

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ИНСТИТУТ ТЕКСТИЛЬНОЙ И ЛЁГКОЙ  
ПРОМЫШЛЕННОСТИ

*На правах рукописи*

*УДК 677.027.625.121.162-486.1*

Амирова Мохира Донёр кизи

Разработка технологии придания специальных видов  
заключительной отделки смесовым текстильным  
материалом

Специальность: 5А320402 “Химическая технология  
органических веществ”

ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание академической  
степени магистра

Научный руководитель:  
к.т.н., доц. Миратаев А.А.

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ташкент – 2017

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН АШКЕНТСКИЙ ИНСТИТУТ  
ТЕКСТИЛЬНОЙ И ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

**Факультет:** Технология легкой промышленности и дизайн  
**Кафедра:** «Химическая технология»

**Магистрант:**  
Амирова Мохира Донъёровна

**Научный руководитель:**  
к.т.н., доцент Миратаев А.А.

**Учебный год:** 2015-2017

**Специальность:** 5А320402 «Химическая технология органических веществ»

**АННОТАЦИЯ МАГИСТЕРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ**

**по теме:** «Разработка технологии придания специальных видов заключительной отделки смесовым текстильным материалом»

**Обоснование темы магистерской диссертации и её актуальность:** заключается в создании условий и режимов придания новых свойств общего (малосминаемой, малоусадочной) и специального (огнезащитная, гидрофобная) назначения для смесевых тканей, полученных на основе химических и натуральных волокон, производимых в Республике Узбекистан.

**Объекта и предмета исследования.** Объектом исследования являются ткани на основе хлопка, ткани на основе синтетического волокна нитрон, производимого на ПО «Наваиазот», а также смесевые ткани на их основе. Предметом исследования является придание новых свойств общего и специального назначения для смесевых тканей в процессах заключительной отделки.

**Целей и задач исследования.** Целью работы является разработка технологии заключительной отделки специального назначения для смесевых тканей на основе хлопка и нитрона. Задачи исследования заключается в разработке технологии заключительной отделки общего и специального назначения для смесевой ткани на основе хлопкового и полиакрилонитрильного волокон, с последующим исследованием их специальных свойств, а также в установлении химизма и механизма взаимодействия компонентов аппарата с полимерным субстратом.

**Научной новизны.** Впервые проведены исследования касающиеся аппретированию смесевых материалов на основе природных и химических волокон отечественного происхождения с целью придания им специальных свойств.

**Основных задач и гипотез исследования.** Основные вопросы исследования заключается в разработке технологии заключительной отделки общего и специального назначения для смесевой ткани на основе хлопкового и полиакрилонитрильного волокон, с последующим исследованием их специальных свойств, а также в установлении химизма и механизма взаимодействия компонентов аппарата с полимерным субстратом.

**Обзора литературы по теме исследования.** Установлено, что в литературе освещены вопросы заключительной отделки общего и специального назначения для тканей из однокомпонентного волокнистого состава.

**Характеристики методик, примененных в исследовании.** В диссертации использованы традиционные физико-механические методы оценки свойств смесевых текстильных материалов до и после химической обработки, а также современные методы физико-химических исследований, таких как инфракрасная (ИК) спектроскопия.

**Теоретического и практического значения результатов исследования.** Предложен способ придания специальных свойств смесевым тканям на основе хлоко-нитроновых волокон.

**Характеристики структуры работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка использованной литературы. Диссертация изложена на 82 страницах машинописного текста, содержит 17 таблиц и 24 рисунков.

**Выводы и предложения:** Разработана технология заключительной отделки для смесевых тканей на основе хлопка и нитрона по приданию им огнестойких и гидрофобных свойств. Исследованы качественные показатели исследуемых образцов смесевых тканей. Показана целесообразность предложенной технологии заключительной отделки для данного вида смесового материала.

Магистрант  
Научный руководитель

Амирова М.Д.  
Миратаев А.А.

**MINISTRY OF HIGHER AND SECONDARY SPECIALIZED  
EDUCATION OF THE REPUBLIC OF UZBEKISTAN  
THE TASHKENT INSTITUTE OF TEXTILE AND LIGHT INDUSTRY**

Faculty: Technology of textile industry	Student of master course: Amirova Mokhira Donyorqizi
Department: Chemical technology	Scientific leader: Candidate of technical sciences, Miratayev A.A
Academic year: 2015 – 2017	Specialty: 5A 320402 «Chemical technology of organic substances»

**ANNOTATION OF MASTER'S DISSERTATION**

theme: "Development of technology for giving special types of final finishing  
with a mixture of textile materials"

**Actuality of the theme:** is to create conditions and regimes for imparting new properties of general (low-purity, low-shrinkage) and special (fireproof, hydrophobic) applications for blended fabrics obtained on the basis of chemical and natural fibers produced in the Republic of Uzbekistan.

**The purpose of the work:** The purpose of the work is the development of the final finishing technology for special purposes for mixed fabrics based on cotton and nitron.

**Objectives of the study:** The research objectives are to develop a technology for final finishing of general and special purposes for mixed fabrics based on cotton and polyacrylonitrile fibers, followed by investigation of their special properties, as well as in establishing the chemistry and mechanism of interaction of the components of sizing with the polymer substrate.

**Object of study:** The subject of the study are fabrics based on cotton grown in the Republic of Uzbekistan, fabrics based on synthetic fiber nitron, as well as blended fabrics based on them.

**The subject of the study:** The subject of the study is the imparting of new properties of general and special purpose for mixed tissues in the final finishing processes.

**Methods of research:** The traditional physical and mechanical methods for evaluating the properties of mixed textile materials before and after chemical treatment, as well as modern methods of physical and chemical studies, such as infrared (IR) spectroscopy, are used in the thesis. A mechanism is established for the interaction of the components of the sizing bath with the fibers of the blended tissue using the above-mentioned research method.

**Scientific novelty:** For the first time, research has been conducted on the matching of mixed materials based on natural and chemical fibers of domestic origin with the aim of imparting special properties to them.

**Scientific and practical significance of the research results:** A method is proposed for imparting special properties to mixed fabrics based on cotton nitron fibers.

**Structure of the work:** The thesis consists of an introduction, three chapters, conclusion, conclusions, list of used literature. The thesis is set out on 82 pages of typewritten text, contains 17 tables and 24 drawings.

**Conclusions and suggestions:** The final finishing technology for mixed fabrics based on cotton and nitron has been developed to give them fireproof and hydrophobic properties. The qualitative indices of the investigated samples of the mixed tissues are investigated. The expediency of the proposed final finishing technology for this type of blended material is shown.

Student of master course:  
Scientific supervisor:

Amirova M.D  
Miratayev A.A

## СОДЕРЖАНИЕ

	<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	5
<b>ГЛАВА I.</b>	<b>ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b>	10
1.1	Заключительная отделка текстильных материалов	10
1.2	Современные технологии огнезащитной отделки текстильных материалов	10
1.3	Технологии гидрофобизации текстильных материалов	15
<b>ГЛАВА II.</b>	<b>МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ РАБОТЫ</b>	31
2.1	Характеристика исходных веществ	31
2.2	Методы исследования	33
<b>ГЛАВА III.</b>	<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	39
3.1	Разработка технологии заключительной смесевой ткани на основе хлопок: нитрон соотношения 50:50	39
3.2	Разработка технологии совмещенной технологии заключительной отделки смесевой ткани	53
3.3.	Взаимодействие компонентов модифицирующих составов с волокнами материала	57
3.4.	Разработка технологии заключительной отделки трикотажных полотен на основе Хлопко-нитроновой пряжи	63
3.5	Гидрофобная обработка текстильного материала	68
	<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	72
	<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b>	73

## ВВЕДЕНИЕ

### *Обоснование темы магистерской диссертации и её актуальность*

заключается в создании условий и режимов придания новых свойств общего (малосминаемой, малоусадочной) и специального (огнезащитная, гидрофобная) назначения для смесевых тканей, полученных на основе химических и натуральных волокон, производимых в Республике Узбекистан.

«Текстильная промышленность - одна из важных отраслей народного хозяйства», - было подчеркнуто в выступлении первого президента Республики Узбекистан И.А. Каримова. Как он отметил одной из главных задач по преодолению однобокой сырьевой направленности экономики Узбекистана является осуществление глубокой структурной перестройки народного хозяйства, создание такой структуры, которая позволит с учетом всех наших ресурсов обеспечить экономическую и полную независимость Узбекистана [1]. В современных условиях перехода к рыночным отношениям обновление и расширение ассортимента товаров бытового назначения, коренное улучшение качества продукции являются ключевыми экономическими задачами, направленными на выход в мировой рынок. Это положительно влияет на развитие страны в социально-экономическом плане, интенсификацию производства, поиску внутренних ресурсов и более полную переработку сырья в готовую продукцию, выпуску товаров, имеющих гарантированный сбыт не только за счет улучшения системы управления.

Главным ориентиром для развития нашей экономики должно быть непрерывное технологическое и техническое обновление производства, а также постоянный поиск внутренних резервов, осуществление глубоких структурных преобразований в экономике, модернизации и диверсификации промышленности. Важнейшим направлением реализации наших внутренних резервов и возможностей должно стать поэтапное

увеличение глубины переработки отечественных сырьевых ресурсов минерального и растительного происхождения, т.е. переход на последовательные 3-4-стадийные циклы переработки сырья в востребованную на мировом рынке продукцию по схеме: базовое сырье – первичная переработка (полуфабрикаты) – готовые материалы для промышленного производства – готовая продукция для конечного потребления [2].

В республике последовательно проводится курс на углубленную переработку хлопка, дающий максимальные возможности создания дополнительных стоимостей. Вложения в хлопкоперерабатывающие, текстильные, швейные отрасли промышленности являются наиболее эффективными, прибыльными и быстро окупаемыми. Для текстильной промышленности Республики Узбекистан разработка комплексной технологии переработки полиакрилонитрильного (ПАН) - волокна нитрон и его смеси с природными волокнами, производимые в Республике является актуальной задачей. Высокие теплоизоляционные свойства, возможность регулирования физико-механических показателей волокна нитрон в процессе его формования, а также его устойчивость к воздействию светопогоды является основой для получения смесовых тканей с новыми свойствами. Эти ткани могут заменить ткани из смеси хлопка и полиэфирного (ПЭ) волокна (типа лавсан), которые в настоящее время завозятся в Республику.

***Объекта и предмета исследования.*** Объектом исследования являются ткани на основе хлопка, выращенного в республике Узбекистан, ткани на основе синтетического волокна нитрон, производимого на ПО “Наваиазот” в г. Наваи, а также смесевые ткани на их основе. Предметом исследования является придание новых свойств общего и специального назначения для смесовых тканей, полученных на основе химических и натуральных волокон отечественного производства в процессах заключительной отделки.

**Целей и задач исследования.** Цель диссертационной работы заключалась в поиске и разработке технологии заключительной отделки специального назначения для смесевых тканей на основе хлопка и нитрона.

Поставленная цель была достигнута путем решения *следующих задач:*

- выявление и анализ особенностей протекания технологических процессов облагораживания смесевых тканей;
- определение вида и способа заключительной отделки исследуемых смесовых материалов;
- разработка технологии заключительной отделки, в частности, малосминаемой, малоусадочной, огнезащитной, гидрофобной заключительной отделки смесевой ткани;
- исследование физико-механических свойств исследуемых смесовых материалов после процесса заключительной отделки.;
- получение специальных эффектов с применением химической отделки смесовых материалов;
- установление химизма и механизма взаимодействия компонентов аппрета с полимерным субстратом.

