

**МИНСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

*На правах рукописи*

**УДК 66.091,677.494.745.32**

**ХАЛИЛЛАЕВ МУРОД МУХАММАДШАРИФОВИЧ**

**Улучшение бактерицидных свойств  
полиакрилонитрильного волокна путем  
модификации**

**5A320402 – Химическая технология органических веществ  
(Технология химических волокон)**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание академической степени магистра**

**Научный руководитель,  
к.т.н. доц Д.А.Эргашева**

**Ташкент-2014**

## СОДЕРЖАНИЕ

	<b>Введение.....</b>	<b>3</b>
<b>Глава I.</b>	<b>Исследование способа модификации и свойств полиакрилонитрильных волокон.....</b>	<b>9</b>
<b>1.</b>	Модификации полиакрилонитрильных волокон.....	9
<b>2.</b>	Характеристика бактерицидных веществ.....	21
<b>Глава II.</b>	<b>Характеристика исходных веществ методы получения и исследования продуктов.....</b>	<b>26</b>
<b>1.</b>	Характеристика исходных реагентов и их продуктов.....	26
<b>2.</b>	Методы исследования исходных реагентов и продуктов...	35
<b>Глава III.</b>	<b>Улучшение бактерицидных свойств полиакрилонитрильного волокна путем модификации</b>	<b>44</b>
<b>1.</b>	Выбор бактерицидных агентов и параметров модификации ПАН волокна .....	<b>44</b>
<b>2.</b>	Разработка технологии модификации свежесформованного полиакрилонитрильного волокна.....	<b>48</b>
	<b>Выводы.....</b>	<b>50</b>
	<b>Список использованной литературы.....</b>	<b>51</b>
	<b>Приложение.....</b>	<b>58</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Основные задачи и приоритеты продвижения экономики на 2014 год диктуются в первую очередь программными целями долгосрочного развития страны, продолжения принятой стратегии, обеспечивающей стабильно высокие темпы роста экономики, мобилизации для этого имеющихся резервов и возможностей.

Формировании в стране полноценной конкурентной среды, которая, как известно, является ключевым фактором технического и технологического обновления и модернизации производства выхода на мировые рынки.

Без всякого преувеличения можно сказать, что 2014 год станет годом ввода в строй важнейших высокотехнологичных и современных объектов и мощностей в промышленности, роста и совершенствования инвестиционного процесса.

В текущем году намечено ввести в действие более 150 крупных производственных объектов общей стоимостью строительства 4,4 миллиарда долларов.

Предусматривается завершение таких проектов, как “Расширение производственных мощностей Дехканабадского завода калийных удобрений с 200 тысяч тонн до 600 тысяч тонн”, Организация производства легковых автомобилей модели “Дамас” в Хорезмской области”, “Завершение строительства III нитки газопровода Узбекистан – Китай”, “Дообустройство месторождений Шуртан и Алан со строительством дожимной компрессорной станции”, и других [1].

Можно полной уверенностью заявить сегодня, что достигнутые нами за последние годы достижения в этой области - это прежде всего результат начатой в свое время в стране глубоко продуманной, рассчитанной на длительную перспективу работы по кардинальному изменению структуры и диверсификации экономики, формированию в короткие сроки абсолютно для нас новых, играющих роль локомотивов отраслей, осуществление

программы модернизации, технического и технологического обновления производства, строительства современной рыночной инфраструктуры.

Поиск больших и малых проектов по техническому и технологическому обновлению производства для обеспечения конкурентоспособности продукции, а также средств и источников для этого должен стать в первую очередь важнейшим делом и обязанностью руководителя и инженерно-технического основного органического синтеза определяет прогресс химической промышленности каждого предприятия.

**Актуальность.** В настоящее время достаточно широкое применение находят полиакрилонитрильные волокна. Разнообразный ассортимент волокон используется как в текстильной промышленности, так и в производстве изделий технического назначения (шума- и теплоизолирующих). Полиакрильного волокна используются также для получения одного из лучших видов армирующих материалов - углеродных волокон.

Огнезащита полиакрилонитрильного сополимера достаточно сложна, вследствие высоких энергий межмолекулярного взаимодействия и степени ориентации, небольшого количества реакционноспособных групп, гидрофобности. В связи с этим, количество работ по приданию огнезащитных свойств полиакрилонитрильного волокнам не велико и количество эффективных замедлителей горения не значительно. Поэтому выбор новых эффективных замедлителей горения и огне замедляющих систем является актуальной проблемой.

Мировая тенденция развития сырьевой базы текстильной промышленности свидетельствует о том, что дальнейшее её расширение будет основываться на увеличении доли химических волокон, особенно синтетических. Промышленность химических волокон по ассортименту, физико-механическим и другим показателям волокон способен удовлетворить потребность всех отраслей промышленности и сельского хозяйства. В этой связи нет острой нужды для синтеза новых

волокнообразующих полимеров и разработки новых технологии получения волокон на их основе. Задача сегодняшнего дня заключается в расширении областей применения существующих полимеров, в частности волокон путем улучшения их свойств и расширения ассортимента изделий из них [2].

Республика Узбекистан имеет уникальную возможность расширить области применения полиакрилонитрильного волокна нитрон, получаемого из сополимера акрилонитрила, метилакрилата и итаконовой кислоты. В связи с ростом спроса на полиакрилонитрильное волокно рассматривается вопрос увеличения его выпуска. Улучшение и придания новых свойств этому волокну даст возможность использовать его для получения спецодежды и широкого ассортимента технических тканей.

Синтетические волокна используются для производства тканей и изделий бытового и технического назначения. Волокна в чистом виде и в смеси используется для выработки тканей, нетканых материалов, при производстве ковровых изделий, тарных и мебельных тканей, тканей защитной одежды, гардинно-тюлевых изделий.

По многим свойствам синтетические волокна существенно превосходят природные, что делает их незаменимыми в отдельных отраслях экономики.

Химические волокна и нити в настоящее время являются основным исходным материалов для производства текстиля, волокнистых композитов, резинотекстильных изделий, а также специальных бумаги других волокнистых материалов. Наряду с многочисленными достоинствами синтетические волокна обладают повышенной пожарной опасностью. Текстильные материалы, в основе которых лежат синтетические волокна, легко воспламеняемый быстро распространяют пламя по поверхности и реально могут быть и являются источниками возгорания. Текстильные материалы на основе синтетических волокон при пожаре, как правило, опасны на ранней стадии его развития,

могут провоцировать распространение огня по зданию, блокирование путей эвакуации и оказывать решающее влияние на размер материального ущерба. Они легковоспламеняемых при горении выделяют высокотоксичные газообразные продукты и в большинстве своем обладают высокой дымообразующей способностью [3-7].

Принципиально повысить огнезащитные свойства текстильных материалов можно двумя основными путями: созданием их из негорючих или термостойких волокон и использованием специальных огнезащитных составов, снижающих их пожарную опасность. Содержания азота, галогенов, фосфора, бора, кремния в молекулах органических веществ существенно снижает их горючесть. Осуществление привитой сополимеризации элементсодержащих мономеров на поверхности текстильных материалов на основе природных и синтетических полимеров приводит к повышению огнестойкости. Наибольший положительный эффект достигается при химическом закреплении огнезащитных составов с текстильным материалом.

Разработка кинетических, термодинамических закономерностей полимеризации мономеров с термостойкими и антипиреновыми свойствами на поверхности волокнистого материала или обработка композиционным составом с учетом специфических свойств последнего является актуальной научной проблемой.

#### **Цель исследования:**

Улучшение бактерицидных свойств полиакрилонитрильного волокна путем модификации обработки .

**Задачи исследования.** Для достижения намеченных целей были поставлены следующие задачи:

- выбор бактерицидных систем и параметров модификации готового и свежесформованного полиакрилонитрильного волокон.
- исследование влияния на кинетику сорбции полиакрилонитрильного волокна концентрации бактерицидных систем,

температуры ванны и определение эффективности взаимодействия волокон с бактерицида.

- изучение влияния бактерицидных систем на структуру и свойства, показатели пиролиза и горения полиакрилонитрильных волокон.

**Научная новизна работы.** В работе определены параметры модификации готовых и свежесформованных полиакрилонитрильных волокон. Изучены механизмы взаимодействия бактерицидного вещества с полиакрилонитрильным волокном. Приведены исследования по оценке влияния состава модифицирующих ванн, соотношения компонентов, параметров модификации на структуру, деформационно-прочностные свойства, механизмы поражения бактерий и показатели меди пальмитата карбамид и меди пальмитата нитрокарбамид комплекс готового и свежесформованного полиакрилонитрильного волокна.

**Объект и предмет исследования.** Полиакрилонитрильное волокно, хлор, иодсодержащие и координатсионных вещества бактерицидные системы, модификация полиакрилонитрильного волокна.

**Методы исследования.** Физико-механические и физико-химические методы исследования, в частности элементный анализ, бактеростойкость, микроскопия, ИК – спектроскопия.

**Практическая значимость работы.** Разработаны параметры модификации полиакрилонитрильных волокон текстильного и технического назначения, обеспечивающие придание бактерицидных свойств для использования в медицине.

**Апробация работы.** Диссертация состоит из введения, объектов и методов исследования, обсуждения эксперимента, выводов, списка цитируемой литературы и приложения, в которой прилагается оттиск опубликованных работ по теме диссертации.

**Публикации.** Материалы диссертации доложены и представлены на научно - технической конференции магистрантов «Умидли кимёгарлар»-2014 (Ташкент, ТКТИ, 2014).

**Структура и объём диссертации:** Работа состоит из введения, трёх глав, заключения, выводов, списка использованной литературы включающего наименование отечественных и зарубежных источников. Магистерская диссертация изложена на 58 страницах компьютерного текста, содержит 9 таблицы 2 рисунков. ИЧАСТЬ

В первой главе обобщены опубликованные работы по синтезу и исследованию полиакрилонитрильных волокон также по производству бактерицидов и модификации полиакрилонитрильных волокон.

В второй главе представлены характеристики исходных реагентов, методики получения хлор, иод и координатсионных веществ содержащих бактерицидов, а также методики проведения физико-химических исследований.

В третьей главе изложены результаты и обсуждения исследований модифицированных волокон и её физико-химические свойства.

## **Глава I. Исследование способа модификации и свойств полиакрилонитрильных волокон (литературный обзор)**

### **1. Модификации полиакрилонитрильных волокон**

Акриловые волокна, нитрон, акрилан, аиилана, вольприла, воннел, долан, дралон, зефран, кашмилон, куртель, орлон, торей лон, экслан и др, синтетич волокна, получаемые из полиакрилонитрила и сополимеров, содержащих более 85% по массе акрилонитрила. Иногда к П. в. относят и *модакрило-вые волокна*. П. в. текстильного назначения производят, как правило, из тройных сополимеров: акрилонитрил, сомономер (6-12%), повышающий р-римость сополимера, эластичность и усадочность волокна (метилакрилат, метилметакрилат, винилацетат и др.), и сомономер (1-3%), придающий волокну сродство к определенной группе красителей (напр., аллилсульфонат и итаконовая к-та-к катионным красителям, винилпиридин - к кислотным). П. в. техн. назначения производят в осн. из двойных сополимеров (содержание акрилонитрила > 90%) или гомополимера.

