± 11) Н	По длине (63 ± 12) % По ширине (69 ± 13) %
Модифицированное полотно	По длине (197 ± 15) Н По ширине (123 ± 9) Н	По длине (78 ± 7) % По ширине (84 ± 7) %
ПП термоскрепленное нетканое полотно спанбонд СС 60 (по результатам производственных испытаний)		
Ходовое полотно	По длине (124 ± 13) Н По ширине (80 ± 5) Н	По длине (72 ± 11) % По ширине (87 ± 13) %
Модифицированное полотно	По длине (140 ± 10) Н По ширине (89 ± 6) Н	По длине (75 ± 7) % По ширине (89 ± 8) %

При введении в расплав ПП добавок ультрадисперсного ПТФЭ происходит также изменение свойств поверхности формируемого материала. Энергодисперсионный анализ свидетельствует о том, что часть ПТФЭ локализуется в его приповерхностном слое. В результате, как показано с помощью атомно-силовой микроскопии ориентированной полипропиленовой пленки, наблюдается увеличение шероховатости её поверхности с 19–21 нм для немодифицированного образца до 40–50 нм для модифицированного ПТФЭ (см. рис. 2) [9].

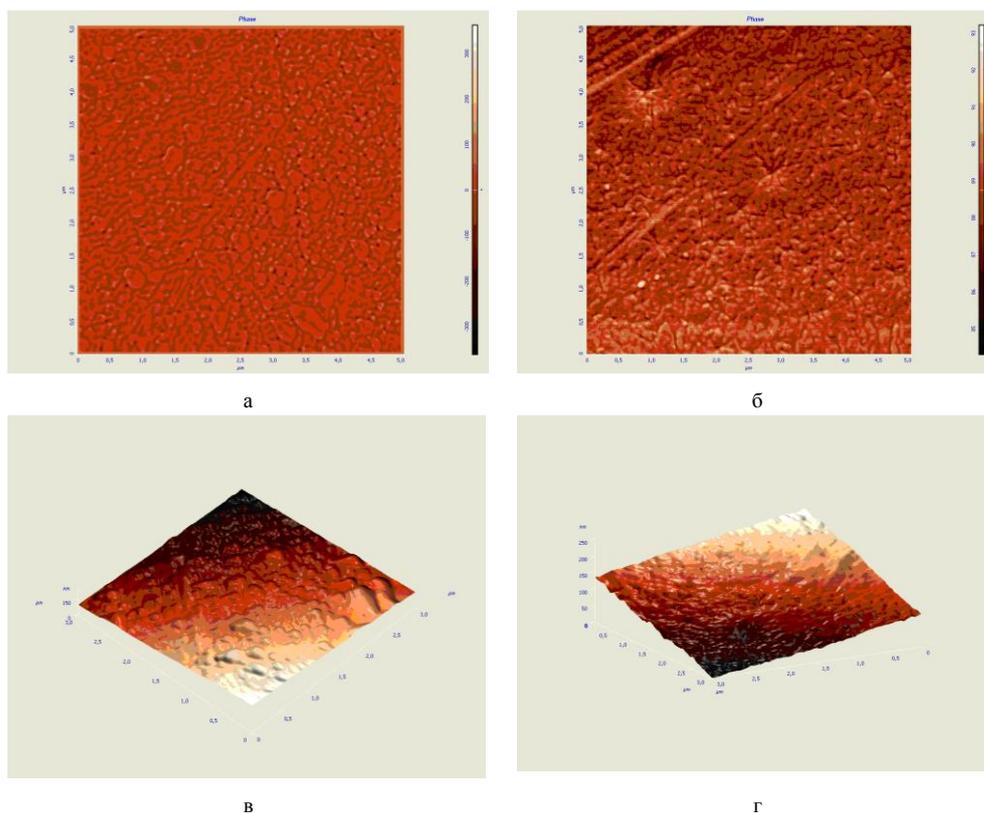


Рисунок 2 – АСМ изображения немодифицированной (а, в) и модифицированной 2 мас. % ультрадисперсного ПТФЭ (б, в) ПП пленки толщиной 100 мкм [9]: а, б – изображения после проведения математической операции «подсветки» (фазовое представление, размер сканируемого участка 5 × 5 мкм); б, г – 3D изображения.

Следствием изменения химического состава и морфологии поверхности полипропиленового материала является возрастание краевого угла смачивания водой, который у модифицированной полипропиленовой пленки возрастает до 136 градусов в сравнении с 80 для исходного образца, у геотекстильного нетканого полотна «Гронт» – со 130 до 142 градусов [10].

Таким образом, введение в ПП в процессе формования нити 1–2 % ультрадисперсного ПТФЭ способствует значительному улучшению потребительских свойств нитей и волокнистых материалов на их основе. Кроме того, за счет появления ультрадисперсного ПТФЭ в поверхностном слое нити улучшается её способность к переработке. Анализ процессов получения модифицированных нитей свидетельствует о том, что использование в качестве наполнителя ультрадисперсного ПТФЭ благоприятно влияет на процесс формования, обеспечивая увеличение срока работы оборудования без его останова для технологической чистки в 1,5 раза. Ликвидируется обрывность нитей в процессе формования, уменьшается каплеобразование.

В лабораторных, производственных условиях были получены и исследованы модифицированные ультрадисперсным ПТФЭ ПП нити, ткани, нетканые иглопробивные и термоскрепленные материалы различного назначения. Во всех указанных случаях модифицирование улучшает потребительские характеристики материалов.

Придание устойчивой гидрофобности полиэфирным волокнистым материалам формированием на поверхности нитей наноразмерного фторполимерного покрытия

Важной задачей поверхностного модифицирования синтетических волокнистых материалов является придание волокнистым материалам высокой гидрофобности.

В Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН совместно с Институтом элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН и Институтом энергетических проблем химической физики РАН разработаны способы придания ультрагидрофобности и низкого водопоглощения полиэфирным тканям, предусматривающие формирование на каждой нити наноразмерного покрытия на основе ультрадисперсного ПТФЭ торговой марки «Форум» из его раствора в сверхкритическом диоксиде углерода [11–16] или из растворов теломеров тетрафторэтилена в ацетоне и хлористом бутиле [12, 13, 17–20]. Для придания текстильным материалам гидрофобности необходимо снизить их поверхностную энергию без нарушения капиллярно-пористой структуры, обеспечивающей возможность материала «дышать», что достигается за счет формирования низкоэнергетического покрытия на поверхности каждого волокна, образующих полотно. Основным показателем гидрофобности материала является краевой угол смачивания, который должен превы-

шать 90°. В настоящее время предметом особого внимания исследователей являются высокогидрофобные материалы – (ультрагидрофобные - $\Theta > 120^\circ$ и супергидрофобные $\Theta > 150^\circ$). На практике снижения поверхностной энергии тканей добиваются за счет обработки их специальными препаратами – гидрофобизаторами, наиболее эффективными из которых являются фторуглеродные соединения. Они наносятся на волокнистый материал из эмульсии или дисперсии. Однако в результате покрытие загрязняется следовыми количествами эмульгаторов и обладает недостаточной устойчивостью к механическим эксплуатационным воздействиям.