***Научной новизны.***

**Впервые проведены** исследования касающиеся аппретированию смесевых материалов на основе природных и химических волокон отечественного происхождения. При этом выполнении следующие этапы исследований:

- теоретически и экспериментально обосновано влияние фосфорной кислоты на процесс придания огнезащитной отделки Хлопко-нитроновой смесевой ткани технического и бытового назначения.
- исследован процесс придания огнезащитной отделки Хлопко-нитроновой смесевой ткани бытового назначения составом на основе персульфата калия;

- исследован процесс придания гидрофобной отделки тканям бытового назначения на основе хлопка, нитрона, а также смесевой ткани на их основе составом на основе анида высшей карбоновой кислоты;

- разработаны и апробированы на производственных условиях предложенные технологии заключительной отделки исследуемых материалов, которые на практике позволяют получить смесевые материалы со специальными свойствами.

***Основных задач и гипотез исследования.*** Основные вопросы исследования заключается в разработке технологии заключительной отделки общего и специального назначения для смесевой ткани на основе хлопкового и полиакрилонитрильного волокон, с последующим исследованием их специальных свойств, а также в установлении химизма и механизма взаимодействия компонентов аппрета с полимерным субстратом.

***Обзора литературы по теме исследования.*** Установлено, что в литературе освещены вопросы заключительной отделки общего и специального назначения для тканей из однокомпонентного волокнистого состава. В публикациях редко встречаются исследования касающиеся аппретированию смесевых материалов на основе природных и химических волокон. Опубликованные работы имеют экспериментальный характер и на публикациях не освещаются механизмы взаимодействия отдельных компонентов аппретирующего раствора волокнистым субстратом, в связи с чем, считается актуальным разработка технологии заключительной отделки смесевых тканей и установление механизма процессов.

***Характеристики методик, примененных в исследовании.*** В диссертации использованы традиционные физико-механические методы оценки свойств смесевых текстильных материалов до и после химической обработки, а также современные методы физико-химических исследований, таких как инфракрасная (ИК) спектроскопия. Установлен механизм взаимодействия компонентов аппретирующей ванны с

волокнами смесевой ткани с использованием вышеуказанных методов исследований.

***Теоретического и практического значения результатов исследования.*** Разработана теория совмещения процессов малоусадочной и огнезащитной отделки. Установлено преимущество однованного способа заключительной отделки. Исследован процесс придания огнестойкой отделки Хлопко-нитроновой смесевой ткани технического и бытового назначения составом на основе фосфорной кислоты, предложен технологический режим для проведения процесса. Исследован процесс придания гидрофобной отделки Хлопко-нитроновой смесевой ткани бытового назначения составом на основе композиции амида жирных кислот (АЖК) и акриловой эмульсии (АЭ), предложен технологический режим для проведения процессов.

***Характеристики структуры работы.*** Диссертация изложено на 82 страницах машинописного текста, содержит 19 таблиц и 24 рисунка. Работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованной литературы 64 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель и задачи исследования, изложена новизна работы. В литературном обзоре проведен ретроскопический анализ публикаций, относящихся современному состоянию отделки текстильных материалов, в частности к заключительной отделке текстильных материалов. Во второй главе приведены объекты и методы исследований, использованные в работе. В третьей главе изложены и обсуждены результаты проведенных экспериментальных исследований.

## **ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ**

### **1.1 Анализ работ о заключительной отделке текстильных материалов**

Заключительная отделка тканей в отличие от процессов беления, крашения, печатания включает ряд специфических процессов: аппретирование, увлажнение, расширение, выровнение утка, глажение, стрижка, сообщение различных устойчивых или кратковременных эффектов – серебрение, блеск, стойкое теснение, придание новых свойств- водоотталкивающих, огнеупорных, а также складывание тканей, которое улучшает их внешний вид и качество. Следовательно, задача заключительной отделки состоит в том, чтобы придать тканям законченный товарный вид, красивое и высоко эстетичное оформление, равномерную, установленному стандарту ширину, устранить разнообразные дефекты, придать требуемую жесткость или мягкость, эластичность, драпируемость, а также новые свойства. Целью заключительной отделки является улучшение внешнего вида тканей и придание им новых, в том числе специальных свойств, улучшающих их качество [3].

### **1.2. Современные технологии огнезащитной отделки текстильных материалов**

Под огнезащитной отделкой понимают обработку ткани растворами различных антипиренов, которые препятствуют распространению пламени при зажигании ткани [4]. Проблемы огнезащитной отделки принадлежат к числу наиболее важных в заключительной отделке изделий из смесей волокон. Обычно пиролитические свойства компонентов волокнистых смесей полностью сохраняются в смесях, т.е. для этих компонентов процесс горения в смесях не изменяется по сравнению с горением в отсутствие других компонентов. Обеспечение огнестойкости смесей тем

сложнее, чем выше содержание синтетического компонента (ПА, ПЭ ) в смеси.

Описано получение огнестойкого волокна, не содержащего полимеров на основе ПЭТФ с добавкой фосфор органических средств TR175 и TR24. Определяли влияние содержания фосфор органических соединений на кислородный индекс материала [5]. Методами ИКС с Фурье-преобразованием, ЯМР и элементного анализа исследовали влияние обработки 2,2-дигидроксиметилпропан-1,3-диолилбисфенилфосфонатом на огнестойкость тканей из смеси полиэтилентерефталатного волокна и хлопкового волокна 70/30 [6].

Все способы защиты текстильных материалов от действия огня основаны на следующих принципах: нанесение на ткань веществ, которые при температуре горения разлагаются с выделением негорячих газов; образование на ткани негорючей пленки, защищающей волокно при горении от контакта с воздухом; химическое преобразование функциональных групп волокна и повышение устойчивости макромолекулярных цепей к термическому расщеплению [7].

Наиболее простой способ придания текстильным материалам огнезащитных свойств включает обработку их различными растворимыми в воде неорганическими соединениями на основе фосфатов, сульфатов, хлоридов, бромидов и карбонатов аммония, а также различных смесей буры и борной кислоты. Составы на основе буры и борной кислоты в соотношении 7:3 или 1:1 при нанесении их в количестве 10-15% от массы ткани прекращают ее горение после удаления источника огня, однако тление сохраняется ещё в течении 10-20 сек. Для ликвидации тления в смесь буры и борной кислоты добавляют гидрофосфат аммония в соотношении 7:3:5.

В практике отделочного производства наибольшее распространение нашли способы огнезащитной пропитки хлопчатобумажных тканей, основанные на этерификации целлюлозы о-ортофосфорной кислотой.

Практически эта реакция протекает с большой деструкцией целлюлозы. Снижение потерь разрывной нагрузки достигается при использовании смеси о-ортофосфорной кислоты с азотосодержащими соединениями: мочевиной, дициандиамидом, аммиаком и другими соединениями.

Авторами работы исследовали огнестойкость тканей из смеси нейлон/хлопок: отделанных диметилдиоксимочевиной, связанной ковалентными связями фосфорсодержащими олигомерами, содержащими ОН-группы при различных значениях рН. Показано, что ткани, отделанные при рН=2-6, сохраняют огнестойкость после 40-50 стирок [8]. Для замены вредных для человека огнезащитных покрытий, содержащих бром и сурьму, предлагается использовать огнезащитные системы, образующие из пены защитные покрытия, которые препятствуют показанию кислорода в зону горения материала и способствуют его тушению. Система содержит полифосфат аммония, выделяющей при горении фосфорную кислоту, вещества на основе меламина, которые при термическом разложении образуют аммиак и азот, поглощающие тепло и способствующие образованию пены, и компоненты, усиливающие процесс пенообразования. Огнезащитные покрытия наносятся на нижнюю сторону ковровых материалов, используемых для отделки салона автомобиля [9].

Также огнестойкие изделия получают путем пропитывая волокнистый материал водным раствором гуанидиновых соединений с содержанием Р 4-6,5% и рН=4,5-6,5 при 20° с добавкой 8-12 г аминосульфоновой кислоты или 9,5—15 г сульфата аммония и возможно, 0,7-1,3 г ацетата или мочевины на 100 г состава [10]. Сообщается об исследовании влияния нанесения огнезащитных препаратов на огнестойкость трикотажного полотна. Сначала на отбеленные хлопчатобумажные трикотажные полотна наносили огнезащитные препараты разной степени огнестойкости для определения их влияния на огнестойкость полотна. Результаты исследования показали, что концентрация огнезащитного препарата, а также температура и

продолжительность термофиксации являются важными параметрами, обеспечивающими получение полотен с огнестойкостью, удовлетворяющей требованиям [11].

Разработан метод придания огнезащитных свойств материалам и изделиям легкой промышленности модификацией фосфорсодержащими замедлителями горения под воздействием энергии лазерного СОз-излучения. Определены оптимальные параметры модификации (плотность мощности ЛИ  $5.3 \text{ Вт/см}^2$ , продолжительность обработки 30 с, концентрация ЗГ в растворе 5-10%, продолжительность пропитки 100-120 с), позволяющие получать огнезащищенные материалы с высокими эксплуатационными свойствами. Кислородный индекс полотен возрастает до 29 5-42%, прочность при разрыве на 8.5-21%, устойчивость к истиранию на 5-12% без ухудшения гигроскопичности и воздухопроницаемости. Метод обеспечивает экономию дорогостоящего сырья - замедлителей горения за счет проведения модификации из низкоконцентрированных растворов и позволяет расширить ассортимент огнезащищенных материалов [12].

В работе [13] рассмотрена эффективность огнезащитного средства для ХБ тканей на основе смеси суспензии красного Р и раствора  $\text{ZnCl}_2$ . Обработку вели при расходе 5,6 г безводной смеси на 100 г ткани. Обсуждён механизм действия этого средства на основе теории свободных радикалов. Для придания огнестойкости хлопковое волокно обрабатывают огнезащитными средствами, являющимися продуктом взаимодействия мочевины с хлоридом тетраоксиметилфосфония. Обработку ведут в течение 5-30 мин. при  $40^\circ$  и фиксируют при  $80-160^\circ$  [14].

Индийскими учеными исследовано влияние обработки  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , РЬО,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и N-метилдиэтиленоксид мочевиной на огнестойкость и воспламеняемость шёлковых и ПЭф тканей. Определено влияние промывки на огнестойкость тканей [15].

Рассмотрены огнезащитные средства, используемые для (R)огнезащитной обработки Ц-волокна, такие как PYROVATEX<sub>w</sub>, PYROVATIM®, FLOVAN® и средства, используемые (к) для стирки и химчистки тканей типа OLEOPHOBOL<sub>w</sub> и/ftPHOBOTECH4<sup>^</sup>. Описаны нормы, регламентирующие огнестойкость тканей из Ц-волокна и экологичность этих средств [16].

Исследовали огнезащитные свойства хлопковых тканей, обработанных N-метилолдиметилфосфонпропиленгликолем, диметилолдиоксиэтилмоче-виной и триметилолмеламином. Определяли предельный кислородный индекс хлопковых тканей, обработанных этими огнезащитными средствами [17].