Выпускают гл. обр. штапельные (резаные) П. в. или жгут. Нити составляют менее 1% от произ-ва всех [8].

Специфич. особенность свежесформованных П. в., полученных по мокрому способу, - большая пористость (50-60% объема) и развитая внутр. пов-сть гель-волокон. Это создает возможность быстрого (в течение секунд) и равномерного крашения (т. наз. крашения в геле см. *Крашение волокон*), отбеливания, введения внутрь волокна раз. модификаторов или др. добавок, напр. солей металлов для повышения электропроводности. В результате послед. сушки и удаления влаги поры закрываются (смыкаются

стенки) и таким образом происходит фиксация введенного красителя, отбеливателя или др. модификаторов. Красители, матирующие агенты и отбеливатели можно также вводить и в прядильный р-р (крашение в массе) как при мокром, так и при сухом формовании. Обычно этот способ крашения используют для получения наиб. темных окрасок. Для крашения П. в., формуемых по мокрому способу, в темные тона все большее применение находят комбинир. крашение, при этом сочетается крашение в массе сравнительно дешевым пигментом (напр., техн. углеродом) для создания фона и окончат. крашение в гелеобразном состоянии со значительно меньшим расходом красителя. Наиб. широко для крашения П. в. и изделий из них используют катионные красители [8, 9].

Технико-экономич. показатели произ-ва лучше при выработке штапельных П. в. по мокрому способу формования. По этой причине и поскольку П. в. выпускают гл. обр. в виде жгутов и резаных волокон, доля П. в., получаемых по сухому способу формования, составляет менее 20%. Кроме того, достоинства мокрого способа - возможность крашения и модификации волокон в геле [9].

Перед химической модификацией исходное волокно "Нитрон" активировали 1н водным раствором едкого натра при температуре 90<sup>0</sup>С в течение 3 минут.

Химическая модификация нитрона гидроксиламином в присутствии гидразина. Модификацию проводили в 5% водном растворе диметилформамида для того, чтобы осуществить частичное набухание волокна, позволяющего более равномерное протекание реакции в массе полимера. В круглодонную колбу емкостью 150 мл помещали взвешенное количество (1,0 г) волокна, добавляли водный раствор ДМФ (2мл), 5% солянокислого гидроксиламина (1,6г) и 0,7% гидразингидрохлорид (0,2г). Реакцию проводили в течение 60 минут при температуре 90<sup>0</sup>С, рН реакционной среды был 8, при модуле ванны 30. Затем модифицированное волокно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и

сушили на воздухе до постоянного веса и определяли СОЕ известными методами.

Модифицирование ПАН волокна осуществляли из водных растворов, содержащих от 10 до 40% (масс.) замедлитель горения.

Введение компонентов в раствор осуществляли в следующей последовательности: метазин, диамидометилфосфат, пирофакс, фосфорная кислота. При этом установлено, что гидролиз ПФ протекает с образованием метаноламина, фосфиновой и пропионовой кислот[10].

Представлена разработка нового состава авиважной ванны для ПАН прекурсора, содержащей, помимо выбранного замедлитель горения, новые аппреты, улучшающие перерабатываемость ПАНВ, модифицированных АРР-3, в ленту, используемую для производства УВ. В качестве аппрета для исследования был применен производимый в Германии DuronOS 3151, а также силаны АГМ-9 и А-187. Физико-механические показатели модифицированных в лабораторных условиях волокон соответствуют нормам ТУ, поэтому на ООО «Композит СНВ» были наработаны опытные партии волокон и исследованы их свойства (табл. 1), которые также соответствуют нормам ТУ[11].

Физико-механические свойства  
модифицированных в промышленных условиях ПАН волокна

таблица - 1

Наименование показателей	Норм а ТУ	№ партии				
		32	34	35	36	37
Отклонение линейной плотности жгутика от номинальной, %	±6,0	-	-0,3	-0,3	-	-0,3
		0,6			0,8	
Отклонение линейной плотности волокна от номинальной	±6,0	+0,	+2,5	+1,	+0,	-0,8
		8		7	8	
Удельная разрывная нагрузка	н/м	578	553	545	520	533

элементарного волокна, мН/текс	450					
Коэффициент вариации по разрывной нагрузке, %	н/б 17	15	14	11	15	13
Удлинение при разрыве, %	18±3	18	18	17	17	17
Влажность, %	н/б 2		1,1	1,1	1,0	1,1
Коэффициент вариации по диаметру, %	н/б 9	8	8	9	9	8

Примечание: партия 32 – стандартная; партия 34 – 2 % водный раствор Дурона OS 3151; партия 35 - водный раствор, содержащий 1 % препарата Дурон OS 3151 и 1 % APP-3; партия 36 – водный раствор, содержащий 1 % препарата Дурон OS 3151 и 1 % А-187; партия 37 - водный раствор, содержащий 1 % препарата Дурон OS 3151 и 1 % АГМ-9.

Анализ этих волокон методами ТГА, ДСК показал незначительное влияние аппретов на поведение ПАН волокон при окислении.

Окисление ПАНВ промышленной партии проводили в производственных условиях на ООО «Аргон» (г. Балаково) по стандартному технологическому режиму получения углеродной нити марки УКН-М/ЗК на установке ТВМ-1. По стадии окисления замечаний не было. По плотности окисленные ПАНВ соответствуют требованиям ТУ.

Высокотемпературную обработку (карбонизацию) окисленного полуфабриката проводили по стандартному технологическому режиму на ООО «Аргон» (г. Балаково). Замечаний по внешнему виду волокон нет.

При размотке углеродных нитей партий 34, 35, 36 замечаний нет, нити хорошо сматывались, без обрывов. На партии 37 наблюдались периодические обрывы нитей, жгутики ворсистые. Физико-механические свойства углеродных нитей представлены в табл. 2.

Физико-механические свойства углеродных нитей

Таблица - 2

Наименование показателей	Норм а ТУ	№ партии				
		32	34	35	36	37
Линейная плотность, текс	175- 205	195	194	180	195	196
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,71- 1,79	1,75- 1,76	1,76	1,75	1,76	1,76
Удельная разрывная нагрузка при разрыве петель, сН/текс, не менее	10	11	12	19	8	17
Модуль упругости нити, ГПа	205- 245	226	221	218	221	227
Разрушающее напряжение при растяжении углепластика, ГПа, не менее	1,65	1,92	1,90	1,75	1,97	2,17
Разрушающее напряжение при сжатии углепластика, ГПа, не менее	1,2	1,5	1,6	1,4	1,5	1,5
Разрушающее напряжение при растяжении нити в микропластике, ГПа, не менее	3,2	3,2	2,8	3,4	2,7	2,7
Разрушающее напряжение при растяжении элементарной нити, ГПа, не менее	3,5	3,5	3,3	3,7	3,3	3,5

Из анализа результатов видно, что лучшие свойства характерны для волокон партии № 35, модифицированной из ванны, содержащей 1 % препарата Дурон OS 3151 и 1 % APP-3, которая рекомендована к использованию и в настоящее время на ООО «Композит СНВ» нарабатывается промышленная партия на ООО «Аргон»[12].

Химическое модифицирование волокон образующих полимеров и или волокон. Введение в полимер новых активных групп путем сополимеризации, а также последующей химической обработки волокон или текстиля позволяет улучшить потребительские свойства текстильных материалов и изделий: повысить окрашиваемость, гидрофильность, сорбционные свойства, снизить сминаемость и загрязняемость, а также придать антистатичность, огнезащитность, бактерицидность и другие новые функциональные характеристики. Следует отметить, что большинство выпускаемых в настоящее время химических волокон и нитей (особенно полиэфирные, полиакрилонитрильные) являются сополимерными.

Химическая модификация свежесформованных и готовых волокон.

Химические обработки свежесформованных и готовых многотоннажных видов волокон текстильного и технического назначения применяются относительно редко, так как при этом существенно усложняется технология их производства, как правило, требуется установка дополнительного оборудования, возникает необходимость в процессах промывки и рециклинга рабочих растворов, образуются нежелательные выбросы — сточные воды, что в условиях многотоннажных производств приводит к сложным технологическим и экологическим проблемам. Необходимо заметить, что методы химического модифицирования (полимераналогичных превращений, прививочной полимеризации) для полноты протекания реакций требуют значительного времени, что также затрудняет их включение в технологический процесс. Поэтому проведение химической модификации часто предпочтительнее на стадии отделки

текстильных полотен, что будет рассмотрено ниже. Однако химическая модификация свежесформованных или готовых волокон иногда применяется при придании им специальных функциональных свойств. Таким путем производятся только малотоннажные виды волокон [13].

- Обработка свежесформованных волокон до их сушки солями тяжелых металлов (окклюдование) с последующим их восстановлением до металла или превращением в нерастворимые соединения позволяет получать волокна с наполнением мелкодисперсными частицами металлов или их нерастворимых устойчивых соединений. Такие волокна обладают электропроводностью и бактерицидными свойствами.

- Путем полимераналогичных превращений нитрильных групп полиакрилонитрильных волокон (обычно в виде нетканых материалов) производятся ионообменные волокна (катиониты, аниониты и амфотерные иониты). Катионообменные свойства придаются путем омыления нитрильных групп до карбоксильных, анионообменные — путем присоединения N-метилпиридиновых групп. Для облегчения технологии эти обработки часто ведутся на нетканых материалах типа вязально-прошивных или иглопробивных. Присоединением к ионообменным волокнам веществ, обладающих биологической активностью, получают некоторые виды волокон медицинского назначения. Одним из вариантов метода является присоединение к ионообменным группам ионов металлов или ионогенных лекарственных препаратов.

- Методы прививочной полимеризации также применяются достаточно редко. Хотя они рекомендованы для получения ионообменных и медицинских волокон с определенной биологической активностью. Процессы прививочной полимеризации были также опробованы для придания улучшенных свойств вискозным волокнам. Однако некоторое улучшение свойств не оправдало появление вышеуказанных трудностей этого метода модификации.

Химическая модификация на стадии отделки текстильных материалов (полотен) [14].

Впитывают пот, убивают бактерии, останавливают зуд. Для трусиков используется бактерицидная ткань из Англии, она способствует впитыванию потовых выделений, предотвращает проникновение микробов. Эффективная профилактика различных гинекологических инфекций.

Важной составной частью промышленности химических волокон является производство волокон на основе сополимеров акрилонитрила (АН) (ПАН волокон). В последнее время общемировой тенденцией в области производства ПАН волокон является увеличение доли волокон со специальными свойствами (до 25-35%) [15]. В связи с этим расширение ассортимента выпускаемых в Республике Беларусь волокон данного типа представляется весьма важной задачей, связанной с решением целого ряда социально-хозяйственных проблем (экологических, санитарно-гигиенических и др.). Существенный интерес представляет разработка методов получения биологически активных, в том числе и бактерицидных, волокон.