Указанных недостатков можно избежать при формировании покрытий не из эмульсий или дисперсий, а из растворов. Однако традиционно применяемые в отделочном производстве текстильной промышленности фторсодержащие гидрофобизаторы не растворяются в воде, что диктует необходимость использования нетрадиционных растворителей. Другим серьезным недостатком существующих технологий является то, что применяемые фторуглероды чаще всего являются производными перфтороктановой кислоты (это связано с тем фактом, что гидрофобные свойства фторсодержащие соединения начинают проявлять с увеличением длины цепи до 8 звеньев), а перфтороктановая кислота и её производные являются канцерогенами. Таким образом, целесообразно уходить от использования традиционных гидрофобизаторов, что можно осуществить при замене существующих технологий гидрофобизации новыми.

Один из новых способов гидрофобизации полиэфирных текстильных материалов основан на формировании низкоэнергетического покрытия из растворов низкомолекулярной фракции ультрадисперсного ПТФЭ торговой марки «Форум» в сверхкритическом диоксиде углерода (СК-СО₂) [11–16]. СК-СО₂ обеспечивает высокую растворимость гидрофобных препаратов и абсолютную смачиваемость поверхности гидрофобных полимерных материалов, способствует набуханию полиэфирных волокон. Ультрадисперсный ПТФЭ с товарным знаком «Форум», разработанный Институтом химии ДВО РАН, является продуктом термогазодинамической деструкции промышленного ПТФЭ [21, 22]. Он состо-

ит из композиции перфторированных линейных цепей $(-CF_2-)_n$ со средним числом звеньев более 100 и низкомолекулярной фракции из олигомеров со средним размером порядка 13–16 звеньев, хорошо растворимой в СК-СО₂ [23–27].

Другим перспективным материалом для создания ультратонких покрытий являются растворы теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ) в ацетоне или хлористом бутиле, которые, в отличие от ультрадисперсного ПТФЭ, получают полимеризацией мономеров ТФЭ в органическом растворителе. Теломеры ТФЭ разработаны и синтезируются в Институте проблем химической физики РАН с использованием радиационно-химического инициирования реакции полимеризации мономеров тетрафторэтилена (γ -излучение ⁶⁰Со). В результате образуется смесь гомологических низкомолекулярных соединений, содержащая более 90 % теломеров. Синтез и свойства теломеров ТФЭ подробно описаны в работах [28–31].

После нанесения низкомолекулярной фракции ПТФЭ или теломеров ТФЭ на ткань или пленку на основе ПЭТФ (в дальнейшем – полиэфирную) на поверхности формируется покрытие со свойствами характерными для ПТФЭ. Установлено, что это покрытие образуется на поверхности каждой нити, формирующей полиэфирную ткань, причем при нанесении из СК-СО₂ оно характеризуется высокой равномерностью и является ультратонким – средняя толщина образовавшегося покрытия составляет несколько десятков нанометров [13, 15, 16].

Нанесение на полиэфирную ткань жидких теломеров с последующей термообработкой также приводит к образованию на поверхности волокон сплошного фторполимерного покрытия. В зависимости от того, какой телоген использовался при синтезе теломеров и, следовательно, какую длину цепи они имеют и какие концевые группы содержат, меняется качество формируемой пленки [18, 20]. Покрытие, сформированное из раствора теломеров ТФЭ в ацетоне, характеризуется несколько меньшей упорядоченностью (см. рис. 3б), чем осажденное из раствора низкомолекулярной фракции ПТФЭ в СК-СО₂. Неравномерность образовавшегося покрытия связана с тем, что первоначально нанесенные на поверхность теломеры образуют покрытие, носящее «островной» ха-

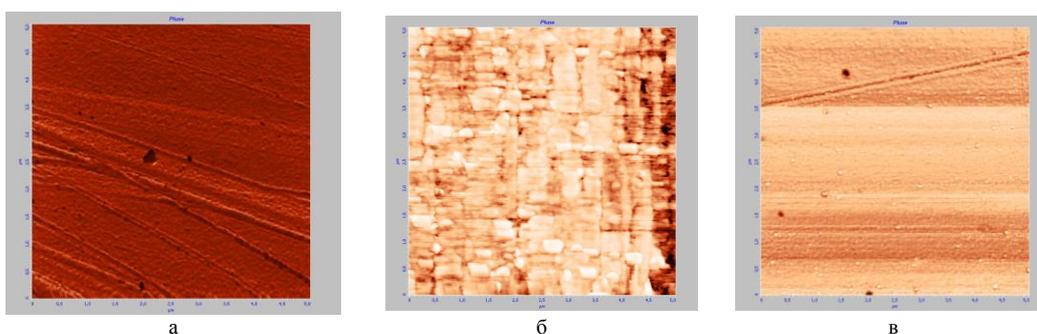


Рисунок 3 – Изображения поверхности полиэфирной пленки: а - необработанной; б - с покрытием на основе теломеров ТФЭ, синтезированных в ацетоне; в - с покрытием на основе теломеров ТФЭ, синтезированных в хлористом бутиле. Метод исследования – атомно-силовая микроскопия. Метод представления – фазовый контраст. Площадь сканирования 5 × 5 мкм

ракти, которое преобразуется в сплошное лишь при термообработке [12, 13, 17]. Однако даже после трансформации оно сохраняет следы «островных» образований. Как видно из рис. 3в, при использовании растворов теломеров ТФЭ в хлористом бутиле, характеризующихся большей длиной цепи, получается более равномерное покрытие [20].

Для придания покрытию большей упорядоченности использовали свойство ПТФЭ, которое обычно считается его недостатком – так называемую хладотекучесть, т.е. способность легко деформироваться под действием механических нагрузок при низкой температуре. Для этого обработанные растворами теломеров ТФЭ образцы подвергали одновременному воздействию вертикально приложенной нагрузки величиной 440 г/см^2 и сдвиговой нагрузки, создаваемой приложением горизонтального усилия (в дальнейшем – истирающему воздействию). При таком воздействии происходило перераспределение покрытия, благодаря которому ликвидировались дефекты его структуры. Покрытие становилось более равномерным и менее дефектным (см. рис. 4). Результатом этого является существенное увеличение показателей гидрофобности ткани ПЭФ после деформационного воздействия.

Оценка комплекса потребительских свойств полиэфирной ткани, обработанной ультрадиспер-

сным ПТФЭ из среды СК-СО₂, показала, что модифицированная ткань характеризуется высоким краевым углом смачивания – 137° . Кроме того, следует отметить уникально низкие показатели водопоглощения (величины, характеризующей количество воды, удерживаемой тканью после часового полного погружения в воду): оно составляет 3,7 %, тогда как использование высокоэффективного препарата Nuva ТТН («Clariant», Швейцария) позволяет достичь только 12 %. Значение водопоглощения необработанной ткани – 38 %. Воздухопроницаемость модифицированной полиэфирной ткани снижается незначительно, что свидетельствует о сохранности капиллярно-пористой системы.