Для придания огнестойкости ПЭФ волокно пропитывают жидкостью, содержащей 0,1-30% огнезащитного средства формулы  $(C_6H_5-C_6H_5-O)_p-P(=O)-(O-A)_z$ , где А — нафтил, воз можно замещённый алкильными группами  $C_1-4$ ;  $p=1-3$ , при 100— 200° и норм. давление или при 80-130° и давление 0,1-0,2 МПа [18]. Методом дифференциально-термического анализа изучены свойства производных фосфорной и метилфосфиновой кислот. Найдена взаимосвязь между термическими свойствами исследованных ФОС и эффективностью огнезащитного действия текса-фана 43, модифицированного тексафана, пирена Т-2 и те- трааммонийной соли ОЭДФК. На основании проведенных исследований показано, что высокая эффективность модифицированного тексафана, пирена Т-2, тексафана 43, как замедлителей горения, обусловлена наличием в технических продуктах хлорида аммония, разложение которого сопровождается поглощением значительного количества тепла и протекает в температурной области, близкой к температурному интервалу разложения целлюлозы 170 ..400°С [19].

Новое фосфорсодержащее соединение, поли(2-гидрокси пропилен спироциклич. пентаэритриолбисфосфонат), представляет собой прекрасный огнезащитный реагент для ПЭТФ ткани. С помощью Фурье-

ИКС и синхротронного рассеяния рентгеновских лучей изучен механизм образования углерода [20] и методами ТГА исследовано влияние обработки  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  на огнестойкость хлопковых тканей. Рассмотрено влияние обработки на скорость термич. Разложения целлюлозы [21].

Производства огнестойких текстильных материалов с использованием в качестве огнезащитных отделочных препаратов водорастворимых солей — полифосфатов аммония (ПФА), и бромсодержащих полифункциональных антипиренов в качестве закрепителей ПФА на тканевых материалах при их полимеризации с образованием сетчатых полимеров является перспективным. Методом измерения кислородного индекса проведена оценка огнезащитных показателей, ИК-спектроскопия позволила охарактеризовать термические продукты деструкции [22]. Установлено активирующее влияние лазерного излучения на процессы сорбции при огнезащитной обработке текстильных материалов, обеспечивающее ускорение процесса сорбции замедлителей горения в 4-6 раз, что позволяет интенсифицировать процесс модификации. При этом формируется более упорядоченная структура волокон с высокими физ.-мех. свойствами и пониженной горючестью. Кислородный индекс возрастает на 9,5-21,5% [23].

### **1.3. Технологии гидрофобизации текстильных материалов**

В работе авторов [24] рассмотрены современные способы гидрофобизации натуральных материалов легкой промышленности. Описаны теоретические основы процесса гидрофобизации материалов.

Водоотталкивающие средства применяют для придания тканям гидрофобных (водоотталкивающих) свойств. Внесение разнообразных веществ на ткани с целью снижения их гидрофильности является одним из наиболее старых видов заключительной отделки. Еще древние китайцы и южноамериканские индейцы использовали для этой цели различные

растительные соки, а в Европе примерно с XIV века использовали льняное масло. С 1823 г. стало развиваться производство прорезиненных тканей, а для отделки начали использовать алюминиевое мыло.

Известно, что природные и искусственные вязкие целлюлозные волокна легко впитывают влагу, этому способствуют многочисленные капиллярные поры волокна. Ткани из этих волокон при попадании воды быстро промокают. Для предотвращения смачиваемой на ткань наносят различные водоотталкивающие вещества или покрывают сплошной, нерастворимой в воде пленкой, вследствие чего капли воды уже не впитываются, а стекают, не смачивая ткань, или остаются на ее поверхности. Различают два вида отделки тканей с целью сообщить им гидрофобные свойства: водонепроницаемая и водоотталкивающая. При водонепроницаемой отделке поры и поверхность ткани покрываются сплошной пленкой, прочно удерживаемой на поверхности. Такая ткань получается водоупорной и непроницаемой для воды, водяного пара и воздуха. При водоотталкивающей отделке — пропитывании гидрофобными препаратами — ткань сохраняет воздухопроницаемость, а водоотталкивающие свойства приобретает за счет покрытия волокон гидрофобными веществами или за счет химического взаимодействия их с целлюлозой, т. е. в результате изменения характера поверхности волокон.

Целевое назначение гидрофобной обработки волокнистых материалов определяется ассортиментом изделий. Для верхней одежды требуется придание гидрофобности при сохранении пористости изделий, чтобы обеспечить комплекс санитарно-гигиенических свойств — свободный газообмен и диффузию паров воды, выделяющихся на поверхности человеческого тела. Для технических тканей (палаточные ткани, ковры, подстилки, брезенты для грузовых машин) часто требуется придание водонепроницаемости. Некоторые ткани должны быть умеренно пористыми, чтобы обеспечить комфорт, и одновременно воздухопроницаемыми для защиты от холодного воздуха и т. д.

Остановимся о гидрофобизирующих композициях. Гидрофобизирующие композиции – это многокомпонентные соединения различных классов, применяемые в водной среде, органических растворителях окуночным и аэрографическим методами, в целях придания текстильным полотнам или изделиям из текстиля, определенных физико-химических и механических свойств, таких как: водостойкость, уплотнение структуры ткани (жесткий и наполненный гриф), повышенная сопротивляемость усадке и воздействию химических веществ. В настоящее время в текстильной промышленности существует множество методов придания тканям из различных волокон водоотталкивающих свойств с помощью множества гидрофобизирующих материалов или как еще их принято называть в этой отрасли ТВВ (текстильно-вспомогательные вещества). Все эти ТВВ с гидрофобными свойствами можно условно разделить на две группы. К первой группе относятся соединения, образующие эмульсии. Эти соединения вводятся в текстильное полотно окуночным методом отдельно или вместе с другими веществами. При введении в водную среду данные вещества осаждаются на поверхности волокон ткани, а затем сорбируются ими, заполняя поры и капилляры. При отверждении полимера (гидрофобного вещества) на поверхности волокна образуется полимолекулярный слой, обладающий высокой адгезией к волокну и придающий ему водоотталкивающие свойства [25].

Композиция для придания ткани, шерстяной ткани и другим подложкам упомянутых свойств содержит: а) катионную дисперсию, содержащую фторакрилатный СПЛ с температурой стеклования, равной температуре окружающей среды; б) катионную дисперсию, содержащую фторакрилатный СПЛ с температурой стеклования 80-100°; в) неионогенный гидрофильный сложно полиэфирный мягчитель и г) водо- и масло отталкивающее средство, содержащее эмульсию неорганично. соли.

Нанесение композиции на подложку производят с помощью ручного валика или ручного насоса со сжатым воздухом [26].

Для придания гидрофобности на шёлковые ткани напыляют ПТФЭ с использованием магнетронного распылителя. Свойства тканей с покрытием исследовали методами атомно-силовой микроскопии, ИКС отражённого света с Фурье-преобразованием и ДСК. Показано, что покрытие имеет хорошее сцепление с тканью при 68—130°. Повышение давление напыления приводит к уменьшению гистерезиса краевого угла смачивания [27].

Микрофибриллированную целлюлозу модифицировали 3 соединениями: 3-аминопропилтриэтоксисиланом; 3-глицидоксипропилтриметоксисиланом и титанатом. Модификация этими соединениями изменяет свойства ПВ целлюлозы, превращая её из гидрофильной в гидрофобную, что подтверждено измерением краевого угла. Необработанные образцы целлюлозы использовали в композитах с ЭС. Более высокую прочность адгезии микро фибрилл целлюлоза с ЭС и лучшие механические свойства композитов получены в случае модифицированных [28].

Авторы работы [29] гексагональные призмы ZnO наносили на хлопковые ткани методом автокаталитического хим. восстановления. Для получения ZnO с малыми размерами частиц использовали водный раствор нитрата Zn как источник ионов  $Zn^{2+}$ , а в качестве восстановителя использовали диметиламиноборан. Методом рентгеновской дифракции установлено, что частицы ZnO имеют гексагональную кристаллическую структуру вюртцита, а методом СЭМ показано, что хлопковые волокна равномерно покрыты гексагональными призмами, имеющими одинаковый базовый размер ~500 нм и высоту 1 мкм. Оптические измерения показали, что нанесение ZnO на ткани сильно снижает их пропускание в УФ-видимой области света. Другой важной характеристикой тканей с

нанесенным ZnO являются их супер гидрофобные свойства с краевым углом смачивания водой  $150^\circ$ . Разработанный способ придания хлопковым тканям новых функциональных свойств хорошо воспроизводится, легко масштабируется, является дешевым и может найти широкое применение.

Разработан способ получения гидрофобных, сшитых, фото активных хлопковых тканей посредством их обработки нано частицами  $TiO_2$  и 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислотой в УЗ-ванне. Фото активность обработанной ткани определяли по обесцвечиванию прямого красителя (DirectSkyBlue 5B) при облучении УФ-светом с длиной волны 254 нм. Обработанные ткани имеют умеренную гидрофобность в сочетании с фотоактивностью и сшивкой. Изменение цвета при УФ-облучении было выше у тканей, обработанных  $TiO_2$ . Фотоактивность тканей снижается после многократных стирок. Несминаемость тканей существенно снижается после обработки нано частицами  $TiO_2$ . Методом СЭМ показано наличие слоя  $TiO_2$  на хлопковых волокнах. Экспериментальные данные обработаны с использованием методологии поверхности отклика (RSM) с планированием состава и трех оптимизированных моделей [30].

Синтезированы 2 типа фторированных диблок-СПЛ, которые наносили как водоотталкивающее покрытие на хлопковые ткани. Первый диблок-СПЛ состоял из блоков поли-2-(перфторгексил) этилакрилата (ПФЭА) и поли-(триизопропилоксисилил)пропил-метакрилата (ПИСПМА), а др. из блоков ПФЭА и полиглицидил-метакрилата (ПГМА). Блок ПФЭА придает покрытию низкое поверхностное натяжение и водоотталкивающие свойства, а блоки ПИСПМА и ПГМА, содержащие алкоксисилановые и эпоксидные группы, обеспечивают присоединение СПЛ к хлопковой ткани. Для придания хлопковым тканям водоотталкивающих свойств использовали простую процедуру нанесения покрытия. Для оценки

долговечности нанесенных покрытий ткани экстрагировали, промывали, подвергали стирке и после проведения этих процедур измеряли краевой угол смачивания водой. Покрытие диблок-сополимером ПФЭА-ПИСПМА придает тканям высокие гидрофобные свойства, однако стабильность покрытия была низкой, в то время как ткани с покрытием из блок-сополимера ПФЭА-ПГМА имели краевой угол смачивания водой  $>150^\circ$  и высокие водоотталкивающие свойства даже после жестких испытаний [31].

Авторами работы [32] предложен простой экологически чистый, энергосберегающий метод получения односторонних супер гидрофильных гидрофобных хлопковых тканей с регулируемой поверхностной текстурой и химическим составом на нано- и микроуровне. Получены стабильные ультра гидрофобные поверхности с краевым углом смачивания водой  $146^\circ$ , а также экстремальные супер гидрофильные поверхности. Гидрофобные водоотталкивающие хлопковые ткани получены посредством обработки плазмой и нанесения покрытия из алмаз подобного углерода путем осаждения паров. Методами атомно-силовой микроскопии, Фурье-ИКС нарушенного полного внутреннего отражения и рентгеноэлектронной спектроскопии, а также определением краевого угла смачивания исследовали влияние различных прекурсоров для предварительной обработки плазмой, таких как Na, Ag или O<sub>3</sub> на свойства покрытия из алмаз подобного углерода. Ткани с покрытием из алмаз подобного углерода сохраняли супер гидрофобные свойства даже по истечении 12 месяцев.