Известно, что свежесформованные ПАН волокна представляют собой сравнительно рыхло упакованные, одноосно-ориентированные структуры, характеризующиеся развитой внутренней поверхностью. Особенности надмолекулярной организации таких гельволокон обуславливают доступность полимерного субстрата действию различных реагентов.

Высокая активность вновь образованных в результате фазового распада при нитеобразовании внутренних поверхностей гельволокон предопределяет возможность реализации эффективного метода придания химическим волокнам специфических свойств - инклюдационной модификации [16]. Целесообразность технической реализации подобных процессов очевидна, поскольку введение различных неорганических и органических веществ позволяет существенно разнообразить ассортимент

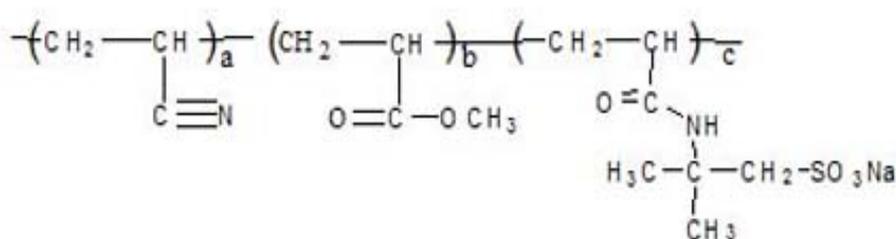
выпускаемой продукции и способствует удовлетворению потребности в волокнах специального назначения.

В данной работа - изучает основных закономерностей взаимодействия ПАН гель-волокна и антибактериального препарата

*катамин АБ*, относящегося к катионным поверхностно-активным веществам и представляющего собой четвертичную аммониевую соль (ЧАС) - алкилбензилдиметиламмоний хлорид [17]. Катамин АБ активен в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий. Выбор данного препарата обусловлен его экологичностью, отсутствием мутагенного, канцерогенного и эмбриотоксического эффектов [18].

Объектом исследований служили производственные образцы ПАН волокна на основе поли[АН (90,4)-со-метилакрилат (МА) (8,2)-со-2-акриламид-2-метилпропанульфокислоты (АМПС) (1,4)], сформованного по «водно-роданидному» способу (нитрон С) в условиях завода

**Полимир**ОАО *Нафтан*(г. Новополоцк), отобранные с технологического потока до авиважной обработки и не подвергавшиеся тепловым обработкам. Линейная плотность волокна составляла 0,33 текс. Первичная структура полимерного субстрата волокна представлена в виде статистического сополимера следующего состава (1):



В результате проведенных исследований установлено, что статическая обменная емкость (СОЕ) этого волокна составляет 0,08 ммоль/г, а его удельная внутренняя поверхность,  $S_{\text{уд}}$ , достаточно велика и достигает 12,6 м<sup>2</sup>/г (по азоту) [19].

Была изучена биологическая активность окрашенных анионными красителями модифицированных ПАН волокон, содержащих 1,95 % (масс.) катамина АБ. Установлено, что антимикробная активность такого волокна снижается на 10...15 % по отношению к *Staphylococcus aureus* и на 50 - 60 % - к *Escherichia coli*, что, по-видимому, обусловлено образованием стабильных аддуктов «полимер - модификатор - краситель».

Для оптимального выбора условий текстильной переработки и последующей эксплуатации модифицированных волокнистых материалов была проведена оценка их физико-механических свойств в соответствии с ГОСТ 10213.1-2002, 10213.2-2002.

Изменение условий сорбции (повышение концентрации антимикробного препарата в растворе, увеличение температуры и продолжительности обработки) приводят к небольшому снижению удельной разрывной нагрузки и возрастанию удлинения при разрыве. Сохранение физико-механических свойств модифицированного ПАН волокна обусловлено, по-видимому, тем, что данный процесс не приводит к значимому изменению его первичной и надмолекулярной структуры.

На основании полученных экспериментальных данных разработана технология получения бактерицидного ПАН волокна марки *нитрон С* применительно к производству *Нитрон I* завода

**Полимир** ОАО **Нафтан**. На промышленном потоке F прядильно-отделочного цеха указанного производства изготовлена опытная партия антимикробного волокна и передана на РУПП **Гроднотекстиль** для дальнейшей текстильной переработки. Комплекс физико-механических характеристик этой партии волокна соответствовал требованиям *ТУ РБ 300041455.027-2002 «Волокно и жгут полиакрилонитрильные, нитрон С»*. Опытная партия бактерицидного волокна была переработана в одеяла ассортимента арт. 07С3. Технологическая схема получения одеял включала следующие стадии:

- наработка суровой пряжи состава: шерсть полугрубая - 25 %(масс.), шерсть полутонкая - 45 %(масс.), модифицированный нитрон С - 30 %( масс.)
- получение суровой ткани
- получение готового изделия.

Таким образом, полученные данные позволяют заключить, что модификация ПАН гель-волокна катамином АБ обуславливает проявление им эффекта антимикробной активности. Разработанная технология получения бактерицидного волокна *нитрон* Си её проверка в производственных условиях доказывают возможность реализации подобных процессов на действующих прядильно-отделочных агрегатах [15, 19].

Одним из критериев, определяющих возможность применения полимеров во многих отраслях промышленности, является их горючесть. Проблема снижения их пожарной опасности является одной из важнейших научных и практических задач. Это подтверждается принятием в Российской Федерации закона «О пожарной безопасности». Поэтому проблемы снижения горючести текстильных материалов остаются в центре внимания исследований. Об этом свидетельствуют прогнозы на увеличение производства огнезащитных текстильных материалов.

В современных методах снижения горючести ПАН волокна уделяется большое внимание поверхностной обработке тканей и волокон замедлителями горения (замедлитель горения) или огнезамедлительными системами (ОГЗС).

Следует отметить, что эффективных для снижения горючести ПАН волокон замедлитель горения не много, поэтому в данной исследовательской работе рассматривалась модификация ПАН волокон с использованием синергетических систем, состоящих из пирофакса (ПФ), диамидометилфосфата (Т<sub>2</sub>). Для фиксации замедлитель горения в

структуре волокна и сохранности огнезащитного эффекта применялись различные соединения: мочевины (МО), полисахариды (ПСХД).

Процесс модифицирования осуществлялся по ранее выбранному режиму [20] и включал следующие стадии: пропитка готового волокна растворами замедлителя горения при различном соотношении компонентов при температуре 20°C в течении 60 сек, модуле ванны 5; сушка до постоянной массы при температуре 25+5°C; термообработка при температуре 150C в течении 10 мин. - для проявления взаимодействия замедлителя горения с волокном; промывка при 40C для удаления непрореагировавшего препарата; сушка.

Расчет коэффициента эффективности сорбционного взаимодействия волокна с замедлителями горения, характеризующего сохранение замедлителя горения на волокне после стирки показал, что наибольшее повышение эффективности сорбционного взаимодействия достигается введением в модифицирующую ванну МО, табл. 1, которая может образовывать соединения включения как с органическими, так и с неорганическими веществами.

В связи с тем, что ПАН волокно при повышенных температурах переходит в растеклованное состояние при исследованиях выявили влияние этих условий на эффективность взаимодействия замедлителя горения с волокном.

Таблица – 3. Влияние состава модифицирующей ванны на эффективность взаимодействия замедлителя горения с ПАН волокном

Содержание модифицирующей ванны, % масс.	Коэффициент эффективности сорбционного взаимодействия замедлителя горения с волокном, %
20T_2+ПСХД	76
20 (T_2+ПФ)+ПСХД	87

30 (Т_2+ПФ)+ПСХД	88
30 (Т_2+ПФ)+МО	97

При модификации исследуемыми замедлитель горения и ОГЗС установлена, большая эффективность при обработке волокна ванной, содержащей смесь замедлитель горения (Т\_2+ПФ)+ПСХД и этот эффект сохраняется при всех способах модификации. Вместе с тем, следует отметить, что предварительная термическая обработка немодифицированного ПАН волокна при температуре 100°C, а также пропитка его ванной с температурой 85°C незначительно изменяют эффективность сорбционного взаимодействия замедлитель горения с ПАН волокном [21].

Известно что для снижения горючести ПАН волокон необходимо предотвратить деполимеризацию, приводящую к образованию горючих летучих соединений, таких как нитрилы, цианистый водород, аммиак, и создать условия для реакции циклизации, способствующей коксообразованию. В связи с этим, методом термогравиметрического анализа (ТГА) исследовали закономерности процесса пиролиза модифицированных волокон [22].

## 2. Характеристика бактерицидных веществ

**Бактерицидные вещества** (от бактерии и лат. caedo - убиваю), вещества, способные убивать бактерии и другие микроорганизмы. В последнем случае говорят о фунгицидных веществах, действующих на грибы, амёбоцидных веществах, убивающих амёб, и т. д. К бактерицидным веществам относятся различные по химической природе соединения: фенол, сулема, спирт, формалин, перекись водорода, антибиотики, из газов — сернистый газ, окись этилена, бромистый метил и др. Образующиеся в крови животных и человека иммунные антитела также обладают бактерицидным действием. Вегетативные клетки бактерий бактерицидные вещества убивают быстро; труднее добиться гибели бактериальных спор. Механизм действия бактерицидных веществ на бактерии различен: одни бактерицидные вещества денатурируют белок микробной клетки, другие поражают определенные ферментные системы и т. п. Т. к. не все микроорганизмы популяции одинаково чувствительны к бактерицидным веществам, при действии субмаксимальных концентраций остаётся некоторое количество переживающих микробов (явление частичной, или парциальной, бактерицидности), что может привести к появлению рас, устойчивых к определенным бактерицидным веществам. Поэтому при лечении бактерицидными веществами их следует применять в достаточно высоких дозах. В присутствии белков (гной, сыворотка, молоко и др.) активность бактерицидных веществ снижается. Бактерицидные вещества

применяют для стерилизации, т. е. как дезинфицирующие средства или антисептические средства, а также для химиотерапии.[23]

Было проведено изучение термодинамических аспектов сорбции бактерицидного препарата катамин АБ (алкилдиметилбензиламмония хлорид) гель-волокном на основе полиакрилонитрил (АН) (90,4)-со-метилакрилат (МА) (8,2)-со-2-акриламид-2-метилпропансульфоукислоты (АМПС) (1,4)] (ПАН) из водных растворов в диапазоне концентраций 1,0 – 4,0 % (масс.) при 60 – 80 °С. В этом температурном интервале равновесие в исследуемых системах достигается через 1,5 час. В табл. 1 приведены величины равновесно сорбированного катамина АБ ПАН гель-волокном.

Таблица 1. – Количество равновесно сорбированного катамина АБ ПАН гель-волокном,  $S_v \cdot 10^2$ , г\*(гвол)-1

Таблица - 4

Концентрация катамина АБ в растворе, % (масс)	Температура, °С		
	60	70	80
1,0	1,00	1,23	1,50
2,0	1,32	1,89	2,10
4,0	1,86	2,00	2,68

По изотермам сорбции при различных температурах были оценены «пределы насыщения», [Sa], (по Ленгмюру). В табл. 2 приведены полученные значения «пределов насыщения», [Sa], катамина АБ ПАН гель-волокном.