Использование теломеров ТФЭ также обеспечивает придание полиэфирной ткани высоких показателей гидрофобности (краевой угол смачивания составляет $129\text{--}131^\circ$). Максимальный эффект достигается при применении теломеров ТФЭ, синтезированных в хлористом бутиле, причем в этом случае образец характеризуется очень низким водопоглощением (4,9 %).

Устойчивость достигнутого эффекта гидрофобности оценивали по показателям краевого угла смачивания обработанной ткани, подвергнутой ряду испытаний (см. табл. 2).

Данные таблицы свидетельствуют, что ПЭФ

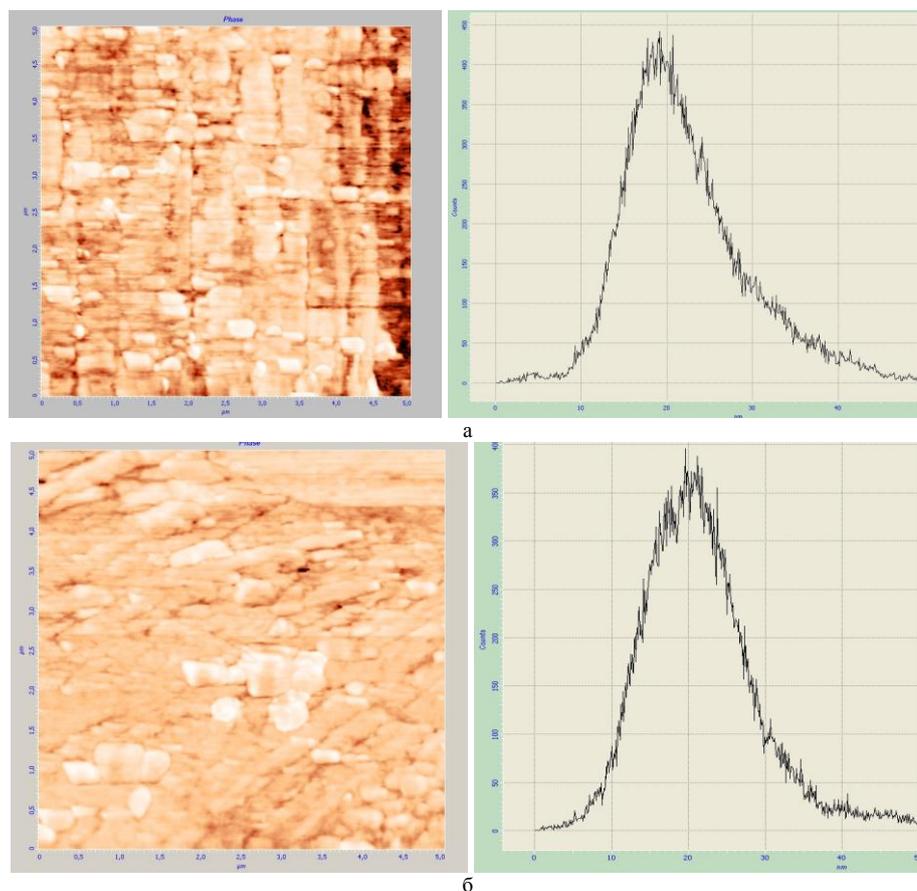


Рисунок 4 – Изображения поверхности полиэфирной пленки $5 \times 5 \text{ мкм}$ с покрытием, сформированным на основе теломеров ТФЭ, синтезированных в ацетоне (фазовое представление) и гистограммы высоты пиков данных участков поверхности: а – исходное покрытие; б – после истирающего воздействия. Метод исследования – атомно-силовая микроскопия

Таблица 2 – Устойчивость эффекта гидрофобности к эксплуатационным воздействиям

Краевой угол смачивания до испытания, град.	Краевой угол смачивания (град.) после			Водопоглощение, %
	100 циклов истирания	5 стирок	5 химчисток	
Обработка ПТФЭ из раствора в СК-СО ₂ при давлении 20 МПа и температуре 90 °С				
137 ± 3	131 ± 2	136 ± 2	135 ± 2	3.7 ± 0,2
Обработка раствором теломеров ТФЭ, синтезированных в ацетоне				
129 ± 2	131 ± 2	128 ± 2	132 ± 2	18.0 ± 0,2
Обработка раствором теломеров ТФЭ, синтезированных в хлористом бутиле				
131 ± 2	134 ± 2	128 ± 2	130 ± 2	4.9 ± 0,2
Обработка препаратом Nuva ТТН				
132 ± 4	117 ± 4	108 ± 5	126 ± 5	12.0 ± 0,2

ткани, как обработанные препаратом «Форум» из раствора в СК-СО₂, так и растворами теломеров в ацетоне и хлористом бутиле, обладают очень высокой устойчивостью к эксплуатационным воздействиям. Оно значительно выше, чем у покрытий, полученных при использовании хорошо зарекомендовавшего себя на практике фторсодержащего препарата Nuva ТТН. Как показали испытания, гидрофобизированная ультрадисперсным ПТФЭ и теломерами ТФЭ ткань сохраняет близкие к исходным показатели воздухопроницаемости.

Таким образом, при обработке полиэфирной ткани раствором ультрадисперсного ПТФЭ из среды СК-СО₂ на поверхности образующих её волокон формируется ультратонкое покрытие, обладающее низкой поверхностной энергией, чрезвычайно упорядоченной структурой и высокой устойчивостью к эксплуатационным воздействиям.

Использование растворов теломеров ТФЭ, синтезированных в ацетоне и хлористом бутиле, позволяет сформировать на поверхности волокон ткани покрытие, которое после термообработки образует тонкую фторполимерную пленку, придающую полиэфирным тканям ультрагидрофобность при сохранении высокого уровня воздухопроницаемости. За счет регулирования толщины и упорядоченности покрытия можно дополнительно регулировать (повышать) гидрофобность полиэфирной ткани. Наиболее заметный эффект достигается при использовании растворов теломеров ТФЭ, синтезированных в хлористом бутиле, в этом случае обеспечивается низкое значение водопоглощения ткани.

Применение растворов ультрадисперсного ПТФЭ создает возможность получения более тонкого, совершенного и жесткого покрытия, а применение растворов теломеров ТФЭ, синтезированных в хлористом бутиле – более толстого, но и более пластичного.

Придание термопластичным нитям повышенной устойчивости к агрессивным средам и низкого коэффициента трения при формировании покрытия на основе суспензии фторопласта-4Д

Перспективен, разработанный в Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, способ поверхностного модифицирования синтетических нитей из термопластичных полимеров в процессе

их получения из расплава. Способ предназначен для придания нитям повышенной устойчивости к действию химически агрессивных сред за счет образования на поверхности каждого из образующих их филаментов устойчивого сплошного фторопластового покрытия [32, 33].