Также предложен простой метод сонохим. синтеза супер гидрофобного органо-неорганического гибридного покрытия на хлопковых тканях посредством со гидролиза и соконденсациитетраэтилоксисиланов и алкилтриалкоксисиланов в присутствии щелочного катализатора. Исследовали влияние

алкильной цепи (метил, октил, гексадецил) в силанах и времени реакции на свойства покрытия. Поверхностную структуру тканей с нанесенным покрытием исследовали методами СЭМ, Фурье-ИК- и энергодисперсионной спектроскопии, а также отражательной спектрофотометрии. Смачиваемость тканей определяли по измерению краевого угла, угла скатывания капли и устойчивости к смачиванию смесями этанол- вода, имеющими различное поверхностное натяжение. Показано, что на обработанных тканях находится равномерное, тонкое наноразмерное покрытие, состоящее из гибридных нано частиц кремнезема. Ткани имеют краевой угол смачивания  $>150^\circ$ , а угол скатывания капли воды  $6-24^\circ$ . Ткани, обработанные силанами, содержащими длинную алкильную группу, и в течение более длительного времени реакции имеют повышенные водоотталкивающие свойства. Все покрытия были прозрачными и не влияли на цвет тканей, имели высокую устойчивость к многократным стиркам. Механические свойства тканей почти не изменялись [33].

Для придания хлопковым тканям долговременных и устойчивых супер гидрофобных свойств использовали диблок-СПЛ с блоками из полиглицидилметакрилата (ПГМ) и поли-2,2,2-трифтор-этилметакрилата (ПТФЭМ), которые синтезировали методом радикальной полимеризации с переносом атома. При обработке тканей блок ПТФЭМ снижает поверхностную свободную энергию, а блок ПГМ присоединяется к поверхности хлопковых волокон с образованием ковалентных связей посредством раскрытия эпоксидных групп и их взаимодействием с ОН-группами на поверхности хлопковых волокон и реакции самосшивки. Методами СЭМ и АСМ показано образование на поверхности микроволокон хлопковых тканей нано- и микро размерной шероховатости за счет наношишек, созданных СПЛ. Модифицированные хлопковые ткани имеют отличные водоотталкивающие свойства, краевой угол смачивания

$\sim 163^\circ$  и угол скатывания капли воды  $\sim 3^\circ$ . Химически связанный с хлопковым волокном фторированный ПТФЭМ обеспечивает тканям длительные и прочные супергидрофобные свойства. Модифицированные ткани устойчивы к мех. трению наждачной бумагой, к стиркам, УЗ-обработкам в среде ТГФ и триф-тортолуола, к кислотным и щелочным растворам, УФ-облучению и даже кипячению в ТГФ и трифтортолуоле [34].

Предложены способы и подобраны составы для придания поверхности хлопчатобумажных тканей водоотталкивающих свойств. Измерены углы смачивания, образуемые каплями воды с покрытиями образованными фторсиланами различного строения на поверхности покровных стекол и на поверхности ткани. Показано, что если имеет место агрегация молекул фторсилана в обрабатываемом растворе, то возможно достижение супергидрофобности поверхности хлопчатобумажной ткани [35].

Поверхностную модификацию целлюлозных волокон осуществляли водопаровой плазмой при низком давлении с последующим применением замачивания-сушки-отверждения и нанесения покрытия по золь-гель процессу водо- и маслоотталкивающих прекурсоров фторалкилфункциональных силоксанов (ФАС), позволяющих создавать на поверхности целлюлозных тканей „эффект лотоса“. Для оценки супергидрофобных, олеофобных и самоочищающихся свойств измеряли краевой угол смачивания водой ( $154^\circ$ ), н-гексадеканом ( $140^\circ$ ) и угол скольжения воды ( $7^\circ$ ). Химические и морфологические изменения волокон исследованы методами рентгеноэлектронной и Фурье-ИК спектроскопии, атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что после предварительной обработки плазмой возрастает полярность поверхности, ее шероховатость и площадь поверхности тканей. Последующая обработка ФАС незначительно повышает шерохо-

ватость поверхности, сопровождаемая снижением площади и свидетельствующая о существенном изменении архитектуры поверхности. Поверхность приобретает эффект лотоса. Предварительная обработка плазмой повышает эффективную концентрацию и сетку ФАС на ткани, которая обладает повышенным отталкиванием после повторяющихся стирок по сравнению с тканями с покрытием ФАС, но необработанной плазмой. Кроме того, обработка плазмой увеличивает концентрацию кислородосодержащих функциональных групп на поверхности, что повышает адгезию ФАС к ткани и устойчивость покрытия ФАС к стиркам [36].

Хлопковые ткани с односторонней супергидрофобностью получали посредством финишной отделки пеной фторполимера. Ткани имеют ассиметричную смачиваемость лицевой и изнаночной сторон, одна из сторон сохраняет присущую ткани гидрофильность, а другая обладает водоотталкивающими свойствами. Супергидрофобная сторона имеет низкий гистерезис краевого угла смачивания водой  $151/144^\circ$ , капли воды легко скатываются с поверхности ткани, что указывает на самоочищающуюся способность ткани. Необработанная гидрофильная сторона ткани способна сорбировать 44% воды. Супергидрофобная сторона ткани сохраняет способность передавать влагу, также как и необработанная хлопковая ткань. Химически сшитый фторполимер на поверхности ткани показал высокую устойчивость к стирке. Ткани с ассиметричной или градиентной смачиваемостью могут найти широкое применение при переносе жидкостей в одном направлении, регулировании влажности, при обессоливании морской воды, для разделения смесей вода/масло и в топливных элементах [37].

Синтезированы теломеры тетрафторэтилена (ТФЭ) в растворе хлористого бутила с использованием радиационно-химического способа инициирования реакции. Осуществлено модифицирование

поверхности полиэфирного материала теломерами ТФЭ для придания ткани сверхгидрофобных свойств [38].

Авторы работы [39] модифицировали полиэфирный текстильный материал на основе использования растворов теломеров гетрафторэтилена в ацетоне и хлористом бутиле. При обработке ткани применяли продукт из различной длины фторуглеродной цепи. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о зависимости получаемых гидрофобных свойств текстильного материала (водопоглощение, краевой угол смачивания, время впитывания капли) от длины фторуглеродной цепи. Один из предлагаемых способов гидрофобизации полиэфирных текстильных материалов основан на формировании покрытия из растворов ультрадисперсного политетрафторэтилена в сверхкритическом диоксиде углерода. Сверхкритический диоксид углерода обеспечивает высокую растворимость гидрофобных препаратов и абсолютную смачиваемость поверхности гидрофобных полимерных материалов, способствует набуханию полиэфирных волокон. В качестве гидрофобизатора использовался ультрадисперсный порошок политетрафторэтилена торговой марки „Форум“, разработанный Институтом химии Дальневосточного отделения РАН [40].

Проведена обработка полиэфирной ткани из среды сверхкритического диоксида углерода (СК СО<sub>2</sub>) фторсодержащих парафинов при различных параметрах - количестве модификатора, температуре процесса. СК СО<sub>2</sub> обеспечивает высокую растворимость гидрофобных веществ, и абсолютную смачиваемость поверхности гидрофобных полимерных материалов, позволяет равномерно модифицировать поверхностные и приповерхностные слои полимерного материала. Фторсодержащее гидрофобное соединение осаждается на внешней поверхности каждого отдельного волокна

из которого состоит текстильный материал, образуя новую модифицированную поверхность. При этом текстильный материал остается „дышащим“, как и первоначальный, т. к. его волокнистая структура не изменяется [41]. Исследованы гидрофобные покрытия, сформированные на полиэфирной ткани при обработке теломерными растворами, полученными радиационно-химическим способом в ацетоне и хлористом бутиле, с использованием методов ИК спектроскопии, энергодисперсионного анализа и атомно-силовой микроскопии. Оценены гидрофобные свойства текстильного материала традиционными для текстильной химии способами. Предложены условия, определяющие получение на поверхности нитей фторполимерного тонкого, высокогидрофобного, равномерного, бездефектного покрытия, устойчивого к эксплуатационным воздействиям [42].

Методами сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии фотоэлектронов, выделяющихся под действием рентгеновских лучей и определения краевого угла смачивания исследовали миграцию сегментов органических силоксанов на боковых акриловых цепях полимеров. Рассмотрено влияние миграции силоксанов на свободную энергию поверхности и на гидрофобность поверхности шерстяных тканей [43]. Методом электроформования получили волокнистые маты из полистирола с включением частиц Fe и исследовали гидрофобность полученных магнитных тканей с и без приложения магнитного поля. Показано, что в присутствии магнитного поля гидрофобность возрастает и уменьшается гистерезис краевого угла смачивания. Установлено, что краевой угол смачивания и гистерезис возрастают с уменьшением диаметра волокна [44]. Методами ИКС с Фурье-преобразованием, гель-проникающей хроматографии и измерения механических свойств исследовали влияние обработки гидрофильным средством на основе олигомеров ПУ, полученным реакцией ПЭГ,

содержащего сульфоновые группы, с изофорондиизоцианатом на свойства тканей из ПЭТФ-волокна [45].

В работе [46] в качестве гидрофобизаторов предлагаются продукты конденсации силанов (метилтрихлорсилан) с гликолями или их смесью. Применяют полученные продукты для обработки волокон, бумаги, минеральных веществ. В работе [47] исходные и модифицированные нанотрубки наносили в виде блоков на хлопчатобумажную основу, имитируя указанную структуру и придавая ей гидрофобные свойства. Контактный угол смачивания был  $>150^\circ$ . Указанные образцы имеют потенциальные свойства электропроводников.

Фирма «Freudenberg New Technologies» разработала приятное на ощупь и экологичное покрытие PURTEX на водной основе, которое не содержит органических растворителей, фторкарбонатов, C/металлоорганических катализаторов и других химикатов. Гидрофобное покрытие представляет собой водную эмульсию полиуретана, которая легко наносится на ткань и затем фиксируется на ней при температуре  $120-150^\circ$ . Дополнительные его достоинства - высокая стойкость на истирание, износ и старение [48]. Для получения ультрагидрофобных текстильных изделий используют волокно из лотосовых листьев, покрытое слоем нефторированного полимера, наполненного функционализированными наночастицами [49].

Низкая механическая стабильность супергидрофобных поверхностей ограничивает их практическое применение. Предложен простой способ получения долговечных супергидрофобных текстильных материалов посредством нанесения покрытия погружением в нанокомпозитный раствор органосиланов, не содержащих фтора. Показано, что тип органосилана, его молярное соотношение в прекурсор, концентрация воды и параметры нанесения покрытия погружением (концентрация нанокомпозита,

время УЗ-обработки и отверждения) сильно влияют на супергидрофобность и устойчивость к истиранию покрытия на текстильном материале. В оптимальных условиях супергидрофобное покрытие имеет отличную мех., хим. стабильность и стойкость к воздействию окружающей среды. При оценке стабильности покрытия в различных условиях краевой угол смачивания не изменялся и капли воды на материале имели форму близкую к сферической. Незначительное снижение супергидрофобности легко восстанавливали повторным окунанием материала в нанокompозитный раствор. Отличная стабильность супергидрофобных текстильных материалов и простой способ их получения открывает возможности их практического применения в различных областях, например, для разделения систем масло-вода [50].