Таблица 2 – «Предел насыщения», [Sa], в процессе сорбции катамина АБ ПАН гель-волокном.

Температура, °С	60	70	80
[Sa], г*г-1	0,023	0,032	0,033

По результатам изучения температурной зависимости процесса сорбции было вычислено значение интегральной теплоты сорбции катамина АБ ПАН гель-волокном, равное  $Q_c = 23,0$  кДж/моль. Содержание ионогенных

групп в ПАН составляет  $6,8 \cdot 10^{-5}$  моль-экв/г. Равновесная сорбция катамина АБ из 1%-ых водных растворов при 60 °С составляет  $2,8 \cdot 10^{-5}$  моль-экв/г, а из 4%-ых водных растворов при 80 °С –  $7,5 \cdot 10^{-5}$  моль-экв/г. В последнем случае реализуется не только полное блокирование ионогенных групп полимерного субстрата, но и инклюзионная фиксация модификатора.

Были изучены бактерицидные свойства модифицированных ПАН волокон по отношению к культурам *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*. Образцы обладают отчетливо выраженной антимикробной активностью [24].

### **Обеззараживание Йодом, бромом, хлор и их соединениями**

**Йод** - черноватые кристаллы, плохо растворимые в воде. Хорошо растворяются в растворе йодида калия, а также спирте, эфире и других органических растворителях. Растворы йода обладают высокими бактерицидными, фунгицидными и спорицидными свойствами. Бактерицидное действие обусловлено галогенированием, а не окислением. Йод применяется в виде 5 - 10% спиртового раствора, 2,5% раствора йодида калия в 90% спирте, водного 5% раствора йода, содержащего 10% йодида калия (раствор Люголя). Йод используется как бактерицидное средство для обеззараживания перчаток, кетгута, хирургического шелка, рук, кожи операционного поля.

Из различных соединений йода наиболее распространены йодофоры - комплекс йода с поверхностно активными соединениями. В Советском Союзе получили применение йодопирон и йодонат. Они хорошо растворяются в воде, имеют очень слабый запах, обладают широким спектром бактерицидного и спорицидного действия, применяются главным образом в хирургической и гинекологической практике [25].

**Бром** - темно-бурая жидкость, слабо растворимая в воде. Из соединений брома для обеззараживания и стерилизации применяется в

высоких концентрациях метил-бромид. Однако основное применение он находит при борьбе с грызунами.

**Дибромантин** - светло-желтый кристаллический порошок, медленно растворяющийся в воде. Водные растворы прозрачны, имеют запах брома. Дибромантин в виде порошка стабилен при хранении. Обладает высокими бактерицидными свойствами. Относится к веществам средней токсичности. Применяется для обеззараживания воды в купально-плавательных бассейнах.

**Хлор** - газ желто-зеленого цвета, в 2½ раза тяжелее воздуха, с удушливым запахом, раздражающим дыхательные пути. Хорошо растворяется в воде при температуре от 0 до 15°C. При повышении температуры растворимость его уменьшается. Газообразный хлор хранят в металлических баллонах в сжиженном состоянии под давлением. На практике его применяют для обеззараживания питьевых и сточных вод и др. Доза хлора зависит от степени загрязнения воды органическими веществами. Для питьевых вод она составляет от 1 до 5 мг, для сточных вод - от 5 до 100 мг на 1 л.

В дезинфекции находят применение хлорная известь, хлорамины, гипохлориты кальция, натрия, лития, хлорпроизводные гидантоина, изоциануровой кислоты и ее соли и др [25-27].

## **Глава II. Характеристика исходных веществ методы получения и исследования продуктов**

### **1. Характеристика исходных реагентов и их продуктов**

**Полиакрилонитрильные волокна** (нитрон Orlon (DuPont), Dralon (Dralon GmbH)) получают из полиакрилонитрила или из сополимеров акрилонитрила с другими виниловыми мономерами (метакрилатом, винилацетатом и др.). Волокна формируют из раствора сухим или мокрым способом. В основном нитрон вырабатывают в виде штапельного волокна. Полиакрилонитрильные волокна обладают достаточно высокой прочностью (разрывное напряжение 250—400 МПа), которую можно увеличить при дополнительном вытягивании, и сравнительно большой растяжимостью (22 - 35%). Благодаря низкой гигроскопичности эти свойства во влажном состоянии не изменяются.

Нитроновые волокна имеют максимальную светостойкость. В условиях комбинированного воздействия, солнечного света, дыма, копоти, воды, кислот и - т.п., в которых гидратцеллюлозные волокна полностью разрушаются, полиакрилонитрильные волокна теряют прочность всего на 15%. Эти волокна характеризуются также высокой термостойкостью: в процессе длительного выдерживания при температуре 120 - 130°C они практически не изменяют своих свойств.

К недостаткам полиакрилонитрильных волокон следует отнести их низкую гигроскопичность, сравнительно большую жесткость и малую

устойчивость к стиранию. Нитроновые волокна имеют шерстоподобный вид, низкую теплопроводность, показатели которой близки к теплопроводности шерсти. Они обладают инертностью к загрязнителям, поэтому изделия из них легко очищаются. Используются нитроновые волокна главным образом как заменители шерсти при производстве ковров, искусственного меха, как теплоизоляционный материал и добавка к шерстяным волокнам.

Для изменения свойств волокон используют различные методы модификации, в частности синтез сополимеров, синтез привитых сополимеров, формование из смеси полимеров. В результате модификации улучшается окрашиваемость, повышается гидрофильность, эластичность волокон, устойчивость их к истиранию и многократным деформациям [30].

Относительно новым дешевым видом термостойких волокон являются окисленные полиакрилонитрильные волокна (панокс и др.). Эти волокна и нетканые материалы на их основе термостойки на воздухе до температуры 300°C. Механические свойства волокон позволяют производить их переработку в текстильные полотна, в том числе нетканые материалы.

Полиакрильные волокна обладают хорошим комплексом потребительских свойств. По своим механическим свойствам полиакрилонитрильное волокно очень близко к шерсти, и в этом отношении они превосходят все остальные химические волокна. Их нередко называют «искусственной шерстью».

Обладают максимальной светостойкостью, достаточно высокой прочностью и сравнительно большой растяжимостью (22-35%). Благодаря низкой гигроскопичности, эти свойства во влажном состоянии не изменяются. Изделия из них после стирки сохраняют форму. Характеризуются высокой термостойкостью и стойкостью к ядерным излучениям.

Обладают инертностью к загрязнителям, поэтому изделия из них легко очищаются. Не повреждаются молью и микроорганизмами.

Недостатком их является природный черный цвет, что ограничивает применение. В качестве примера укажем, что они являются незаменимыми волокнами для термоизоляции. Наряду с рассмотренными выше видами термостойких волокон разработаны их модифицированные виды с улучшенными функциональными характеристиками, в том числе светостойкие (например модифицированные полиоксазольные), дополнительно огнезащищенные (полиамидные, полиоксазольные) и др.[28 - 33]. Трудно горючие волокна характеризуются малыми значениями теплоты сгорания на воздухе (10000-15000 кДж/кг, недостаточными для поддержания горения (пиролиза полимера и компенсации теплотерь). Для сравнения теплоты сгорания обычных видов волокон составляют 18000-45000 кДж/кг[34-41].

При получении полиакрилонитрильного волокна основным волокнообразующим полимером является не гомополимер - полиакрилонитрил, а сополимер акрилонитрила с другими мономерами [42 - 44], то объясняется необходимостью:

- нарушения регулярной и жесткой цепочки полиакрилонитрила которая определяет низкие эластические свойства волокна из гомополимера, его недостаточную устойчивость к истиранию;
- введения реакционно способных функциональных групп, облегчающих крашение волокна.

Для получения полиакрилонитрила используют различные сополимеры. В отечественной технологии производства волокна нитрон получил применение тройной сополимер, в состав которого наряду с акрилонитрилом (АН)  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$  (~90%) входят метилакрилат (МА)  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$  (~ 6%), как сополимер, нарушающий регулярность строения макромолекулы и улучшающий эластические свойства волокон, имеющий ту же скорость полимеризации, что и акрилонитрил и итакановая кислота (ИтК) (~ 1-3%), позволяющая улучшить крашиваемость волокна за счет присутствия реакционно способных

карбокислых групп. Так как в обычных условиях итаконовая кислота представляет собой кристаллическое вещество ( $T_{пл}=163^{\circ}\text{C}$ ), то в производстве волокна нитрон для обеспечения гомогенной среды при синтезе полиакрилонитрила используют ее натриевую соль итаконат натрия.

Технологический процесс получения прядильного раствора акрилонитрила включает следующие основные стадии:

1. синтез полиакрилонитрила;
2. получение прядильного раствора и подготовка его к формованию;
3. регенерация растворителя – цех регенерации растворителя [45].

Независимо от используемого растворителя при непрерывной технологии получения прядильного раствора в производстве волокна нитрон технологический процесс, включает следующие основные стадии [46]:

- подготовку мономеров и растворителя;
- приготовление реакционной смеси;
- полимеризацию с получением прядильного раствора;
- демомеризацию прядильного раствора с удалением не вступивших в реакцию мономеров;
- регенерацию не вступивших в реакцию полимеризации мономеров и передачу их на стадию приготовления реакционной смеси;
- подготовку прядильного раствора к формованию (смешение различных партий, деаэрацию и фильтрацию).

Учитывая то, что итаконовую кислоту получают из пищевого продукта – лимонной кислоты, проводятся работы по замене итаконовой на другие сополимеры, введение которых улучшало бы окрашиваемость волокна нитрон. Так, например, рассматривалась возможность использования для этих целей метилсульфоната, 2-акриламид-2-метилпропансульфоновой кислоты [47]. Однако из-за сложности обеспечения чистоты получаемого прядильного раствора, изменения

условий полимеризации эти сополимеры не получили практического промышленного применения [48].

Ташкентскими исследователями еще в 1990 году установлена принципиальная возможность замены итаконовой кислоты на акриловую (АК) [49].

Синтез и формование волокон проводили по технологическому режиму, принятому для волокна нитрон. Волокна формовали на малой лабораторной прядильной установке из 13%-ных прядильных растворов сополимеров в роданиде натрия.

Установлено, что при увеличении содержания N-винилкапролактамом до 8% (масс.) прочность волокон при растяжении повышается, тогда как усадка и удлинение при разрыве уменьшаются. Увеличение суммарного содержания вторых компонентов (метакрилата и N-винилкапролактамом) до 20% не приводит к существенному изменению свойств волокон по сравнению с 10%-ным их содержанием. Этот факт, вероятно, объясняется особенностями структуры волокон.

Таким образом:

- при замене итаконовой на N - винилкапролактамом в тройных сополимерах АН:МА:ИК получают волокна, аналогичные по структуре промышленному волокну нитрон, которые обладают тем более высокой способностью к ориентации, чем больше N-винилкапролактама введено в состав сополимера;
- полученные волокна обладают высокими физико-механическими характеристиками, повышенной гидрофильностью и окрашиваемостью дисперсными красителями по сравнению с волокном нитрон;
- увеличение содержания N-винилкапролактама в составе сополимера, а также повышение температуры способствуют повышению степени закрепления дисперсного красителя на волокне. При обычных технологических режимах окрашивания удается достичь высокого содержания остаточного красителя на волокне [49-55].