Сущность способа заключается в нанесении разбавленной суспензии фторопласта-4 Д производства ОАО «ГалоПолимер», г. Пермь (в дальнейшем – Ф-4Д), на поверхность полутвержденной нити на стадии замасливания, что обеспечивает адгезию фторопластового покрытия к волокнообразующему полимеру. В дальнейшем нить подвергается ориентационному вытягиванию, в процессе которого покрытие, за счет способности фторопласта к псевдотекучести и высокого коэффициента теплового расширения приобретает равномерность и становится ориентированным (см. рис. 5).

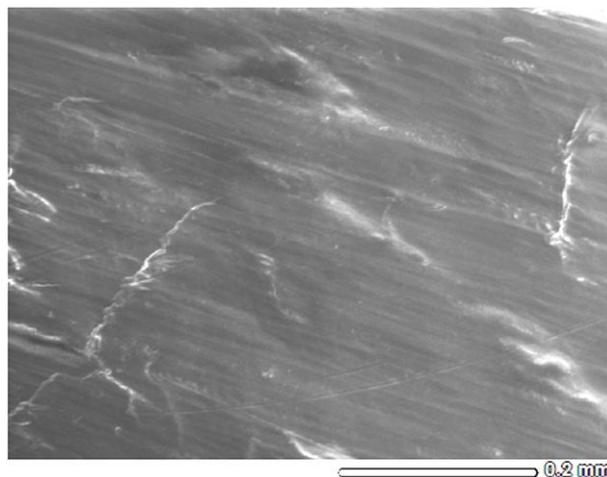


Рисунок 5 – Визуализированное представление о поверхности покрытия на основе Ф-4Д, сформированного на поверхности модифицированной полипропиленовой пленки, подвергнутой ориентационному вытягиванию. Метод сканирующей электронной микроскопии.

На примере модифицирования комплексной ПП нити и пленки при получении их из расплава рассмотрено влияние фторопластового покрытия на свойства полимерных материалов. Данные об изменении шероховатости поверхности ПП пленки на разных стадиях её модифицирования Ф-4Д, полученные методом атомно-силовой микроскопии, представлены в табл. 3.

Таблица 3 – Шероховатость поверхности полипропиленовой пленки на разных стадиях её модификации Ф-4Д (метод атомно-силовой микроскопии)

Вид полипропиленовой пленки	Шероховатость, нм
Немодифицированная	9
Модифицированная Ф-4Д, неориентированная	120
Модифицированная Ф-4Д, ориентированная при T = 118–125 °С	50
Модифицированная Ф-4Д, ориентированная при T = 120–155 °С	9

Следует, что уровень шероховатости ориентированной пленки в значительной степени определяется температурой ориентационного вытягивания. Шероховатость пленки, вытянутой при температурах 120 – 155 °С, снижается до уровня исходной.

Изменение химической природы и рельефа поверхности нити за счет формирования покрытия на основе Ф-4Д сказывается на трибологических характеристиках модифицированных нитей - в результате модифицирования полипропиленовой нити коэффициент трения волокна по волокну снижается в 5 раз (с 0,2 до 0,04) и модифицированная нить приобретает коэффициент трения, близкий к значению, характерному для Ф-4Д.

Известно, что степень ориентации макромолекул термопластичного полимера, в значительной степени определяющей прочностные свойства нити, увеличивается с повышением кратности вытягивания. Повышенной кратности вытягивания, обеспечивающей получение нитей с совершенной структурой и высокой прочностью, можно достичь за счет повышения температуры вытягивания. Однако максимальная температура вытягивания лимитируется температурой размягчения волокнообразующего полимера, при которой переработка нитей сильно затруднена. В связи с этим оптимальное значение температуры ориентационного вытягивания немо-

дифицированной ПП нити составляет 123–125 °С. Нанесение на поверхность ПП нити покрытия из Ф-4Д делает возможным повышение температуры ориентационного вытягивания модифицированной нити – экспериментально установлено, что максимально возможная температура вытягивания такой нити приближается к температуре плавления ПП.

О влиянии температуры вытягивания модифицированной ПП нити на её разрывные полуцикловые характеристики можно судить по данным табл. 4.

Следует, что при модифицировании нити значительно повышается её удельная разрывная нагрузка. Максимальное повышение прочности (59 %) наблюдается при наиболее высокой температуре ориентационного вытягивания нити (155 °С). Отмеченная закономерность связана с тем, что, как уже указывалось, под действием растягивающей деформации растет упорядоченность супрамолекулярных структур ПП сердцевин нити и её Ф-4Д покрытия. Эта тенденция сильнее проявляется при более высоких температурах.

Химическую стойкость модифицированной нити оценивали по изменению её разрывной нагрузки после воздействия агрессивных жидкостей – раствора гидроксида натрия концентрации 200 г/л и концентрированной азотной кислоты, являющейся одновременно сильным окислителем. Полученные данные представлены в табл. 5.

Из таблицы следует, что прочность немодифицированной ПП нити под действием концентрированных щелочей и кислот уменьшается на 8–27 % соответственно, а модифицированная нить не только не теряет прочность, но даже наблюдается её увеличение.

Отсутствие деструкции модифицированной ПП нити при действии агрессивных сред свидетельствует о том, что Ф-4Д покрытие, защищающее её поверхность, является сплошным и его структура не имеет дефектов. Отмеченный прирост прочности

Таблица 4 – Влияние модифицирования полипропиленовой нити Ф-4Д на её основные разрывные полуцикловые характеристики

Вид полипропиленовой нити	Удельная разрывная нагрузка, МПа	Относительное разрывное удлинение, %
Немодифицированная нить		
Ориентированная при T = 118–125 °С	395 ± 15	34,3 ± 2,8
Модифицированная нить		
Ориентированная при T = 120–135 °С	439 ± 30	46,0 ± 2,2
Ориентированная при T = 120–145 °С	484 ± 16	45,8 ± 3,9
Ориентированная при T = 120–155 °С	630 ± 61	45,4 ± 4,4

Таблица 5 – Химическая стойкость полипропиленовой нити, модифицированной Ф-4Д

До воздействия агрессивных реагентов		После кипячения в NaOH 5 моль/л в течение 3 час.		После выдерживания в конц. HNO ₃ в течение 24 час.	
Удельная разрывная нагрузка, МПа	Относительное разрывное удлинение, %	Удельная разрывная нагрузка, МПа	Относительное разрывное удлинение, %	Удельная разрывная нагрузка, МПа	Относительное разрывное удлинение, %
Немодифицированная нить					
395 ± 15	34,3 ± 2,8	365 ± 14	53,1 ± 3,6	290 ± 14	41,2 ± 3,6
Модифицированная нить					
459 ± 67	40,6 ± 5,2	524 ± 23	47,0 ± 4,4	572 ± 19	36,3 ± 2,0

модифицированной нити связан с удалением с поверхности ПП подложки слабо связанного с ней избыточного количества Ф-4Д [34]. В результате этого дополнительно повышается равномерность покрытия и выравнивается его поверхность.