Применение фторированных полиакрилатных латексов для водоотталкивающей отделки текстиля предпочтительней по сравнению с фторированными полиакрилатными растворами из-за их особых поверхностных свойств, низкой токсичности и экономичности. Использовали в качестве реактивного эмульгатора аммоний аллилоксиметилатнонилфенолэтоксилат сульфат (DNS-86) для получения самосшивающегося фторсодержащего полиакрилатного латекса без мыла (FMBN) со структурой ядро-оболочка сополимеризацией додекафторгептиламетакрилата, метилметакрилата, бутилакрилата и N-метиламида, а затем обрабатывали хлопчатобумажные ткани с FMBN. Показали, что полученные частицы латекса имели равномерную сферическую структуру ядро-оболочка со средним диаметром 116 нм. FMBN формирует гладкую пленку смолы на обработанной поверхности ткани/волокна. Гидрофобность FMBN обработанной ткани выше, чем у тканей, обработанных общей эмульсией без сшивки. Кроме того, вышеуказанные латексы не влияют на белизну обработанной ткани, однако делают обработанные ткани

жестче [51]

Супергидрофобное покрытие для тканей получено на основе сшитого эластомерного полидиметилсилоксана, содержащего хорошо диспергируемые наночастицы гидрофобного SiO<sub>2</sub>; и фторированный алкилсилан. Исследование нанесенного на ткани покрытия показало его долговечность к многократной машинной стирке, высокую износостойкость, устойчивость к кипящей воде, кислотам и щелочам, а также отличную устойчивость к загрязнению [52].

В работе [53] приведены данные исследования свойств полимерных и натуральных текстильных материалов, модифицированных неравновесной низкотемпературной плазмой. Наблюдается модификация гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности обрабатываемых материалов в зависимости от вида плазмообразующего газа и условий обработки; ускоряются сорбционные процессы в 2-2,5 раза. Потребительские свойства текстильных материалов с гидрофобной отделкой в большой степени зависят от свойств волокнистой основы, способа формирования полимерной пленки, используемых составов и режимов обработки, толщины покрытия. Исследовали роль отдельных компонентов обрабатывающей ванны и возможностей сочетания ингредиентов друг с другом в процессе отделки для формирования полимерной пленки в пористой структуре волокна, отвечающей заданному уровню эксплуатационных свойств с учетом назначения материала и готового изделия [54].

Для получения многофункциональных хлопковых волокон, обладающих водо- и маслоотталкивающими, антибактериальными и огнестойкими свойствами использовали трехкомпонентную эквимольную золь-смесь, состоящую из 1Н,1Н,2Н,2Н-перфтороктилтриэтоксисилана, 3-(триметоксисилил)-пропилдиметилоктадециламмонийхлорида и Р,Р-дифенил-N-(3-

(триметоксисилил)пропилфосфинамида, которые наносили на хлопковую ткань, используя золь-гель процесс. Наличие покрытия на хлопковых волокнах доказано методами Фурье-ИК- и рентгеноэлектронной спектроскопии. Установлено, что органо-неорганическое гибридная полимерная сетка, образованная на поверхности тканей, придает им гидрофобные (краевой угол смачивания водой  $135\pm 2$ ), олеофобные (угол смачивания н-гексадеканом  $117\pm 1$ ) и бактерицидные свойства, а также повышенную термоокислительную стабильность. [55]

Изобретение [56] относится к области формирования покрытий. Способ получения гидрофобного покрытия заключается в том, что на поверхность подложки осаждают гидрофобный полимер или сополимер. Гидрофобный полимер или сополимер осаждают на подложку с негладкой поверхностью, характеризующейся соотношением  $r > 1$ , где  $r$  - фактор шероховатости, определяемый отношением площадей реальной поверхности и ее геометрической проекцией на плоскость. Подложку вместе с полимером или сополимером помещают в реактор, реактор герметизируют и создают в нем раствор в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ . Осаждение проводят при давлении от 7 до 100 МПа и температуре от 35 до 200°C в течение времени от 15 мин до 24 час, после чего проводят декомпрессию. На поверхность водоотталкивающего элемента, полученного указанным способом, из раствора полимера наносят гидрофобное покрытие. Гидрофобное покрытие наносят из раствора гидрофобного полимера или сополимера. Одним из компонентов растворителя является сверхкритическая  $\text{CO}_2$ . Достигается повышение водоотталкивающей способности за счет придания поверхности ультрагидрофобных свойств.

Изобретение [57] относится к химической технологии волокнистых материалов, в частности к получению защитного

гидрофобного и олеофобного покрытия текстильного материала. Способ включает обработку материала раствором фторсодержащего соединения и последующее удаление растворителя. В качестве фторсодержащего соединения используют 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-тридекафтор-N-[3-(триэтоксисилил)пропил]-гептанамид, структурной формулы  $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_5-\text{C}(\text{O})-\text{HN}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ . Растворителем является слабо полярный органический растворитель из ряда: этиловый спирт, изопропиловый спирт, ацетон, тетрагидрофуран, толуол или сверхкритический диоксид углерода. Материалом является ткань или изделие из тканей ряда: хлопчатобумажной, шерстяной, плательно-жаккардовой, джинсовой, полиэфирной ткани. После удаления растворителя можно осуществлять дополнительную фиксацию гидрофобизатора обработкой горячим воздухом или путем каландрирования. Изобретение обеспечивает придание материалу эффекта супергидрофобности, характеризующегося значением краевого угла смачивания водой не менее  $120^\circ$  при скольжении капли по поверхности материала без смачивания, при этом полученное защитное покрытие устойчиво к действию стирок, и эффект супергидрофобности постиранных материалов восстанавливается путем температурной обработки. Обработанные текстильные материалы, оцененные по бальной шкале метода «ЗМ», обладают очень хорошими олеофобными свойствами. Способ является технологичным и не требует больших затрат.

## ГЛАВА II. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ РАБОТЫ

### 2.1. Характеристика исходных веществ

Качественные характеристики всех использованных ассортиментов приводятся в таблице 2.1.

Таблица 2.1

**Качественные характеристики смесевых тканей**

Тип материала	Плотность ткани, г/м <sup>2</sup>	Прочность при разрыве, N	Удлинения при разрыве, %		Воздухопроницаемость, см <sup>3</sup> /см <sup>2</sup> *сек
			Основа	Уток	
Хлопчатобумажная ткань	160	39,7	7.5	27.1	100,8
Смесевой трикотаж (10% нитрон: 90% хлопок)	196	567	28	20	17,43
Смесевая ткань (50% нитрон: 50% хлопок)	176	601	33	10	70,6

Характеристика использованных химических реагентов представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2

**Характеристика использованных химических материалов**

Наименование вещества	Формула	Молекулярная масса	ГОСТ
Бихромат калия	$K_2Cr_2O_7$	M=294	2652-91
Едкий натрий	NaOH	M=40	11078-91
Натрий хлор	NaCl	M=58.5	4264-77
Уксусная кислота	$CH_3COOH$	M=60	5.1600-91
Перекись водорода	$H_2O_2$	M=34	177-91
Натрий карбонат	$Na_2CO_3$	M=106	2156-91
ОП-10	$\begin{array}{c} R_1 \\   \\ C_6H_5O \\   \end{array}$	-	8433-91

	$R_2$		
Силикат натрия	$Na_2SiO_3$	M=122	13079-93
Натрий дигидро фосфат	$NaH_2PO_4$	M=120 Белый порошок	200-66
Ves Anti Crease SB-38	SB-38	-	-
Эмульсия поливинилацетатная (ПВА)	$[—CH_2—CH(OCOCH_3)—]_n$	- Белая эмульсия	18992— 73
Совун (40%)	$RCOONa$	-	7696-55
Глицерин	$C_3H_5(OH)_3$	M=92 Жидкость без цвета и запаха	6824-54
Мочевина	$NH_2-C(OH)=NH$	M=60 Бесцветный кристалл	6691-91
Ортофосфатная кислота	$H_3PO_4$	M=98 Бесцветные прозрачные кристаллы	31725-2012
Аммиак	$NH_3$	M=17 Бесцветный газ с запахом	6221-90
Хлорид кислоты	$HCl$	M=36,5	6552-80
Натрий бикарбонат	$NaHCO_3$	M=84	2156-76
Диметилформамид	$(CH_3)_2NCOH$	M=73 Бесцветный газ с запахом	5,703-91
Поливинилацетат	$[CH_2CH(OCOCH_3)]_n$	M=86	
Гидролизованый ПАН (К-4)	$[CH_2-CH(COOH)]_n$	M=72	ТУ Уз 6.1-5395
Мыло	$RCOO Na$	-	
Натрий дигидрофосфат	$NaH_2PO_4$	Белый порошок	
Bezaktiv S-LF	$K_p-SO_2-CH_2CH_2OSO_3Na$	Порошок	
BEZACRYLGRL 300	$R=NCL$	Порошок	

## 2.2. Методы исследования

### 2.2.1. Исследование сорбционных свойств

Сорбционные исследования проводят на высоковакуумной установке с ртутными затворами и кварцевыми весами Мак – Бэна, измерения проводят при 298 К и остаточном давлении воздуха  $10^{-3} \div 10^{-4}$  Па. На основании полученных данных рассчитывают удельную поверхность  $S_{уд}$ , суммарный объем пор -  $W_0$  и средний радиус капилляров –  $r_k$ .

$$C_{вол.} = C_{начал.} - C_{остат} \quad (2)$$

### 2.2.2. Определение интенсивности окраски

Интенсивность окраски окрашенных образцов, т.е. K/S, определяли на приборе «Machine Color System» в соответствии с методикой, описанной в работе [44]. Измерив, испытуемые образцы на спектрофотометре, подсоединенном к компьютеру, получили данные отражения измеряемого цвета (Reflect Data), данные интенсивности окраски (K/S Data) при различных длинах волн и графики отражения и интенсивности. Из данных Reflect Data выбирают такую длину волны, которой соответствует минимальное значение отражения. Исходя из выбранной длины волны, определяют интенсивность окраски окрашенного образца из данных K/S Data.

Интенсивность окраски K/S определяется на основе самых малых коэффициентов отражения (R) по формуле Кубельки – Мюнк - Гуревич: По данной теории для сильно излучающих и почти не пропускающие лучи поверхностей (ткани, бумаги) зависимость между оптическим показателем и концентрацией красителя на волокне выражается уравнением:

$$aC = K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} - \frac{(1-R_s)^2}{2R_s} \quad (3)$$

где: K – коэффициент поглощения света на материал;

S – коэффициент отражения света;

$R, R_0$ - коэффициент отражения окрашенных и белых образцов.

### **2.2.3. Прочность образцов к мыльным обработкам**

Обработка проводилась при [5] следующих условиях: ГОСТ 9733-81. Завернутый окрашенный образец, с одной стороны шелковая ткань, с другой стороны ткань из модифицированного нитрона помещают в стакан емкостью 50 мл с мыльным раствором 5 г/л. Обрабатывают в течении 30 минут при температуре 40<sup>0</sup>С. Затем образец промывают в холодной воде.

### **2.2.4. Определение прочности окраски к сухому и мокрому трению**

Проверку устойчивости [5] окрасок к трению проводится в соответствии с ГОСТ 9733.27-83. Испытание основано на закрашивании сухой или мокрой ткани при трении о сухой испытуемый образец на приборе, обеспечивающем перемещение смежной хлопчатобумажной ткани по поверхности испытуемого образца на расстоянии 100 мм с нагрузкой 9 Н и диаметром трущего стержня 16 мм.

При сухом трении образец помещают на основание прибора и фиксируют. Трущий стержень обтягивают смежной хлопчатобумажной тканью размером 5х5 см, следя за тем, чтобы трущая поверхность была гладкой, без складок. Трущий стержень помещают на испытуемую ткань и включают прибор на 10 ходов в одну сторону и обратно в течение 10с.