Для синтеза амидопальмитатных комплексов меди мы сначала синтезировали пальмитат меди (II). Для этого мы использовали пальмитиновую кислоту марки ЧДА и медный купорос ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) марки ЧДА. В качестве лиганд использовали карбамид ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) марки ЧДА, тиокарбамид ( $\text{CS}(\text{NH}_2)$ ) и нитрокарбамид ( $\text{NH}_2\text{CONHNO}_2$ ).

Азот определяя методом Дюма, сжигая углерод и водород кислородам.

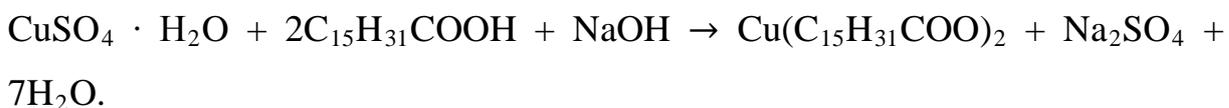
Квантово – химические вычисление координационных соединений амидопальмитатов меди выполняли по программе HyperChem, полуэмпирический метод определены на РМ – 3 аппарате.

Термический анализ осуществляли на системе Паулик – Паулик – Эрдей на дериватографе со скоростью 10 град/мин на образце массой 0,1 г, чувствительность гальванометра проводили на аппаратах Т – 900, ТГ – 100, ДТА – 1/10, ДТГ – 1/10.

В качества держателя использований платиновый тигель без крышки диаметром 7 мм эталон –  $\text{Al}_2\text{O}_3$

### **Синтез пальмитата меди (II)**

Приготавливается,везла суспензия пальмитиновой кислоты в обилии 9,04 г (0,04 моль). Сверху суспензии наливали 3,2 г (0,01 моль) гидроксид натрия, полученного смесь, хорошо размешивали и оставили на некоторое время. После того как смев настоялась и при перемешиванием начали носиться пузырьки в смесь добавлен возлей раствор меди ого купороса 5 г (0,02 моль ) при перемешивании. Образуется цвета зеленый осадок. Осадок сторилтьровывали вазовых насосом. Непрореагировависую пальмитиновую кислоту несколько раз промывали этиловым спиртом. Осадок заново фильтровали и высушивали на воздухе.



Пальмитат меди (II) светло зелёное вещество плавления не устойчивы.

По результатам дериватограммы обнаружена что её масла, не содержит воды.

Синтез координационных соединений пальмитата меди (II) с амидами.

Для синтеза координационных соединений мы использовали самый удобный и эффективный механо – химический метод так как этим методом можно за короткое время синтезировать комплексные соединения радио структуры. Этот способ на сегодняшний день является самым широко используемым методом. Кроме этого, при синтезе в твердой фазе можно получить за короткое время продукты с хорошим выходом и большей чистотой.

Методика синтеза координационных соединений пальмитата меди (II) с амидами следующая Синтез осуществляется механо – химическим методом при соотношении 1:2 моля при комнатной температуре постоянно перемешивая фарфоровой ступке. Взятые в эквимолярном соотношении пальмитат меди (II) и карбомитная смесь перемешивается в ступке до образования мелкое вещество, которое , 5 мин снимаятая скальпелем и дальше опять продолжается перемешивание.Этот процесс повторяется 12 раз до образования однородной липкой массы.Это говорит об образовании соединения с постоянной структурой.

Все амидопальмитатные координационные соединения синтезированы одинаковым методом.

Для получения  $\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}) \cdot 2 \text{CO}(\text{NH}_2)_2$  2,304г  $\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2$  в течение 3-часов при комнатной температуре перемешиванием с 0,48 г карбамида.

Для синтеза  $\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2 \cdot 2 \text{CO}(\text{NH}_2)_2$  2,304г  $\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2$  перемешивали с 0,608г тиокарбамида при комнатной температуре в течение 3-х- часов в фарфоровой ступке.

Для синтеза  $\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2 \cdot 2 \text{NO}_2 \cdot \text{NHCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  2,304г  $\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2$  перемешивали с 0,832 гр нитрокарбамида при комнатной три в течение 3 часов в фарфоровой чашке.

Результаты элементного анализа полученных продуктов приведены в таблице-5.

Таблица - 5

Результаты элементного анализа полученных комплексных соединений синтеза пальмитата меди (II) с карбамидом (к), тиокарбамидам (тк) и нитрокарбамидом (нк). (Пл-Н - C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>COO<sup>-</sup>)

Соединение	Ме%		С%		Н%		N%		S%	
	выч.	най.	выч.	най.	выч.	най.	выч.	най.	выч.	най.
Cu(Пл-н) <sub>2</sub> ·2К	9,20	9,1 8	55,2 0	62,0 7	10,3 4	10,2 2	7,05	7,08	-	-
Cu(Пл-н) <sub>2</sub> ·2НК·Н <sub>2</sub> O	7,98	7,8 9	53,8 8	53,7 7	9,75	9,55	10,47	10,3 2	-	-

На таблице комплексного соединения Cu(C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>COO)<sub>2</sub> · 2 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> обнаружено: на кривых полосых нагревания при 182, 246, 308°С. Три эндотермических и при 422, 576, 757°С три эндотермических эффекта. Природ первого эффекте связана с расщеплением карбамида, характер второю эндотермического эффекта основан на распаде карбамида и ашель аниона координационного пальмитата следующий эндотермический эффект основан на распаде молекулы карбамида и продаложеним деструкции пальмитатной группы. Дальнейшее повышение температуре приводит к присоединениго расщепленных продуктов. При кривых сторанея 50-800°С общая масса уменьшается до 88,45 %. Это объясняется образованием CuO.

$\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  на при нагревания при температуре 125, 250, 357°C обнаружены эндотермические эффекты и при 420, 528, 668 и 755°C экзотермические эффекты.

Первый эффект соответствует распаду молекулы тиокарбамида. Эндоеффект при температуре 358°C показывает начало распада пальмитатной группы.

Остальные эффекты соответствуют сгоранию образовавшихся продуктов.

Природа следующего термоэффекта связана с распадом органической части комплекса. При 870°C общая масса уменьшается до 78,10 %. Это связано с образованием  $\text{CuSO}_4$ .

$\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2 \cdot 2\text{NO}_2 \cdot \text{NHCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ; обнаружено 3 эндо и 2 экзоеффектов. Эндоеффект при температуре 105, 200, 343°C,

Экзоеффекты при 690 и 100°C. Первый эффект объясняется вытеснением 1 молекулы воды. При кривых ТГ масса уменьшается до 2,26 %, а при вычислении это составило 2,24 %. Второй эндоеффект соответствует распаду нитрокарбамидов, а третий эндоеффект соответствует распаду пальмитатной группы. Экзоеффекты связаны горением органического слоя и образованием  $\text{CuO}$ . В интервале температур 80 – 870°C общее уменьшение массы составляет 90,1 % [56,57].

Квантово химический анализ полученных продуктов.

Для математического соединения  $\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$  использовали semi – empirical (полу эмпирический) метод. Геометрическая оптимализация проводилась на программе MORAC PM-3. Проверка диапазона провели 0,1 ккал (А моль) шаговой энергией на 11725 цикле. Оптимальная форма молекулы выявлено на 226 цикле.

## 2. Методы исследования исходных продуктов

Определение показателя преломления - показатель лучепреломления относится к важнейшим характеристикам вещества и может быть использован для идентификации и проверки чистоты его. Значения показателя преломления зависят от температуры, причем с ростом температуры величина его падает. В зависимости от длины волны света и концентрации раствора значение показателя преломления меняется. Как правило, измерения проводят для спектральной линии желтого натриевого пламени при 20°C(D). При обозначении показателя преломления индексами указывают температуру и длину волны, например  $n^{20}_D$ .

Инфракрасную спектроскопию использовали для изучения строения органических соединений, для определения функциональных групп, для установления идентичности исходных и синтезированных соединений.

При взаимодействии ИК-излучения с веществом изменяются колебательные состояния молекулы, причем в ИК-спектрах проявляются колебания, происходящие с изменением дипольного момента.

Определение двойных связей. Наличие двойных связей в полученном фосфорсодержащем продукте определяли физико-химическими методами исследования.

Химическое определение количества двойных связей производится обычно путем галогенирования йодом или бромом.

Для определения бромных и йодных чисел существуют различные методы; выбор метода производится в зависимости от строения и растворимости исследуемого вещества.

**Модификация волокон** — направленное изменение текстильных волокон и нитей с целью придания им новых заранее заданных свойств.

Благодаря техническому прогрессу в области производства химических волокон, наряду с «классическими» видами волокон, созданы их модифицированные виды с оптимизированными характеристиками. Появились высокотехнологичные химические волокна нового поколения со специальными функциями: пониженной горючести, антимикробные, антиаллергические, изменяющие цвет в зависимости от температуры и освещения, терморегулирующие, защищающие от статического электричества и ультрафиолетовых лучей, и т. д.

В учебных пособиях по «Материаловедению швейного производства» ( см ниже источники 1,2,3) выделяют физическую и химическую модификацию. В научных трудах доктора технических наук К.Е. Перепелкина выделены физическая, композитная и химическая модификации.

Могут применяться комбинированные методы модификации. Часто используется сочетание физического с композитным или химическим модифицированием. Комбинация методов композитного и химического модифицирования применяется редко, потому что в обоих методах изменяется химический (или композитный) состав волокон [58].

**Физическая модификация** заключается в направленном изменении надмолекулярного строения, формы и внешней поверхности нитей (без изменения химического состава).

Физические методы используются на стадии формирования и/или последующей обработки волокон.

Изменение условий вытягивания и термообработки в технологическом процессе получения волокон способствует улучшению физико-механических свойств волокон. Вытягивание химических нитей выполняется для перестройки их первичной структуры. В растворе или расплаве макромолекулы имеют сильно изогнутую форму и расположены хаотически. При формовании степень вытягивания нитей невелика, поэтому молекулы в нити также располагаются хаотически и сильно изогнуты. Для распрямления и переориентации макромолекул проводят вытягивание нитей. В результате нити становятся более прочными. Сверхвысокоскоростное формование волокон из расплава изменяет условия структурообразования нити, в результате получают принципиально новые виды волокон[59].

Среди физически модифицированных волокон и нитей — профилированные, полые, бикомпонентные, сверхтонкие (микроволокна и микронити), текстурированные, пористые и др. *Характеристику и способы получения этих нитей см на стр.*

*«Физически модифицированные волокна», «Микроволокна», «Текстильные ноу-хау».*

**Композитная модификация** заключается в добавлении к основному волокнообразующему полимеру мелкодисперсных или растворимых компонентов — носителей новых свойств.