Исследование устойчивости сформированного покрытия к истирающим воздействиям показало, что после интенсивных истирающих воздействий (50 циклов) покрытие остается гладким и однородным, хотя шероховатость его становится выше (возрастает с 9 нм до 19 нм). Это свидетельствует о хорошей устойчивости покрытия к эксплуатационным воздействиям.

Исследование устойчивости сформированного покрытия к истирающим воздействиям показало, что после интенсивных истирающих воздействий (50 циклов) покрытие остается гладким и однородным, хотя шероховатость его становится выше (возрастает с 9 нм до 19 нм). Это свидетельствует о хорошей устойчивости покрытия к эксплуатационным воздействиям.

Придание полипропиленовому нетканому материалу биоцидных свойств прямым газовым фторированием

Одним из перспективных способов поверхностного модифицирования синтетических волокон является метод прямого газового фторирования. Он заключается в обработке полимерного материала газообразным фтором в условиях, позволяющих значительно уменьшить деструкцию полимера за счет разбавления его инертным газом [35–37]. Этот метод был разработан в 80–90-х годах прошлого века для снижения проницаемости полимерных топливных баков и внедрен в практику, поскольку позволяет снизить потери топлива в 50–100 раз. С тех пор появилось довольно много работ, посвященных теоретическим основам метода фторирования, но применение его для модифицирования волокнистых материалов пока мало изучено, хотя представляет серьезный интерес. В Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН совместно с филиалом Института энергетических проблем химической физики РАН (г. Черноголовка) разработаны способы модифицирования ПП нетканого полотна с использованием прямого газового фторирования для придания волокнистому материалу биоцидных свойств [38, 39].

Под термином «прямое фторирование полимеров» обычно понимается процесс гетерогенного взаимодействия газообразного молекулярного фтора или его газовых смесей (с N_2 , He, Ar, O_2 и др.) с поверхностью полимерного материала [35–37]. При этом в макромолекулах алифатических полимеров происходит замещение водорода на фтор [40, 41]. Наряду с основной, возможно протекание и побочных реакций, к числу наиболее характерных из которых относится сшивка, деструкция и окисление макромолекул полимера. Часть продуктов фторирования в присутствии влаги, в том числе, атмосферной, подвергается гидролизу. В целом, модификацию поверхности можно представить как образование поверхностного слоя, толщина, степень и хими-

ческий состав которого зависят от условий проведения реакции модифицирования [37].

Установлено, что при фторировании ПП нетканого материала в его поверхностном слое образуются C-F_x группы (где x = 1, 2 и 3). В присутствии кислорода происходит образование –COF- групп, а при гидролизе последних под действием атмосферной влаги – COOH групп [42, 43].

Методом энергодисперсионного анализа показано, что при обработке полипропиленового нетканого материала фторсодержащей газовой смесью без кислорода максимальное содержание ковалентно связанного фтора составляет около 5 %, а смесью с кислородом – около 1 %. Проведенный на основании полученных данных расчет показывает, что максимальное содержание прочно связанного с полимером фтора в десятки раз меньше предельно допустимой концентрации. Такое количество фтора не будет оказывать отрицательного воздействия на людей при контакте фторированного материала с их кожей. Кроме того, термический анализ показал, что термические свойства фторированного ПП материала не отличаются от свойств немодифицированного, следовательно, фторированный материал может подвергаться вторичной переработке по обычной для ПП материалов схеме.

Как было показано, при фторировании ПП материала в результате реакции замещения в макромолекулу полимера вводится некоторое количество атомов фтора, который, как известно, обладает антибактериальным действием. Это позволило предположить, что модифицированный ПП также приобретет антимикробные свойства. Для доказательства способности модифицированного ПП подавлять жизнедеятельность патогенных микроорганизмов использовали методы, применяемые для оценки эффективности антимикробной отделки текстильных материалов [44, 45]. Поскольку воздействие на патогенные микроорганизмы могут оказывать как продукты гидролиза фторсодержащих групп, способные мигрировать в окружающую среду, так и фтор в связанной форме, использовали методики, применяемые для характеристики антимикробного действия мигрирующих и немигрирующих биоцидных препаратов, используемых для отделки текстильных материалов.

При помещении образцов фторированного ПП материала на слой питательной среды, привитой испытываемой тест-культурой (*Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Candida albicans*), задержки роста колоний микроорганизмов вокруг образцов не наблюдали (см. рис. 6).

Это показывает, что фтор и фторсодержащие вещества, которые могут подавлять рост болезнетворных микроорганизмов, в питательной среде не присутствуют. Таким образом, полученные данные, во-первых, свидетельствуют, что в материале фтор содержится только в прочно связанном с полимером состоянии и не переходит в окружающую среду, а во-вторых, даже при гидролизе –COF– групп в окружающую среду переходит ничтожно малое

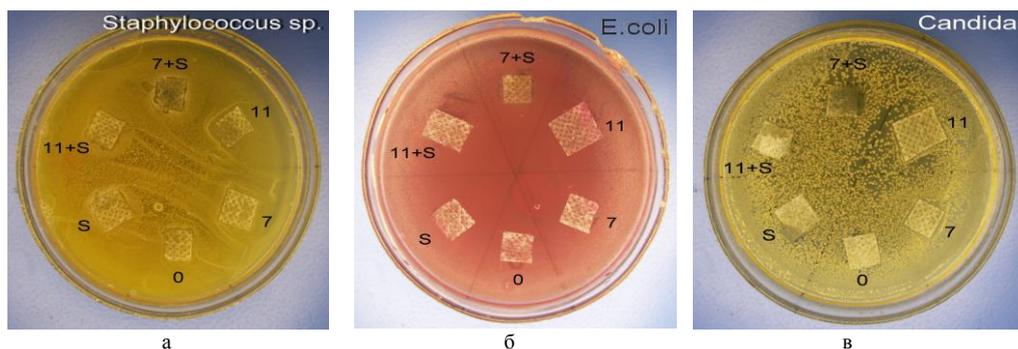


Рисунок 6 – Образцы немодифицированного и фторированного полипропиленового нетканого материала, помещенные в чашки Петри с питательными средами, привитыми патогенными микроорганизмами: а - *Staphylococcus aureus*; б - *Escherichia coli*; в - *Candida albicans* (тест для мигрирующих биоцидных препаратов)

количество фторсодержащих веществ, которые могут обладать антимикробным действием. Следовательно, фторированные ПП нетканые материалы являются безопасными для человека.

Для того чтобы определить, уменьшается ли число колоний микроорганизмов при контакте со фторированным нетканым материалом в благоприятных для бактерий и микрогрибов условиях, образцы нетканого материала помещали в физиологический раствор с определенным количеством тест-культуры в виде суспензии. Для сравнения использовали немодифицированный ПП нетканый материал. Количество образовавшихся колоний микроорганизмов оценивали по изменению мутности раствора, которая увеличивалась при их разрастании. Результаты испытаний представлены в табл. 6.

Из таблицы следует, что фторированный нетканый материал приобретает ярко выраженные барьерные антимикробные свойства селективного действия, зависящие от состава фторирующей газовой смеси. Фторирование ПП нетканого материала кислородсодержащей смесью на основе фтора обеспечивает придание материалу отличных антибактериальных свойств, смесью без кислорода – антигрибковых свойств.