При мокрому трению испытание проводится аналогично, но смежную ткань предварительно смачивают дистиллированной водой в течении не менее чем 5 мин и отжимают до 100%. Испытуемая ткань остается сухой.

Оценивают закрашивание смежной хлопчатобумажной ткани. Для полотен указывают низкую из оценок, полученных при испытании в продольном и поперечном направлении. Более темные края следов трения при оценке не учитывают.

### **2.2.5. Определение воздухопроницаемости тканей**

Испытание проводили на приборе AP – 360SM. Перед началом испытания необходимо проверить уровень воды в резервуаре, в наклонном и нормальном манометре. Следить за правильностью подключения прибора к электросети. В зависимости от плотности ткани в сменный столик вставляется один из круглых отверстий с площадью 1, 1.4, 2, 3, 4, 6, 8, 11, 16 см<sup>2</sup>. потом образец материала размещается над камерой разрежения и прижимается с помощью зажима. Запускаем вентилятор прибора, когда гидростатическое давление в наклонном манометре подходит к 12,7мм.р.ст., останавливаем процесс и смотрим на вертикальный манометр, который показывает определённое гидростатическое давление. С помощью специальной таблицы определяем показатель воздухопроницаемости испытываемого образца в см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup>сек. [45].

### **2.2.6. Определение разрывной нагрузки и удлинения тканей**

Испытание образцов проводили на приборе AG – 1, предназначенном для измерения разрывных характеристик тканей, нитей и других текстильных изделий. Разрывная машина AG – 1 работает с помощью специальной компьютерной программы. Перед началом испытаний необходимо ввести в программу все предварительные параметры проведения испытаний. Согласно ГОСТу при испытании тканей на разрывные характеристики образцы по основе и утку режут в виде полос размером 300 x 50 мм. После этого образцы закрепляют в зажимы. Расстояние между зажимами 200 мм. При нажатии кнопки START верхний зажим начинает подниматься. После разрыва ткани на экране компьютера появляются результаты испытания в виде графика и в виде таблицы. На них отображается разрывная нагрузка в Н и разрывное удлинение в %.

### 2.2.7. Методика определения усадки ткани после стирки

Усадка ткани характеризуется изменением размеров в результате стирки и определяется как отношение разности размеров между метками – до стирки и выражается в %. Усадка определяется отдельно по основному и уточному направлениям ткани. Для определения исследования подбираются образцы по размеру шаблона (300x300). Размеры сторон размеченного квадрата, по которому определяется усадка ткани, составляет 200x200. Метку на образец наносят несмываемой краской. Расстояние метки измеряются, до точности 1 мм и они равны 200 мм. После подготовки образцов проводится стирка на машине (СМАТ). В машину заливается раствор составом: 4 г/л хозяйственного мыла и 1 г/л кальцинированной соды. Температура раствора должна быть 20-25<sup>0</sup>С. Продолжительность стирки 30 мин. После стирки образцы отжимаются резиновыми валиками. Промывают водой при температуре 20-25<sup>0</sup>С в течении 2 мин. После промывки образцы подвергаются глажению утюгом электрическим, массой 2,5кг, при температуре 200<sup>0</sup>С, используя подкладку из миткаля. После глажения образцы выдерживаются 10 минут и измеряют метку по утку и по основе. Усадка ткани по основе ( $Y_0$ ) и по утку ( $Y_y$ ) при начальном значении между метками, равным 200 мм, подсчитывается для каждого куса по формуле:

$$Y_0 = \frac{200 - P_0}{200} \cdot 100 = 100 - 0,5P_0, \% \quad (4)$$

$$Y_y = \frac{200 - P_y}{200} \cdot 100 = 100 - 0,5P_y, \% \quad (5)$$

где:  $P_0$ ,  $P_y$  – среднее арифметическое значение расстояний между метками по основе и утку после стирки и глажения.

### 2.2.8. Методика определения огнестойкости ткани

Для испытаний берут образцы размером 220x170 мм, восемь – в направлении утка (по ширине) [46]. Если ткань имеет различные

поверхности, то образцы исследуют с двух сторон. Перед испытаниями образцы кондиционируют при температуре  $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$  и относительной влажности  $(65\pm 2)\%$  в течение 24 ч. Каждый образец после его удаления из атмосферы, где он кондиционировался, должен быть испытан в течение 3 мин или помещен в герметичный контейнер до испытаний. Текстильные материалы с огнезащитной обработкой должны быть подвергнуты ускоренному гидролизу и испытаны до гидролиза и после него. Ускоренный гидролиз проводится следующим образом: образец материала полностью погружается в емкость, содержащую водопроводную воду, при комнатной температуре на 72 ч со сменой воды через каждые 24 ч. Емкость должна быть такой, чтобы отношение массы образцов к массе воды составляло 1:20. Сушку образцов проводят отжимом между слоями фильтровальной бумаги и последующим высушиванием при температуре  $70^{\circ}\text{C}$  в течение 6 ч.

Перед началом испытаний на основание прибора под образцом укладывают слой хлопчатобумажной ваты толщиной 10 мм. Вату кондиционируют вместе с образцами. Перед испытаниями газовую горелку прогревают в течение 2 мин. Высоту пламени регулируют вентилем и в вертикальном положении горелки она должна составлять  $(40\pm 2)$  мм.

Образец ткани закрепляют на рамке таким образом, чтобы нижняя кромка образца выходила за нижнюю шпильку на 5 мм. Горелку устанавливают в горизонтальном положении на 40 мм выше нижней кромки образца и придвигают к образцу на расстояние, равное 17 мм. Время действия пламени на образец – 4с.

При отсутствии устойчивого горения проводят испытание на новом образце, не изменяя положения горелки. Время воздействия пламени увеличивается до 15с. В случае отсутствия устойчивого горения образца необходимо изменить положение горелки: установить горелку под углом  $60^{\circ}$  к горизонтали и расположить ее в соответствии с рисунком 4 таким

образом, чтобы пламя касалось нижней кромки образца. Время воздействия пламени на новый образец – 5с.

Классификационные испытания проводят на 5 образцах в направлении основы (по длине) и на 5 образцах в направлении утка (по ширине), используя те же условия зажигания, при которых были получены устойчивое горение или наибольшая длина обуглившегося участка при проведении опытов в указанной выше последовательности. При проведении испытаний регистрируются: время остаточного горения, наличие пробежки пламени по поверхности образца, наличие загорания или тления хлопчатобумажной ваты от падающих частей или горящих капель испытуемого образца. После проведения испытаний измеряется длина обугленного участка.

#### **2.2.9. Методика определения гидрофобности ткани**

На элементарной пробе размером 30x70 мм проводят линию на высоте 35 мм, элементарную пробу накалывают на крючок с грузом и погружают в сосуд с дистиллированной водой. Образующиеся на элементарной пробе пузыри воздуха сбивают стеклянной палочкой или пинцетом и следят, чтобы она была полностью погружена в воду. Время погружения -  $(60 \pm 1)$  мин. Затем крючок с элементарной пробой вынимают из сосуда и подвешивают на перекладину для стекания избытка влаги. Через  $(30 \pm 5)$  с отрезают ножницами нижнюю половину элементарной пробы по отмеченной линии, предварительно расправив ее при помощи пинцета, а оставшуюся часть кладут в стаканчик для взвешивания, закрывают его, взвешивают, высушивают в открытых стаканчиках до постоянной массы при температуре  $(107 \pm 2)$  °С. Стаканчики закрывают, выдерживают для охлаждения в эксикаторе с обезвоженным хлоридом кальция и снова взвешивают с той же погрешностью.

## ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 3.1. Разработка технологии заключительной смесевой ткани (хлопок: нитрон соотношения 50:50)

#### 3.1.1. Анализ сорбционных свойств аппретированных тканей

На предыдущих работах исследовано процесс малосминаемой отделки смесовых текстильных материалов. Изучая влияния ряда сшивающих и пленкообразующих компонентов на упруго-эластические свойства материалов установлены наилучшие концентрации компонентов аппрета, позволяющих повысить угол раскрытия обрабатываемого материала [58]. На основе полученных результатов предложен состав ванны для малосминаемой отделки смесового материала на основе хлопка и нитрона. После аппретирования текстильный материал приобретает новые свойства такие как малосминаемость и малоусадочность, может изменить свои первоначальные эксплуатационные свойства. В связи с чем было исследовано сорбционные свойства аппретированных материалов (табл. 3.1.). Сорбционные исследования проводили на высоковакуумной установке с ртутными затворами и кварцевыми весами Мак – Бэна, измерения проводили при 298 К и остаточном давлении воздуха  $10^{-3} \div 10^{-4}$  Па.

Таблица 3.1

Сорбция паров воды полимером при 273<sup>0</sup>К

Влажность, %	Отбеленная ткань			Аппретированная ткань		
	Хлопок	Нитрон	Хлопок/ нитрон	Хлопок	нитрон	Хлопок/ нитрон
Образец	С о р б ц и я %					
10	0,80	0,60	0,90	1,00	0,80	1,70
30	1,80	1,60	2,20	2,40	1,60	3,40
50	2,70	2,30	3,20	3,40	1,90	4,30
65	3,90	3,20	4,50	4,60	2,50	5,60
80	5,70	4,50	6,60	6,60	3,50	7,80
90	7,80	5,90	9,00	8,90	4,60	10,20

Приведенные данные таблицы показывают, что улучшение сорбционных свойств волокнистого материала зависит от двух факторов, т.е. от присоединения компонентов в волокно в процессе аппретирования, а также от копуляций определенного количества кремний органического вещества в волокно. В результате на волокне образуются дополнительные функциональные группы, при этом происходит повышение пористости субстрата.

### **3.1.2. Разработка технологии огнестойкой отделки смесевой ткани**

Текстильные материалы являются определённым источником опасности во время пожаров, так как способствуют распространению пламени и при горении выделяют большое количество дыма и газов. Легче всего воспламеняются изделия из целлюлозных волокон, большинство синтетических волокон при нагревании усаживаются и плавятся, но после воспламенения горят достаточно интенсивно. В настоящее время все больше интерес представляют текстильные материалы технического назначения, к которым предъявляются различные требования, одним из которых является огне защищенность.

Для защиты текстильных изделий от огня необходимо производить химическую модификацию макромолекулы волокна, с целью повышения устойчивости полимера к термическому расщеплению. Одним из способов введения в структуру целлюлозы фосфорных соединений является ее этерификация.

Для придания огнестойкой отделки смешанным тканям на основе целлюлозы и синтетических волокон в основном используют смесь фосфорсодержащих и галогенсодержащих соединений. При повышении огне защищенности материалам из полиакрилонитрильных волокон применяют аммониевые соли серной и фосфорной кислоты, фтор бораты, силикаты натрия и калия, и фосфаты Na, K, Mg, Cr, NH<sub>4</sub>. Стабильное

огнезащитное свойство можно придать путем модификации в процессе волокнообразования [42].

Улучшение огне защищенности смесевых тканей намного сложнее, чем отдельно состоящих волокон, что связано плохой сорбционной способностью химических волокон.