Модифицирование путем введения добавок осуществляется на стадии подготовки исходного расплава (раствора) к формованию или непосредственно перед формованием волокон. Этот метод широко применяется при получении синтетических, а также вискозных волокон. В полимерный расплав (раствор) могут вводиться красящие пигменты, антипирены (замедлители горения), биологически активные вещества и другие добавки.

К композитно-модифицированным волокнам относятся интерактивные волокна (откликающиеся на внешние воздействия): преобразующие свет в тепловую энергию («греющие» волокна), люминесцирующие, изменяющие яркость окраски или цвет в зависимости от температуры окружающей среды. Такие волокна позволяют получать оригинальные изделия с новыми функциональными свойствами (см. стр. «Модифицированные волокна»).

**Химическая модификация** заключается в направленном изменении химического состава волокнообразующего полимера.

При химической модификации изменение химического строения волокнообразующего полимера осуществляется введением в полимер новых активных групп путем сополимеризации (в структуру основного полимера вводятся звенья сополимера на стадии подготовки прядильного раствора и формования нити) или последующей химической обработкой уже сформованных волокон или текстильных полотен (изделий).

Химическое модифицирование предпочтительнее на стадии отделки текстильных полотен. При этом происходит модификация именно волокон, хотя мы говорим — полотен (тканей и др.). Химическое модифицирование полотен широко используется на практике как для полотен на основе химических волокон, так и из природных волокон или их смесок. Оно производится с применением самых разных реагентов и методов.

Введение в полимер новых активных групп позволяет улучшить потребительские свойства текстильных материалов и изделий: повысить окрашиваемость, гигроскопичность, снизить сминаемость и загрязняемость, а также придать антистатичность, огнезащищенность, бактерицидность и другие новые функциональные характеристики [60].

Механические свойства (англ. fibres, mechanical properties of) - комплекс характеристик, определяющих механическое поведение волокон при действии на них внешних сил.

Для изучения механических свойств и определения механических характеристик волокон проводят по определенным методикам механические испытания, которые различаются типом деформации и режимом нагружения. Выбор метода испытаний определяется целями и типом исследуемых волокон. Для волокон наиболее важными механическими свойствами являются: модуль Юнга в направлении оси волокна, прочность, ползучесть, а также соответствующие удельные величины: характеристики, отнесенные к плотности волокна.

Модуль Юнга волокна определяется природой материала, кристаллографической ориентацией (для монокристаллических волокон) и текстурой поликристаллических волокон. Модуль Юнга углеволокна, например, изменяется в широких пределах (от 150 до 800 ГПа), в зависимости от ориентации графитовых плоскостей относительно оси волокна. Модуль Юнга практически не зависит от взаимодействия волокна и матрицы и определяется испытанием на отдельных волокнах по углу наклона кривой деформирования образца при растяжении либо по частоте собственных колебаний образца.

Материалы, применяемые для изготовления технических и бытовых изделий, должны обладать определенными свойствами, одним из которых является прочность, т. е. способность сопротивляться разрушению при различных деформациях (растяжении, сжатии, изгибании).

Прочность 1 материалов принято выражать в кг/см. Прочность волокон и нитей выражают также в ркм. В этом случае прочность характеризуется длиной волокна (в км), при которой оно разрывается под собственной тяжестью.

Для определения прочности волокна (нити) в ркм (R) необходимо разрывное усилие P (в гс) умножить на номер волокна (нити) и разделить на 1000:

$$R = \frac{PN}{1000}$$

Если известно разрывное усилие волокна и площадь его поперечного сечения (в мм<sup>2</sup>), то прочность в кгс/мм<sup>2</sup> составляет

$$R = \frac{P}{1000 \cdot F}$$

Подставляя в это выражение значение

$$F = \frac{m}{Lq}$$

где *m*—масса волокна, г; *L* — длина волокна, м; *q*—плотность волокна, г/см<sup>3</sup>,

получим

$$R = \frac{PLq}{1000 \cdot m}$$

Где

$$\frac{L}{m} = N$$

Следовательно

$$\frac{P}{q} = \frac{PN}{1000} \quad p = Rq \text{ кгс/мм}^2$$

Таким образом, для определения прочности волокна в кгс/мм<sup>2</sup> достаточно прочность в ркм умножить на плотность.

Широкое распространение получило выражение прочности волокон в гс/денье. Для выражения прочности в гс/денье разрывное усилие (в гс) делят на толщину (в денье), которую определяют предварительно.

В последнее время прочность волокон и нитей предложено выражать в гс/текс. Для этого разрывное усилие (в гс) делят на толщину (в текс), заранее найденную для испытываемого материала.

При определении прочности химических волокон в гс/денье, гс/текс и ркм не выявляется влияние на нее плотности волокон разных видов, которая сильно колеблется (плотность полипропиленовых волокон 0,92 г/см<sup>3</sup>, а стеклянных волокон — 2,6 г/см<sup>3</sup>). Так, например, на основании того, что прочность стали при плотности 7,8 г/см<sup>3</sup> не превышает 1,5—2,5 гс/денье, а вискозные волокна можно получить с прочностью более 5 гс/денье, иногда делают вывод, что вискозные, полиамидные и полиэфирные волокна прочнее стальной проволоки. Однако при этом не учитывают, что площади поперечных сечений волокон и стали различны, вследствие чего сравнение прочности химических волокон и стальной проволоки является принципиально неправильным.

Более правильно при сравнении прочности волокнистых материалов выражать ее в кгс/мм<sup>2</sup>.

Прочность текстильных материалов выражают в следующих сравнимых между собой единицах:

$$1 \text{ гс/денье} = 9 \text{ гс/текс} = 9 \text{ ркм} \text{ — } 9 \text{ кгс/мм}^2$$

или

$$1 \text{ гс/текс} \text{ — } 0,11 \text{ гс/денье} = 1 \text{ ркм} = \text{\$ кгс/мм}^2$$

Прочность волокна (как правило, хрупкого)  $\sigma$  определяется дефектами его структуры и описывается вейбулловой статистикой, поэтому вероятность разрушения волокна длиной  $L$  равна

$$P(\sigma, L) = 1 - \exp\left(-\frac{L}{L_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^\beta\right),$$

Где  $\sigma_0$  и  $\beta$  - константы, а  $L_0$  - параметр, связанный с константой  $\sigma_0$ . Первый момент этого распределения даёт среднюю прочность волокна длиной  $L$ :

$$\langle \sigma(L) \rangle = \sigma_0 \left(\frac{L_0}{L}\right)^{1/\beta} \Gamma\left(1 + \frac{1}{\beta}\right),$$

Где  $\Gamma(\cdot)$  обозначает гамма-функцию. Стандартное отклонение  $D$  определяется через второй момент

$$D = \sigma_0 \left( \frac{L_0}{L} \right)^{1/\beta} \sqrt{\Gamma\left(1 + \frac{2}{\beta}\right) - \Gamma^2\left(1 + \frac{1}{\beta}\right)}.$$

Коэффициент вариации прочности  $k = D/\langle\sigma\rangle$  зависит только от величины  $\beta$ . Отношение величин средней прочности волокон с длинами  $L_1$  и  $L_2$  составляет

$$\frac{\langle\sigma(L_1)\rangle}{\langle\sigma(L_2)\rangle} = \left( \frac{L_1}{L_2} \right)^{-1/\beta}$$

Эффективная прочность волокна в композите может существенно отличаться от прочности отдельных волокон, испытанных тем или иным способом. В связи с этим определять характеристики прочности волокон целесообразно путем испытаний специальным образом подготовленных образцов композитов.

Соппротивление ползучести волокна определяют на заданной временной базе (как правило,  $10^2$ – $10^5$  ч) по фиксированной величине деформации ползучести (обычно 0,5–1%). Испытание на ползучесть отдельных волокон — длительный процесс, поэтому для оценки этой характеристики применяют упрощенные методы. К ним относится, например, измерение остаточной кривизны волокна, закрепленного на жестком цилиндре, в течение определенного времени при заданной температуре [62-65].

Стандарты и методы тестирования антипирены.

Существует множество различных стандартов и методик исследования горючести полимеров, что связано с условиями работы в конкретных условиях какой-либо отрасли. Условия работы и требования к пластмассам, применяемым, например, в строительстве, общественном транспорте и электротехнике сильно отличаются. Более того, национальные стандарты также отличаются. Наиболее распространённым в электротехнике является стандарт UL-94, подразделяющий материалы на классы. Показатели приведены в таблице - 6.

## Показатели горючести материалов по стандарту UL-94

Показатель	V-2	V-1	V-0	HB	5VB	5VA
Количество зажиганий	2	2	2	1	5	5
Время горения после удаления пламени, сек.	30	30	10	-		
Полное время горения, 5 образцов, 2 зажигания, сек.	250	250	50	-		
Наличие капель, воспламенивших вату	Да	Нет	Нет	-	Нет	Нет
Максимальное время тления образца, сек.	60	60	30	-		
Горение образца до зажима	Нет	Нет	Нет	-	Нет	Нет
Максимальное время горения или тления после 5 зажиганий, сек.	-	-	-	-	60	60
Максимальная скорость горения образца размером от 3 до 13 мм, мм/мин.	-	-	-	40	-	-
Максимальная скорость горения образца размером менее 3 мм, мм/мин.	-	-	-	75	-	-
Сквозное прогорание пластины	-	-	-	-	Да	Нет

В настоящий момент подходит к завершению процесс перехода ЕЭС на единый стандарт материалов для строительства, принятый в 2001 году. В этом стандарте горючесть определяется буквами алфавита А (трудно горючие), Е (краткосрочное сопротивление возгоранию) и F (материалы, не сопротивляющиеся возгоранию).

Для разделения пластмасс на горючие и самозатухающие существует метод определения кислородного индекса (LOI) – минимальная объёмная концентрация кислорода в смеси с азотом, поддерживающая горение образца. Если значение КИ (LOI) больше 22 (содержание кислорода в воздухе), то материал считается самозатухающим. [61].

## **Глава III. Улучшение бактерицидных свойств полиакрилонитрильного волокна путем модификации**

### **1. Выбор бактерицидных агентов и параметров модификации**

#### **ПАН волокна**

Под терминам биологически активных волокна понимаются волокна, используемые в медицине в виде против инфекционных препаратов. Многие биологические активные волокна прочны и воздействию разных микроорганизмов, а также имеют свойства противозагносия. В основном теть видов биологические активные волокон в используготся в медицине.

1. Антимикробное, уничтожает простые и патогенные микрофлору микробов.
2. Радиоактивное, защищает организм человека от воздитствия радиоактивных лучей.
3. Гемоактивное химически воздитетвуст на проев
4. Анестезинов, спазмолитическое и болезтамеющее действие
5. Противовоспалительное, противодействует и воспалительному процессу.

В настоящее время практическое значение имеют антимикробные волокна. Антимикробных волокна.

В медицинской отрасли к антимикробным волокнам относятся полимерные антимикробные препараты. Они уничтожают болезные грибки микробов, а также другие патогенные микрофлоры. Поэтому они в основном используются в разных хирургических сферах, таких как

сердечно – кровеносно сосудистая хирургия, кровеносно – сосудистая хирургия, лицевая хирургия, онкология, офтальмология, гинекология и др. Антимикробные волокна используются для получения гигиенических упаковочных материалов, против гнойных фильтров, стойких к загноенную материалов.