Наряду с основной реакцией фторирования – ре-

акцией замещения атомов водорода на фтор, возможно протекание и побочных реакций деструкции макромолекул полимера. Чтобы выявить, не оказывают ли побочные реакции отрицательного воздействия на прочность модифицированного ПП материала, оценивали разрывную нагрузку ПП материалов простой и сложной структуры до и после фторирования. Полученные данные приведены в табл. 7.

Из таблицы следует, что фторирование пленки приводит к снижению её прочности на 8–14 %, что свидетельствует о некоторой деструкции макромолекул ПП в присутствии фтора. Однако фторирование нетканого материала не вызывает снижения его разрывной нагрузки, а приводит даже к некоторому её возрастанию. Это связано с тем, что, благодаря сложной объемной структуре нетканого материала, кроме слабой деструкции, за счет интенсивного выделения тепла при реакции полимера с фтором, происходит «сварка» отдельных волокон поверхностного слоя нетканого полотна. Это подтверждается изображениями фторированного ПП материала, представленными на рис. 7.

В результате «сварки» отдельных волокон поверхностный слой полотна становится более целостным и компактным, ликвидируются дефекты

Таблица 6 – Влияние фторирования на антимикробные свойства полипропиленового нетканого материала (счётный микробиологический тест ASTM E 2149)

Режим обработки	ингибирование (-) роста культуры, %		
	тестовые бактерии		тестовые микрогрибы <i>Candida albicans</i>
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	
Без обработки	0		
Фторирование 30 мин. газовой смесью: (10 % об. F ₂ + 90 % об. N ₂)	- 86	- 44	- 100
Фторирование в течение 30 мин. газовой смесью (9 % об. F ₂ + 9 % об. O ₂ + 82 % об. N ₂)	- 94	- 100	- 41

Таблица 7 – Влияние фторирования на разрывную нагрузку полипропиленовых пленки толщиной 30 мкм и нетканого материала поверхностной плотности 40 г/м²

Режим обработки	Разрывная нагрузка пленки, Н	Разрывная нагрузка нетканого материала, Н	
		по длине	по ширине
Без обработки	540 ± 45	55,2 ± 5,7	39,4 ± 1,8
Фторирование в течение 30 мин. смесью: 9 % об. F ₂ + 9 % об. O ₂ + 82 % об. N ₂	503 ± 57	68,5 ± 6,7	42,1 ± 1,4
Фторирование 30 мин. смесью: 10 % об. F ₂ + 90 % об. N ₂	469 ± 83	59,2 ± 4,5	42,3 ± 1,3

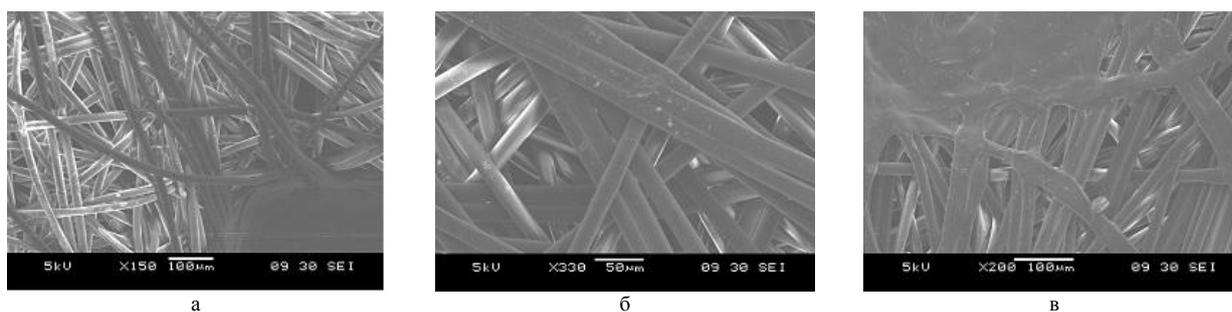


Рисунок 7 – Изображения полипропиленового нетканого материала [42,43]: а – необработанного (увеличение 150); б – фторированного кислородсодержащей смесью (увеличение 330); в – фторированного газовой смесью без кислорода (увеличение 200). Метод сканирующей электронной микроскопии.

структуры, с которых могло бы начаться разрушение полотна при растяжении. Следует отметить, что уплотнение поверхностного слоя модифицированного нетканого материала не оказывает отрицательного воздействия на его воздухопроницаемость.

Таким образом, прямое газовое фторирование является перспективным методом улучшения свойств ПП нетканого материала, при использовании которого материалу придаются антимикробные свойства.

Заключение

В обзоре описаны новые способы модифицирования синтетических волокнистых материалов, разработанные с использованием результатов исследований научных организаций, входящих в состав консорциума «Фторполимерные материалы и нанотехнологии» и апробированные в производственных условиях ряда НПО и промышленных предприятий. Анализ представленных данных свидетельствует, что на основе внедрения ультрадисперсного ПТФЭ в структуру синтетических нитей, нанесения низкомолекулярного или классического ПТФЭ в виде дисперсии на поверхность волокнистых материалов в виде ультратонкого покрытия, а также присоединения фтора к отдельным звеньям макромолекул волокнообразующего полимера можно достичь направленного улучшения качественных характеристик синтетических волокнистых материалов (например, повысить прочность, придать ультрагидрофобность, снизить водопоглощение, повысить химостойкость и т.п.) или придания волокнам совершенно новых свойств (например, биоцидности).

Благодарим сотрудников, принимавших участие в работе: к.т.н. Вавилову С.Ю., к.т.н. Кумееву Т.Ю., к.т.н. Истраткина В.А. (ИХР РАН, г. Иваново); д.т.н. Юркова (ВИАМ, Москва); д.т.н. Завадского А.Е.; к.ф.-м.н. Холодкова И.В. (ИГХТУ, г. Иваново); д.б.н. Кузнецова О.Ю. (ИГМА, г. Иваново); д.х.н. Кирюхина Д.П., к.т.н. Кичигину Г.А. (ИПХФ РАН, г. Черноголовка); д.ф.-м.н. Никитина Л.Н. (ИНЭОС РАН, г. Москва); д.ф.-м.н. Харитонова А.П. (ФИЭПХФ РАН, г. Черноголовка); Терехова А.С. (ООО «Флуралит синтез», Москва);

д.т.н. Журко А.В. (НПО «Конверсипол», г. Иваново); Арсеньеву С.А. (ООО «Технолайн», г. Москва); Титова В.А. (ОАО «Щекинское химволокно», г. Щекино).

Исследования проводились при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук (программа ОХНМ РАН № 7 «Создание научных основ экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-технологических процессов. Отработка процессов с получением опытных партий веществ и материалов» за 2009-2011 гг.); Президиума Российской академии наук (проекты программы «Поддержка инноваций и разработок» за 2009 – 2011 гг.); Российского фонда фундаментальных исследований (гранты РФФИ № 08-03-12152-офи, № 11-03-12048-офи-м, 16-29-05334-офи-м).