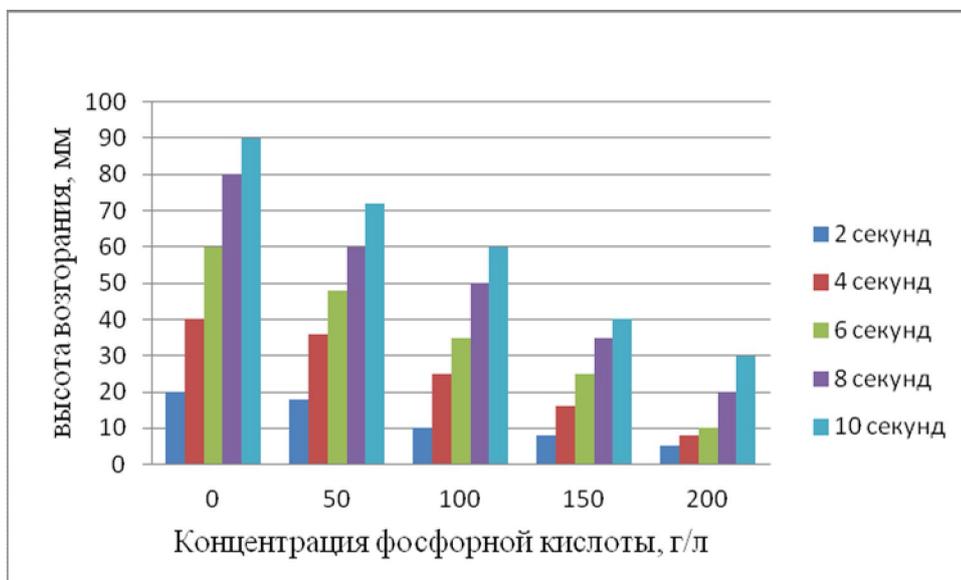
В целях установления возможности применения ранее рекомендованных технологий и составов антипирена, предназначенных для придания огнезащитных свойств бытового и технического назначения на смесевой ткани хлопок: нитрон соотношения 50:50 были проведены контрольные исследования в составах антипирена, представленная в таблице 3.2

Таблица 3.2

**Технологический регламент для огнезащитный отделки**

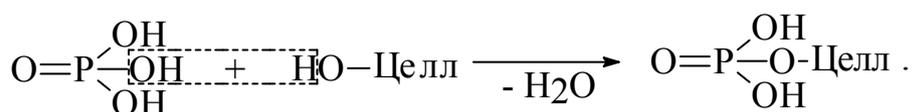
<b>Операции</b>	<b>Технические параметры</b>
<i>Для технического назначения</i>	
<b>Пропитка:</b> фосфорная кислота 120-160 г/л мочевина-150-300 г/л Жидкий аммиак 120-240г/л	(рН- 7±0.5; Т-18-20°С; время - 1 минут)
Отжим	80-90%
Промывка	холодная вода
Отжим	до влажности 5-10%)
Сушка	60-120 <sup>0</sup> С, τ = 10-15 минут.
<i>Для бытового назначения</i>	
<b>Пропитка:</b> 10% ный ортофосфорная кислота 15-25% 2% ная соляная кислота-20-25% натрий бикарбонат-3-5% хлористый натрий - 4-7% глицерин -1-2%,	Т=40-50°С; время- 30-60 секунд)
Отжим	100%
Термообработка	100-105 <sup>0</sup> С, τ = 10-15 минут

Первоначально проводилась обработка ткани в составе антипирена для технического назначения с содержанием различной концентрации фосфорной кислоты. Получены Диаграмма зависимости высоты возгорания материала от концентрации фосфорной кислоты. (рис.3.1.)



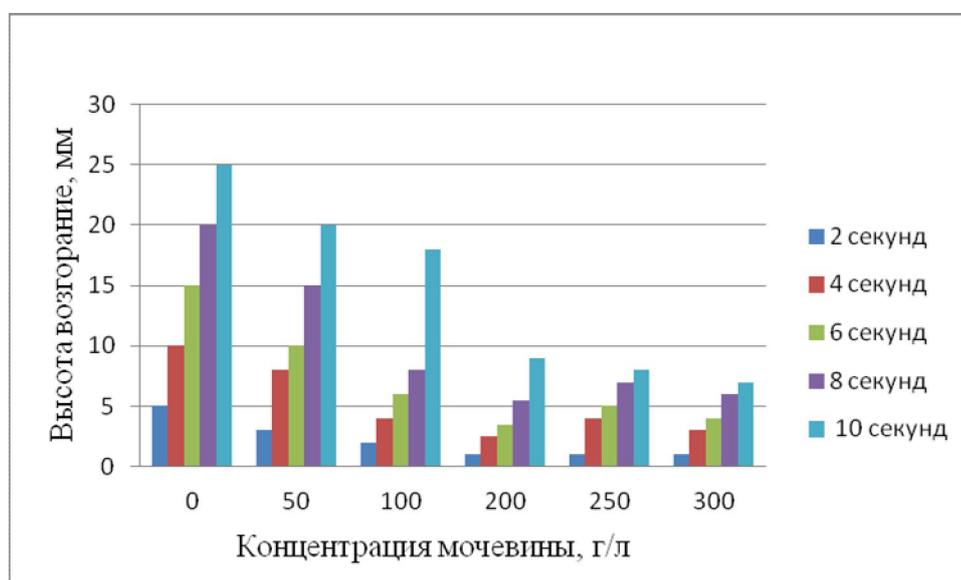
**Рис. 3.1 - Диаграмма зависимости высоты возгорания материала от концентрации фосфорной кислоты.**

Как видно из диаграммы 3.1. с увеличением концентрации фосфорной кислоты и времени поддержки под огнем приводит к снижению высоты возгорания материала. При концентрации же фосфорной кислоты равной 50 г/л наблюдалось тление ткани, с высотой 2 см, для достижения которой была затрачена 1 минута времени. При взаимодействии с целлюлозой они образуют сложные эфиры, обладающие пониженной способностью к горению. Реакция протекает по схеме:



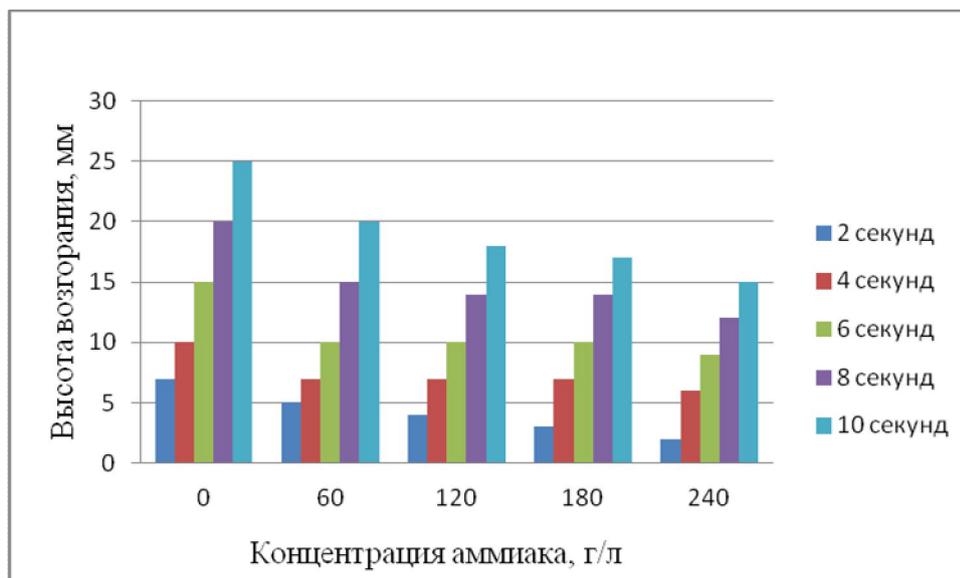
При этом надо отметить, что фосфорная кислота, являясь активным катализатором целлюлозы, приводит к снижению механической прочности целлюлозы. Для устранения данного недостатка в пропиточную ванну добавляют мочевины или дициандиамида. При изучении влияния

концентрации мочевины на огнезащитные свойства х/б ткани, ее концентрацию варьировали в пределах от 50 до 300 г/л (Рис. 2.8.) Время выдерживания образцов ткани под пламенем варьировалось от 2 до 10 сек. Из рисунка видно, что при концентрации мочевины 250 г/л была достигнута наименьшая высота возгорания равная 1,5 мм. При концентрации же фосфорной кислоты равной 50 г/л и 100 г/л наблюдалось тление ткани с высотой 1 и 2 см, соответственно, для достижения на которое было затрачено одинаковое время, равной 1 минуты.



**Рис. 3.2 – Диаграмма зависимости высоты возгорания материала от концентрации мочевины.**

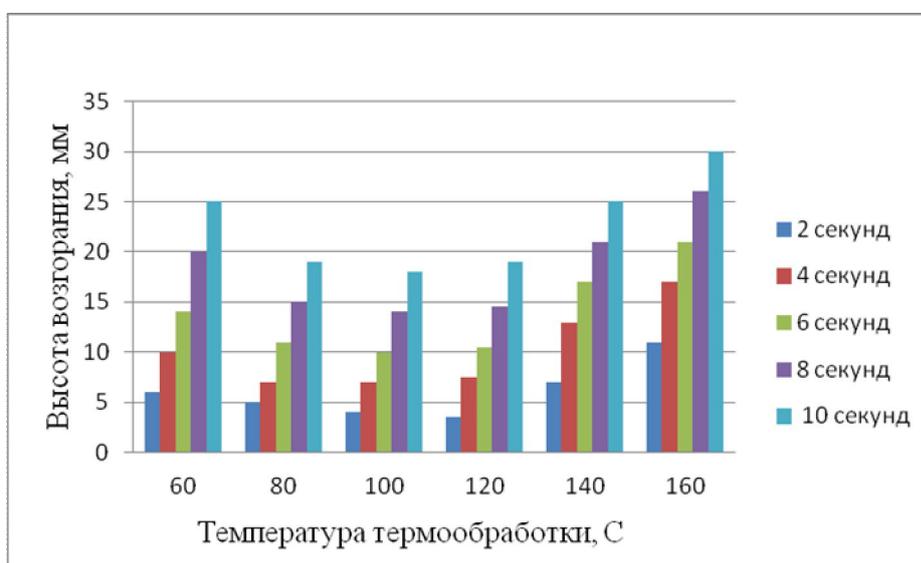
Далее изучалось влияние концентрации жидкого аммиака, являющийся нейтрализатором среды и ингибитором возгорания целлюлозы. Диаграмма зависимости высоты возгорания ткани от концентрации аммиака показывает, (рис. 3.3.) что с увеличением концентрации аммиака происходит снижение степени возгорания. Оптимальной концентрацией жидкого аммиака было выбрано 120 г/л, при котором высота возгорания составила 4 мм.



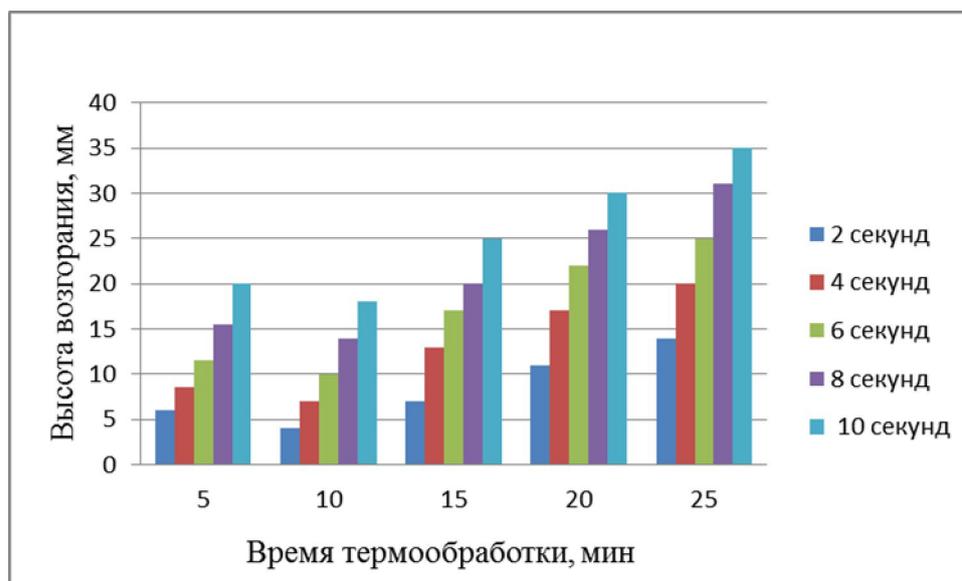
**Рис. 3.3 - Диаграмма зависимости высоты возгорания материала от концентрации жидкого аммиака.**

В результате изучения влияния жидкого аммиака на возгораемость смесевой ткани не наблюдалось тление ткани.