Общие методы получения антимикробных волокон. Наличие лекарственных препаратов для получения антимикробных волокон очень мало. Такие лекарственные препараты лучше искать из химически терапевтических препаратов – антисептиков и активотинов. Из препаратов этого рода можно получить максимально активный антимикроб, стойкий к высокой температуре, а также уничтожающий хирургия активность других микробов. К выщизложенному, в виде примера можно привести антимикробное волокно, полученное из поливинилового спирта. Антимикробных вещества могут присоединяться по трем видам химической связи координационная, ионная и ковалентная.

Некоторые координационные соединения  $\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2 \cdot 2\text{NO}_2\text{NHCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  применяются в аналитической можно сказать что координационные соединения имеют как научный, так и препротивный интерес.

Кроме этого биологически активные вещества можно получить из амидов, пальмитатных ионов, и полученные продукты можно использовать в как сыры для получения медицинских препаратов.

В данной работе рассматривается модификация полиакрилонитриловых волокон координационными соединениями карбамида пальмитата меди (II) нитркарбамидам пальмитата меди (II).

А также изучаются свойств полиакриловых волокон к повышению активности и устойчивости к микробам.

меди (II) карбамидам 0,5 – 3% или растворы, интервал температур в пределах 10 – 50°C набухание волокон в растворе в течение 10мин. Получены координационные соединения карбамида пальмитата меди (II)

(МПК) и нитрокарбамиды пальмитата меди (II) (МПН). Рассмотрена 10 грамм полиакрилонитрила.

В таблице приведены зависимости концентраций в процентах

Таблица - 7

Масса ПАН волокна гр	Процентная бактерицидного полученных / %		Время пробивания в олокна в растворе мин	Масса модифицированных волокон / гр.	
	МПК	МПН		МПК	МПН
1	0,5	1	20	10,25	10,3
2	1,5	1,5	30	11,1	11,2
3	2	2	40	10,9	10,85
4	2,5	2,5	50	10,8	10,7
5	3	3	60	10,7	10,9

В таблице 7 оптимальная степень концентрации равно 1,5 % без изменений.

В следующей таблице – 8 приведены результаты изменения температуры в интервале 10 – 50°C

Таблица - 8

Масса волокна ПАН грамм	Изменение температуры модификаци и, °C	Время волокна в растворе, мин.	Концентрация полученных продуктов, %	Получены результаты модифицирован ных волокон грамм	
				МПК	МПН
1	10	20	1,5	11,2	10,9

2	20	30	1,5	11,4	11,5
3	30	40	1,5	11,25	11,1
4	40	50	1,5	11	11,1
5	50	60	1,5	10,82	10,8

Те проведенных результатам показаны, что степень концентрации волокон достигает 1,5 % при температуре 30°C.

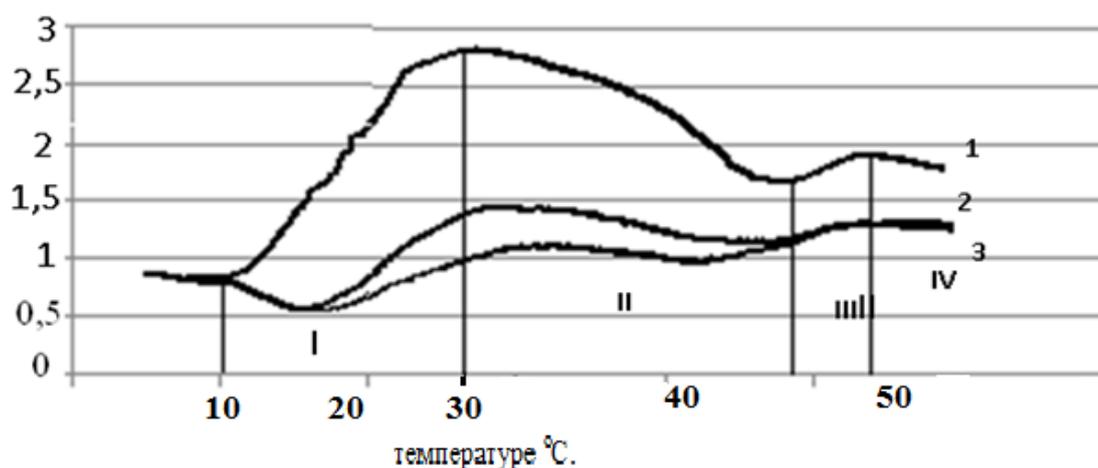


Рис.1. Температурное соотношение от процента проницаемости МПК на ПАН волокно.

Таблица - 9

Масса волокна ПАН грамм	Изменение температуры модификаци и, °C	Время волокна в растворе,	Концентрация полученных продуктов, %	Получены результаты модифицирован ных волокон грамм	
				МПК	МРН
1	30	1,5	1,5	11,2	10,9
2	30	2	1,5	11,25	11,1
3	30	2,5	1,5	11,4	11,5
4	30	3	1,5	11	11,1
5	30	4	1,5	10,82	10,8

## 2. Разработка технологии модификации свежесформованного полиакрилонитрильного волокна

Изучение антимикробной активности препарата МПК проводилось по отношению к штаммам бактерий *Staphilococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* и дрожжевому грибу *Candida albicans* методом диффузии в агар (лунок). Исследуемые образцы растворяли в дистиллированной воде в концентрации 1 мг/мл. культуру выращивали при температуре 37°C в течение 18-24 часов. Культуру разводили в 0,9% растворе хлорида натрия, бактерии вносили по 1 мл в чашки с мясопептонным агаром, а кандиду – в среду Сабуро и засеивали по методу получения «сплошного газона». Формировали лунки диаметром 6 мм куда вносили препараты и 96% этиловый спирт в качестве контроля.

Результаты исследований антимикробной активности препарата МПК приведены в таблице 9.

Таблица 10

Антимикробная активность водных медполмитаткорбамидов в различных концентрациях:

№	Процентное содержание МПК в 1,5% воды	<i>Staphilococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Candida albicans</i>
1	1,5	25	12	14	0
2	0,5	29	7	27	0
3	0,75	26	0	16	0
4	1,0	26	0	25	0

Таким образом, на основании антимикробного исследования водных растворов МПК в различных концентрациях (0,25-1,0) установили, что МПК проявляет максимальную эффективность, а по отношению к дрожжевым грибам дополнительно проявляет кандидомикозное действие.

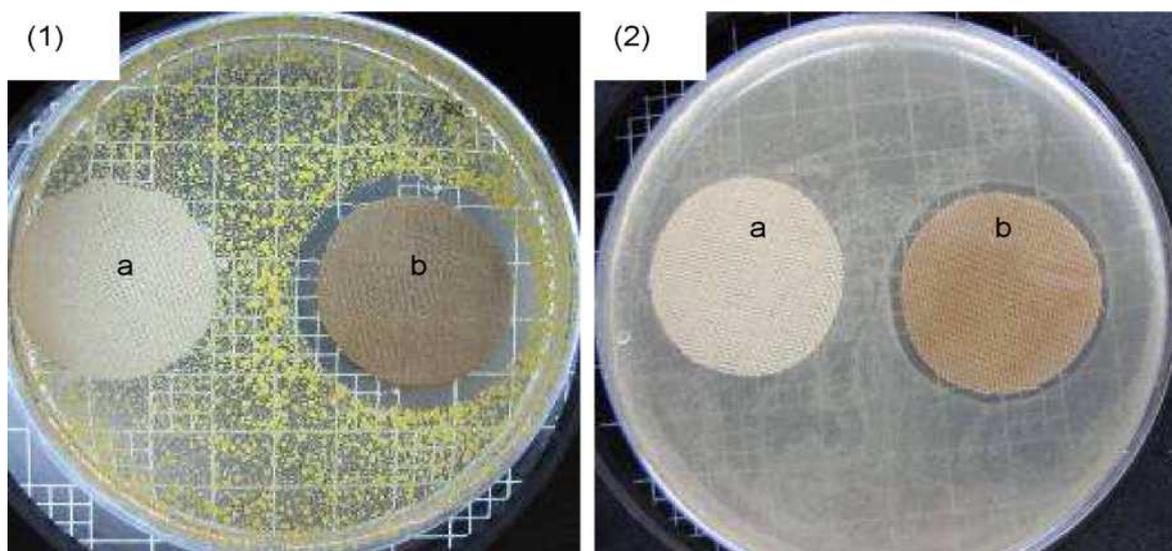


Рис.-2. Приложения антибактериального агента а-не модифицированное ПАН волокно, б- модифицированное ПАН волокно на синтезированных бактерицидными комплексами.

## ВЫВОДЫ

1. Разработана технология модификации свежесформованных полиакрилонитрильных волокон, обеспечивающая создание бактерицидных волокон текстильного и медицинского назначения.
2. Выбраны составы и соотношение компонентов модифицированных ванн: 1,5% (мпк, мпн)
3. Определены параметры модификации:  $t = 30^{\circ}\text{C}$ ; модуль ванны  $M_v = 5$ ; продолжительность пропитки 30 мин. Исследована кинетика сорбции, отмечено, что динамическое сорбционное равновесие наступает за 30 мин.
4. Установлено существенное влияние бактерицидного вещества на структуру полиакрилонитрильного волокна, приводящее к увеличению степени кристалличности и размеров кристаллитов, как для свежесформованного.

### Список использованной литературы

1. Доклад Президента Республики Узбекистан Ислама Каримова Год станет годом развития страны высокими темпами, мобилизации всех возможностей, последовательного продолжения оправдавшей себя стратегии реформ “Народное слова” 18 января 2014 года, № 13 (5913)
2. Материалы международного симпозиума «Химические волокна- 2000» г.Тверь, Россия.
3. Константинова Н.И., Молчадский И.С., Болодьян И.А. Прогнозирование поведения текстильных материалов на начальной стадии развития пожара // Пожарная безопасность, 2004, №6, с.42-51.
4. Баратов А.Н., Константинова Н.И., Молчадский И.С. Пожарная опасность текстильных материалов. - М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2006. 273 с. 4.
5. Ксандопуло Г.И. Химия пламени.-М.: Химия, 1980, 256 с.
6. Асеева Р.М., Е.Г. Горение полимерных материалов //М.: Наука, 1981,280с.
7. Геллер Б.Э. Полиакрилонитрильные волокна. Перспективы развития производства. Обзор. // Хим. волокна. - 2002. - № 3. - С. 3-11.
8. Пакшвер Э. А., в кн.: Карбоцепные синтетические волокна, под ред. К. Е. Перепелкина, М., 1983; Энциклопедия полимеров, т. 2, М., 1994, с. 702-10;
9. Циперман В. Л., Нестерова Л. П., Полиакрилонитрильные волокна (типы, свойства, области применения, производители), М., 1984 (Обзорная информация НИИТЭХИМ. Сер. Синтетические волокна). В. Д. Фихман.