Литература

1. Композиция для получения комплексных полипропиленовых нитей: пат. № 2394945 РФ, МПК D01F 6/06, D01F 1/10 / Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Морыганов А.П., Базаров Ю.М., Терехов А.С., Бузник В.М.; заявители ИХР РАН, ИГХТУ, ООО «Флуралит синтез» – № 2009122686/04; заявл. 16.06.2009; опубл. 20.07.2010 // <http://www.freepatent.ru/images/patents/68/2394945/patent-2394945.pdf>.
2. Способ получения комплексных полипропиленовых нитей: пат. № 2411312 РФ, МПК D01F6/06, D01F1/10 / Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Морыганов А.П., Базаров Ю.М., Терехов А.С., Бузник В.М.; заявители ИХР РАН, ИГХТУ, ООО «Флуралит синтез» – № 2009122685/05, заявл. 16.06.2009; опубл. 10.02.2011 // <http://www.freepatent.ru/images/patents/49/2411312/patent-2411312.pdf>.
3. Способ обработки фторопласта: пат. № 2326128 РФ, C08F8/50, C08F14/26, C08J11/10 / Гришин М.В., Терехов А.С., Гришин Н.М., заявители Гришин М.В., Терехов А.С., Гришин Н.М. – № 2007106418/04, заявл. 21.02.2007; опубл. 10.06.2008 // <http://www.freepatent.ru/images/patents/139/2326128/patent-2326128.pdf>.
4. Бузник, В.М. Особенности строения порошковой формы политетрафторэтилена марки «ФЛУРАЛИТ®» / В.М. Бузник, М.В. Гришин, Ю.Е. Вопилов, Л.Н. Игнатъева, А.С. Терехов, А.Б. Слободюк // Перспективные материалы. – 2010. – № 1. – С. 63–67.
5. Пророкова, Н.П. Модифицирование полипропиленовых волокнистых материалов ультрадисперсным политетрафторэтиленом / Н.П. Пророкова, С.Ю. Вавилова, В.М. Бузник, А.Е. Завадский // Высокомол. соединения. Сер.

- А. – 2013. – Т. 55, № 11. – С. 1333–1342.
6. Пророкова, Н.П. Перспективные направления модификации синтетических материалов иммобилизацией ультра- и наночастиц фторполимеров / Н.П. Пророкова, В.М. Бузник, Д.П. Кирюхин, Т.Ю. Кумеева, С.М. Вавилова // Дизайн. Материалы. Технология. – 2009. – № 4(11). – С. 95–99.
 7. Пророкова, Н.П. Новый подход к модифицированию полипропиленовых волокнистых материалов в процессе их получения / Н.П. Пророкова, С.Ю. Вавилова, В.Н. Бузник // Дизайн. Материалы. Технология. – 2013. – № 5(30). – С. 93–98.
 8. Пророкова, Н.П. Новые методы модифицирования синтетических волокнистых материалов / Н.П. Пророкова, В.Н. Бузник // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2015. – Т. 59. № 3. – С. 52–60.
 9. Пророкова, Н.П. Поверхностные свойства полипропиленовых волокнистых материалов, модифицированных ультрадисперсным политетрафторэтиленом / Н.П. Пророкова, С.Ю. Вавилова, Т.Ю. Кумеева, В.М. Бузник // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. №1. С. 104–110.
 10. Пророкова, Н.П. Получение нетканых полипропиленовых геотекстильных материалов с улучшенными качественными характеристиками / Н.П. Пророкова, С.Ю. Вавилова, С.А. Арсеньева, О.О. Белова // Текстильная промышленность. 2011. № 6–7. С. 44–46
 11. Пророкова Н.П., Кумеева С.Ю., Завадский А.Е., Никитин Л.Н. Модификация поверхности полиэтилентерефталатных тканей посредством нанесения гидрофобизирующего покрытия в среде сверхкритического диоксида углерода // Хим. волокна. 2009. № 1. С. 26–30.
 12. Пророкова Н.П., Бузник В.М., Кирюхин Д.П., Никитин Л.Н. Перспективные технологии гидро- и олеофобизации текстильных материалов // Химическая технология., 2010. Т. 11. № 4. С. 213–224.
 13. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Кирюхин Д.П., Никитин Л.Н., Бузник В.М. Придание полиэфирным тканям повышенной гидрофобности: формирование на поверхности волокон ультратонкого водоотталкивающего покрытия // Российский химич. журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2011. Т. LV. № 3. С. 14–23.
 14. Кумеева Т.Ю., Пророкова Н.П., Никитин Л.Н., Завадский А.Е. Придание полиэфирному волокнистому материалу сверхгидрофобных свойств на основе использования раствора низкомолекулярного политетрафторэтилена в сверхкритическом диоксиде углерода // Новое в полимерах и полимерных композициях. 2012. № 1. С. 134–146.
 15. Кумеева Т.Ю., Пророкова Н.П., Холодков И.В., Пророков В.Н., Буяновская А.Г., Кабаева Н.М., Гумилева Л.В., Барановская И.Г., Таказова Р.У. Исследование покрытия полиэфирных волокон политетрафторэтиленом в сверхкритическом диоксиде углерода // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85. Вып. 1. С. 151–156.
 16. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Никитин Л.Н., Бузник В.М. Придание сверхгидрофобных свойств полиэфирным тканям на основе использования растворов низкомолекулярной фракции ультрадисперсного политетрафторэтилена в сверхкритическом диоксиде углерода / В кн.: Растворы в химии и технологии модифицирования полимерных материалов: новое в теории и практике / Отв. ред. А.Ю. Цивадзе. Иваново: ОАО «Издательство «Иваново», 2014. – С. 401–457.
 17. 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 // Химич. волокна. – 2010. – № 2. – С. 25–30.
 18. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Кирюхин Д.П., Бузник В.М. Гидрофобизация полиэфирных текстильных материалов теломерными растворами тетрафторэтилена // Журн. прикл. химии. – 2013. – Т. 86, № 1. – С. 68–73.
 19. Кирюхин Д.П., Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Кичигина Г.А., Большаков А.И., Куш П.П., Бузник В.М. Радиационно-химический синтез теломеров тетрафторэтилена в хлористом бутиле и их использование для придания сверхгидрофобных свойств полиэфирной ткани // Перспективные материалы. – 2013. – № 7. – С. 73–79.
 20. 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, №4. – С. 428–435.
 21. Ультрадисперсный порошок политетрафторэтилена. В кн.: Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение / под ред. В.М. Бузника. Томск: Изд-во НТЛ, 2009. – 192 с.
 22. Бузник В.М., Курявый В.Г. Морфология и строение микронных наноразмерных порошков политетрафторэтилена, полученные газозольным методом // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LI, № 3. С. 131–139.
 23. Бузник В.М., Вopilov Ю.Е., Галлямов М.О., Никитин Л.Н., Пророкова Н.П., Хохлов А.Р. Возможности модифицирования фторполимерных материалов с помощью сверхкритического диоксида углерода. Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации. V Международная научно-практическая конференция. Суздаль. 2009. С. 9.
 24. Никитин Л.Н., Галлямов М.О., Саид-Галиев Э.Е., Хохлов А.Р., Бузник В.М. Сверхкритический диоксид углерода как активная среда для химических процессов с участием фторполимеров // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LI, № 3. С. 56–65.
 25. Вopilov Ю.Е., Никитин Л.Н., Хохлов А.Р., Бузник В.М. Сепарация низкомолекулярных фракций ультрадисперсного политетрафторэтилена сверхкритическим диоксидом углерода // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2009. №2. С. 4–15.
 26. Vopilov Yu.E., Nikitin L.N., Yurkov G.Yu., Kharitonova E.P., Khokhlov A.R., Bouzник V.M. Effect of Supercritical carbon dioxide on ultradispersed polytetrafluoroethylene // J. of Supercritical Fluids. 2012. V. 62. P. 204–210.
 27. Вopilov Ю.У., Никитин Л.Н., Бузник В.М., Заиков Г.Е., Харитонов Е.П., Хохлов А.Р., Бузник В.М. Свойства фракций ультрадисперсного политетрафторэтилена, растворимых в сверхкритическом диоксиде углерода // Высокомолек. соединения. Серия А. 2012. Т. 54. № 6. С. 842–850.
 28. Фтортеломеры алкилкетонров, способы их получения (варианты) и способ получения функциональных покрытий на их основе: пат. 2381237 РФ, МПК C08F 114/26, C08F 2/38, C08F 2/54 / Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М.; заявитель ИПХФ РАН – № 2008109707/04 от 17.03.2008, опубл. 10.02.2010 // <http://www.freepatent.ru/patents/2381237>
 29. Большаков А.И., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П. Радиационный синтез теломеров при постоянной концентрации тетрафторэтилена в ацетоне // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. №6. С. 512–515.
 30. Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Куш П.П., Большаков А.И. Радиационная теломеризация тетрафторэтилена в растворе хлористого бутила // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. №1. С. 40–45.
 31. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Бузник В.М. Теломеры тетрафторэтилена: радиационно-химический синтез, свойства и перспективы использования // Высокомолек. соед. А. 2013. Т. 55. № 11. С. 1321–1332.
 32. Синтетические нити с высокой хемостойкостью и низким коэффициентом трения: пат. 2522337 РФ, МПК D01F 8/04, D01F 11/04, D01F 6/06, D01F 6/60, D01F 6/62, D06M 15/256 / Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Кумеева Т.Ю., Морыганов А.П., Бузник В.М.; заявитель ИХР РАН – № 2012153927/05 от 14.12.2012, опубл. 10.07.2014 // <http://www.freepatent.ru/patents/2522337>
 33. Способ получения синтетических нитей: пат. 2522338 РФ, МПК D01F 11/04, D06M 15/256, D01F 6/00, D01F 6/06, D01F 6/60, D01F 6/62 / Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Кумеева Т.Ю., Морыганов А.П., Бузник В.М.; заявитель ИХР РАН – № 2012153928/05 от 14.12.2012, опубл. 10.07.2014 // <http://www.freepatent.ru/patents/2522338/>
 34. Prorokova N.P., Vavilova S.Y., Buznik V.M. Giving of extremely high chemical resistance to polypropylene filaments by means of surface modification by polytetrafluoroethylene //

- J. Fluor. Chem. 2017 (In print)
35. Kharitonov A.P. Direct fluorination of polymers—from fundamental research to industrial applications // *Progress in Organic Coatings*. 2008. 61. P. 192–204.
 36. Kharitonov A.P. Chapter 2: Direct fluorination of polymers—from fundamental research to industrial applications. In: *Fluorine Chemistry Research Advances* / Ed. Ira V. Gardiner – Nova Science Publishers, Inc. 2007. P. 35–103.
 37. Назаров, В.Г. Поверхностная модификация полимеров: монография / В.Г. Назаров. – М.: МГУП. 2008. – 474 с.
 38. Способ поверхностного модифицирования полипропиленового материала: пат. № 2488600 РФ, МПК C08F 8/22, C08J 7/12 / Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Вавилова С.Ю., Истраткин В.А., Харитонов А.П., Бузник В.М.; заявитель ИХР РАН – № 2012124191; заявл. 09.06.2012 г.; опубл. 27.07.2013 // <http://www.freepatent.ru/patents/2488600>.
 39. Способ поверхностного модифицирования полипропиленового материала: пат. № 2488601 РФ, МПК C08F 8/22, C08J 7/12 / Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Вавилова С.Ю., Истраткин В.А., Харитонов А.П., Бузник В.М.; заявитель ИХР РАН – № 2012124193; заявл. 09.06.2012 г.; опубл. 27.07.2013 // <http://www.freepatent.ru/patents/2488601>.
 40. Schonhorn H., Gallaghern R.K., Luongo J.P., Padden F.J. Fluorinations of polyethylene Single Crystals // *Macromolecules*. 1970. № 3. P. 800–801.
 41. Clark D.T., Feast W.J., Musgrave W.K.R., Ritchie I.J. Applications of ESCA to polymer chemistry. Part VI. Surface fluorination of polyethylene. Application of ESCA to the examination of structure as a function of depth // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1975. V. 13. P. 857–890.
 42. Prorokova N.P., Istratkin V.A., Kumeeva T.Yu., Vavilova S.Yu., Kharitonov A.P., Bouzник V.M. Improvement of polypropylene nonwoven fabric antibacterial properties by the direct fluorination // *RSC Advances*. 2015. V. 5, Is. 55. P. 44545–44549.
 43. Пророкова Н.П., Истраткин В.А., Харитонов А.П. Технология прямого газового фторирования полипропиленового нетканого материала. Обоснование выбора оптимальных режимов процесса // *Дизайн. Материалы. Технология*. 2015. № 5 (40). С. 28–34.
 44. ASTM E2149 – 10. Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Immobilized Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions. – USA. – 2001.
 45. Разуваев А.В. Заключительная отделка текстильных материалов биоцидными препаратами // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*. – 2010. – Т. 53. – № 8. С. 3–7.

N.P. Prorokova, V.M. Bouzник

Modification of synthetic fiber materials with using fluoro-polymers

Optimal method for synthesis is developed; new symmetric bis-azomethines and its methacrylic derivatives are obtained. The process of therm The review is devoted to the methods of bulk and surface modification of synthetic fibrous materials with using fluoropolymers, created using the results of research conducted by the consortium "Fluoropolymer materials and nanotechnologies". The effectiveness of the use of fluoropolymers to impart of the synthetic fibers and materials based on them improved performance characteristics and new properties that were not previously inherent in them (increased strength, hydrophobicity, biocidal, etc.) is shown.

Keywords: fluoropolymers, synthetic fibers, bulk modification, surface modification, strength, hydrophobicity, biocidal properties.

Поступила в редакцию 20.04.2017.

© Н. П. Пророкова, В.М. Бузник, 2017