- 10.Щербина Н.А. Модификация ПАН волокна огнезамедлительными системами //Н.А. Щербина, И.Н. Сеницына, Е.В. Бычкова, Л.Г. Панова //Вестник ВГТУ № 2008- С.
- 11.Авторерат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук Акимова Анастасия Александровна Саратов - 2012
- 12.Эти методы подробно описаны в трехтомнике: Г.Е. Кричевский. Химическая технология текстильных материалов. Москва: Издание ВЗИТЛП. Том 1, 2000. 436 с. Том 2, 2001. 540 с. Том 3, 2001. 298 с. См. рецензию на эту книгу в журнале «ЛегПромБизнес — Директор» № 12, 2001.
- 13.Яндекс.ДиректКислоты по низким ценам Безопасная тара. Большой опыт работы. Доставка спецтранспортом.А. А. Имшенецкий.
- 14.Н.В. Верховцова, Т.И. Гусаревич, И.А. Будкуте (Могилевский государственный университет продовольствия) Дата последнего обновления: 21 апреля 2008 г
- 15.Геллер Б.Э. Полиакрилонитрильные волокна. Перспективы развития производства. Обзор. // Хим. волокна. - 2002. - № 3. - С. 3-11.
- 16.Геллер А.А., Геллер Б.Э. Физико-химические и технологические аспекты инклюдационного модифицирования химических волокон // Хим. волокна. - 1990. - № 3. - С.8-17.
- 17.Поверхностно-активные вещества. Справочник /под ред. Абрамзона А.А./. Ленинград: Химия (Лен. отд.), 1979. - 376 с.
- 18.Седов А.В., Трегуб Т.И., Астафьева И.П. Применение изделий из антимикробных материалов в комплексе профилактических мероприятий в чрезвычайных ситуациях (методические рекомендации). М.: ВЦНК «Защита». 2002. - 15 с.
- 19.Будкуте И.А., Геллер Б.Э., Щербина Л.А. Экспериментальное изучение структуры полиакрилонитрильных гель-волокон// Хим. волокна. - 2004. - № 5. - С.40-45.

20. Щербина Н.А. Полиакрилонитрильные волокна пониженной горючести / Н.А. Щербина, Е.В. Бычкова, И.Н. Сеницына, Панова Л.Г. // Международный симпозиум восточно-азиатских стран по полимерным композиционным материалам и передовым технологиям: Докл. Международного симпозиума «Композиты XXI века», Саратов, 20-22 сентября, 2005.-Саратов, 2005.- С.392-394.
21. Щербина Н.А. Эффективность действия замедлителей горения на модифицированные волокна// Н.А. Щербина, Е.В. Бычкова, Панова Л.Г. //Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: Докл. IV Междунар. конф. «Композит 2007», Саратов, 3-6 июля, 2007. - Саратов, 2007.-С.337-339
22. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна / Под ред. А.А. Конкина. \_М.: Химия, 1978. - 424 с.
23. Разработка технологии и анализа мазей-растворов на основе геля ПЭО-1500/ Хасан Ахмед Шараф и др.// Регион, конф. по фармации, фармакологии и подготовке кадров (55; 2000; Пятигорск): материалы.- Пятигорск, 2000.- С. 123-124.
24. Рациональное применение мазей/ Л.В. Деримедведь и др. // Провизор. - 2002. -№ 1.-С. 20-22.
25. Регистр лекарственных средств России (РЛС) 7-е изд. - М.: Ремако, 2000. -1519 с.
26. Реестр лекарственных средств России. М.: Союзфармация, 1993. — 1472 с.
27. Рекомендации по предупреждению и ликвидации бесплодия коров в хозяйствах Ставропольского края / под ред. В.Я. Никитина. Ставрополь: 1990 г.-16с.
28. Конкин А.А., Кудрявцев Г.И., Щетинин А.М. и др. Термостойкие и негорючие волокна. Под ред. А.А. Конкина. М.:Химия, 1978, 424 с.
29. Перепелкин К.Е. Там же, 1991, № 4, с. 27\_32.

- Perepelkin K.E., Matchalaba N.N. *Mol. Crys. and Liquid Crys. Ser. Science and Technol.* 2000, v. 354, p. 275.286.
30. Перепелкин К.Е., Мачалаба Н.Н., Кварацхелия В.А. *Хим. волокна*, 2001, № 2, с. 22.29.
31. Мачалаба Н.Н., Андриюк И.А., Перепелкин К.Е., Будницкий Г.А., Волохина А.В. Международная научно-практическая конференция «Техника для химволокна». Чернигов. 21.25 мая 2001. Сб. докл. Чернигов, ОАО .ХТМ., 2001. С. 214.224.
32. Matchalaba N.N., Perepelkin K.E. *Proc. of Int. Congr. of Man-Made Fibres. Dornbirn. 17.19 September, 2001. Proceedings (CDDisk).*
33. Перепелкин К.Е. *Структура и свойства волокон*. М.: Химия, 1985, 208 с.
34. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. *Полиимиды . класс термостойких полимеров*. Л: Наука, 1983, 328 с.
35. *Получение и применение волокон со специфическими свойствами*. Сб. научн. тр. под. ред. К.Е. Перепелкина. Мытищи, НИИТЭХИМ, 1980, 110 с.
36. Kacvinsky V. *Ibid.*, 1987, v. 37, № 2, p. 118.133. 1987, v. 37, № 3, p. 207.220. 1988, v. 38, № 2, p. 123.134. 1988, v. 38, № 3, s.197 .214.
37. Волохина А.В., Глазунов В.Б. Кудрявцев Г.И. и др. *Хим. волокна*, 1989, № 4, с. 21.26.
38. Будницкий Г.А. Там же, 1990, № 2, с. 5.13.
39. Мачалаба Н.Н., Андриюк И.А., Перепелкин К.Е., Будницкий Г.А., Волохина А.В. Международная научно-практическая конференция «Техника для химволокна». Чернигов. 21.25 мая 2001. Сб. докл. Чернигов, ОАО .ХТМ., 2001. С. 214.224.
40. Муравьева В.А., Лелинков О.С., Перепелкин К.Е., Тренке Т.В. и др. *Методы определения и характеристики пожаро-взрывоопасности волокнообразующих полимеров, технологических растворов и волокон*. М.: НИИТЭХИМ, 1988, 44 с.

- 41.Роговин З.А. Основы химии и технологии химических волокон / А.Роговин / З.А.Роговин. - М.: Химия, 1974. - Т.2. - 344 с.
- 42.Карбоцепные синтетические волокна / под ред. К.Е.Перепелкина. - М.: Химия, 1973. - 589 с.
- 43.Устинова Т.П. ПАН-волокна: технология, свойства, применение / Т.П.Устинова, Н.Л.Зайцева. – Саратов: СГТУ, 2002. – 40 с.
- 44.Юркевич В.В. Технология производств химических волокон / В.В.Юркевич, А.Б.Пакшвер. - М.: Химия, 1987. - 304 с.
- 45.Геллер Б.Э. Влияние кислотности реакционной среды на процесс гомофазнойсополимеризации акрилонитрила, метакрилата и 2-акриламид-2-метилпропансульфоновой кислоты / Б.Э.Геллер, Л.А.Щербинина, О.Н.Короткая // Химические волокна. - 2000. - №2. - С.23-26.
- 46.Артеменко С.Е. Изменение свойств полиакрилонитрильных волокон при замене итаконовой кислоты в сополимере на акриловую кислоту / С.Е.Артеменко, Л.Г.Панова, Н.М.Савельева // Химические волокна. - 1996. - №5. – С.42-43.
- 47.Гофурова Д.А., Мусаев У.Н., Хакимжанов Б.Ш. Химическая модификация волокна нитрон гексаметилендиамином // Узбекский химический журнал. –Т., 2000.- №1. С. 54-57.
- 48.Мухамеджанова М.Ю. Структурные, физико-механические и сорбционные свойства волокон из тройных сополимеров акрилонитрила / М.Ю.Мухамеджанова, Н.Ю.Ширшова, Г.В.Никонович // Химические волокна. – 2000. - №3. – С.19-22.
- 49.Ширшова Н.Ю. Синтех волокнообразующих сополимеров на основе акрилонитрила, метилакрилата и N-винилкапролактама / Н.Ю.Ширшова, М.Ю.Мухамеджанова, Г.Хамракулова // Химические волокна. – 2001. - №1. –С.3-6.
- 50.Мухамеджанова М.Ю. Реологические свойства концентрированных растворов тройного сополимера акрилонитрила / М.Ю.Мухамеджанова,

- Н.Ю.Ширшова, Г.Хамракулова // Химические волокна. – 2000. - №5. – С.3-6.
- 51.[www.textileciub.ru](http://www.textileciub.ru). Эль- Граф С, Станченко Г.И., Конкин А.А. и др. Свойства ПАН волокон модифицированных с сополимерами акрилонитрила- поли углеводными мономерами
- 52.[www.yandex.ru/ viewarticle 85-33.htm/](http://www.yandex.ru/viewarticle/85-33.htm/) Получения волокон из смесей ПАН с полиуретанами.
- 53.Абдурахманова Ш.Г., Пулатова Ф.А., Мансумова А.С. и др. Влияние структурных изменений на окрашиваемость полиакрилонитрильных волокон //Узбекский химический журнал.- Т., 1997.- №2. С. 48-50.
- 54.Калмыкова Е.А., Лобацкая О.В. Материаловедение швейного производства: Учеб. Пособие, - Мн.: Выш. шк., 2001- 412с.
- 55.А.А. Берлин МФТИ [www.polymer.ru](http://www.polymer.ru)Пожарная опасность полимерных материалов и изделий из них определяется в технике следующими характеристиками
- 56.Азизов О.Т., Азизов Т.А., Шарипов Х.Т. Координационные соединения стеарата меди (II) с некоторыми амидами кислот // Химия природ. соедин. – Ташкент, 2002. -спец. вып.- С. 64-65.
- 57.Хасанов Ш. Б. Термическое исследование смешанноамидных комплексных соединений стеарата кобальта (II). //Узб. хим. журн. – Ташкент, 2010. -№3. - С.71-74.
- 58.Калмыкова Е.А., Лобацкая О.В. Материаловедение швейного производства: Учеб. Пособие, - Мн.: Выш. шк., 2001- 412с.
- 59.Мальцева Е.П., Материаловедение швейного производства, - 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983, — 232
- 60.Бузов Б.А., Модестова Т.А., Алыменкова Н.Д. Материаловедение швейного производства: Учеб. для вузов, - 4-е изд., перераб и доп., — М., Легпромбытиздат, 1986 – 424.
- 61.[http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n\\_id=2714ofComposite](http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=2714ofComposite)

Materials Itemid=3

62. Concise Encyclopedia

/ Ed. by A. Kelly. — Elsevier Science, 1994. — 378 p.

63. Chawla K. K. Fibrous Materials. — Cambridge University Press, 1998. —

309p.

64. Mileiko S. T. Metal and Ceramic Based Composites. — Elsevier Science,

1997. — 704 p.

65. Handbook of Composites. V. 1: Strong Fibers / Ed. by W. Watt, B.V. Petrov.

— N.Y.: Elsevier, 1989.

# **Приложение**