Ответственной частью процесса обработки антипиренами является время и температура термообработки, (рис. 3.4. и 3.5.) так как качество защитной пленки зависит от них.



**Рис. 3.4 - Диаграмма зависимости высоты возгорания материала от температуры термообработки.**



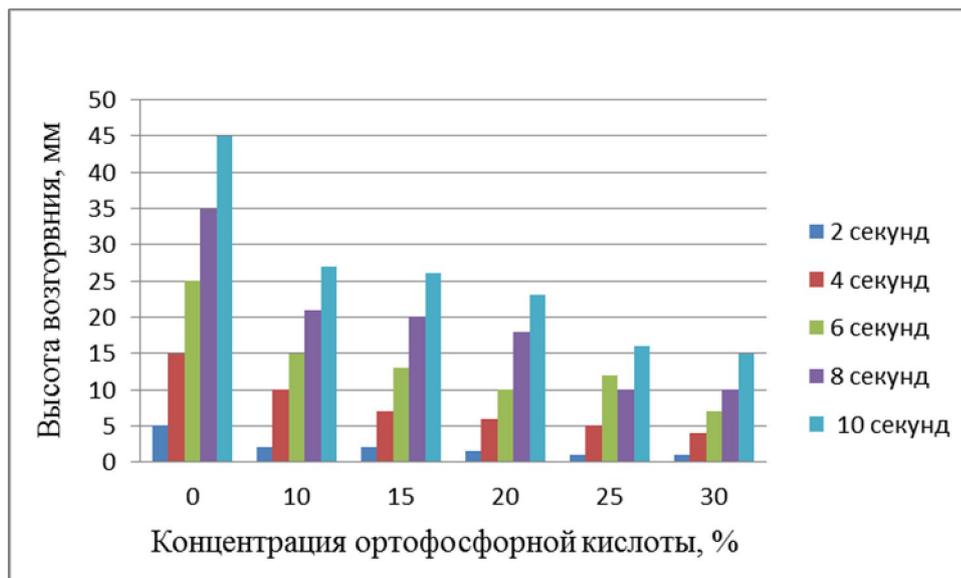
**Рис. 3.5 - Диаграмма зависимости высоты возгорания материала от времени термообработки.**

При проведении термической обработки при температуре  $120^{\circ}\text{C}$  и 10 мин. была достигнута оптимальная высота возгорания материала равной 4 мм. Определены высота и время обугливания ткани после удаления ее от источника огня. При температуре 80 наблюдалось тление ткани с высотой 1 см, для достижения которой было затрачено 2,5 минуты времени.

Таким образом, для хлопчатобумажной ткани был **рекомендован** состав антипирена и технология обработки: пропитка в составе содержащим фосфорную кислоту 200 г/л, мочевины 200 г/л, жидкий аммиак 120 г/л при  $\text{pH} = 7 \pm 0.5$ ;  $T = 18-20^{\circ}\text{C}$ ; в течении 1 минуты → отжим 80-90% → промывка (холодная вода) → отжим (влажности 5-10%) → термообработка  $T = 100^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 10$  сек.

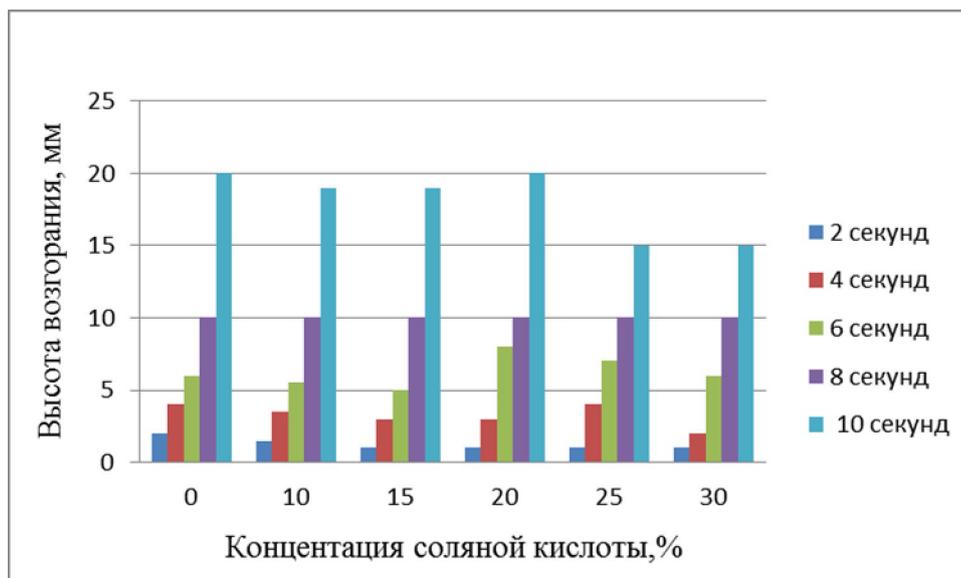
На следующем этапе работы была исследована возможность применения рекомендованной технологии огнезащитной отделки **бытового назначения** для смесевой ткани следующим составом: пропитка (10%-ная ортофосфорная кислота 15-25%, 2%-ная соляная кислота-20-25%; натрий бикарбонат-3-5%, хлористый натрий - 4-7%, глицерин -1-2%,  $T = 40-50^{\circ}\text{C}$ ; время- 30-60 секунд) → отжим 100% → термообработка  $100-105^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 10-15$  минут [43].

Далее изучалось влияние концентрации отдельных компонентов состава для огнезащитной отделки. Диаграмма зависимости (Рис. 3.6.) высоты возгорания от концентрации ортофосфорной кислоты при различных выдержках ткани под пламенем показала, что при минимальной концентрации равной 30% и выдержке 2 секунды высота возгорания составляет 1 мм.



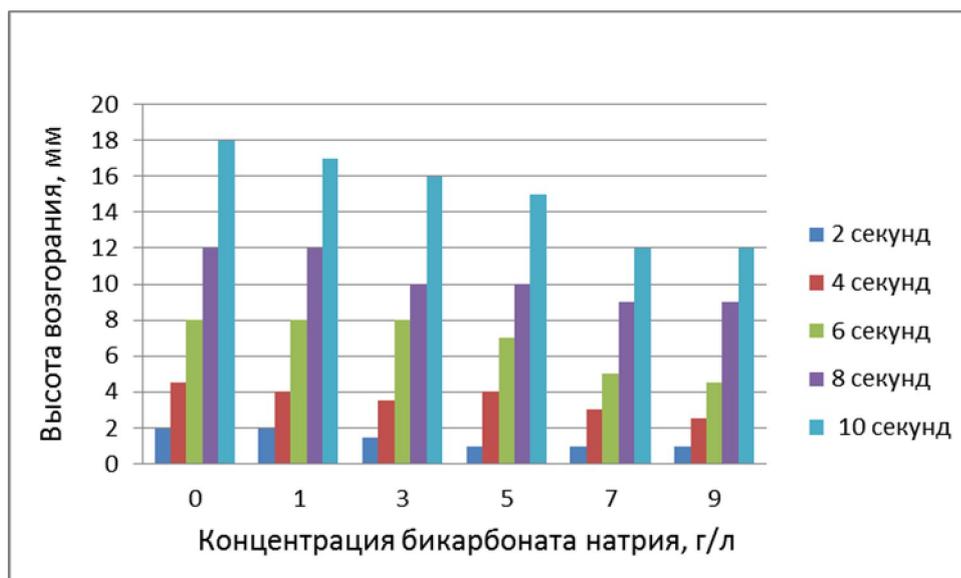
**Рис. 3.6 - Диаграмма зависимости высоты возгорания от концентрации ортофосфорной кислоты.**

Совместное использование соляной кислоты ортофосфорной кислотой позволяет повысить огнезащитные свойства антипирена. Полученные результаты показывают, что при концентрации соляной кислоты 25% при выдержке под пламенем в течении 2 минут высота возгорания практически не меняется, которая равна 1,5 мм. При изменении массового содержания от 5 до 30% ортофосфорной кислоты наблюдался процесс накаливания ткани, с высотой от 4,5 до 3 см, для достижения которой было затрачено 5-6 минут. Среди изученных показателей наиболее приемлемым было выбрано 25% ортофосфорной кислоты.



**Рис. 3.7 - Диаграмма зависимости высоты возгорания от концентрации соляной кислоты.**

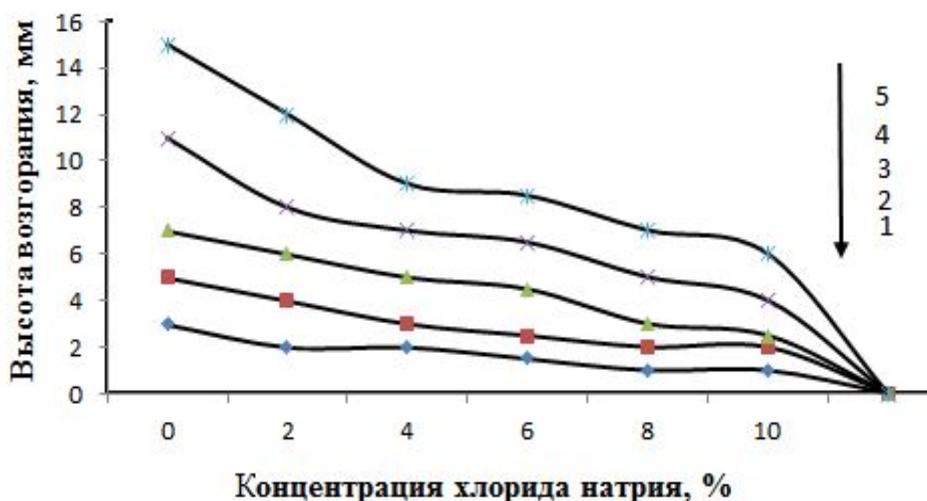
Получена Диаграмма зависимости высоты возгорания ткани во времени от концентрации бикарбоната натрия. Натрий хлористый и бикарбонат натрия являясь нейтрализующими агентами помогают сохранению физико-механических свойств и внешнего вида текстильного материала путем снижения координационного влияния состава антипирена. При концентрации бикарбоната натрия 5 % высота возгорания ткани за 2 сек составляет 1,7 мм



**Рис. 3.8 - Диаграмма зависимости высоты возгорания от концентрации бикарбоната натрия.**

При изменении массового содержания от 10 до 30% соляной кислоты наблюдался процесс накаливания ткани, с высотой от 5,8 до 6 см, для достижения которой было затрачено от 5,6-7 минут. Среди изученных показателей наиболее приемлемым было выбрано 20% соляной кислоты.

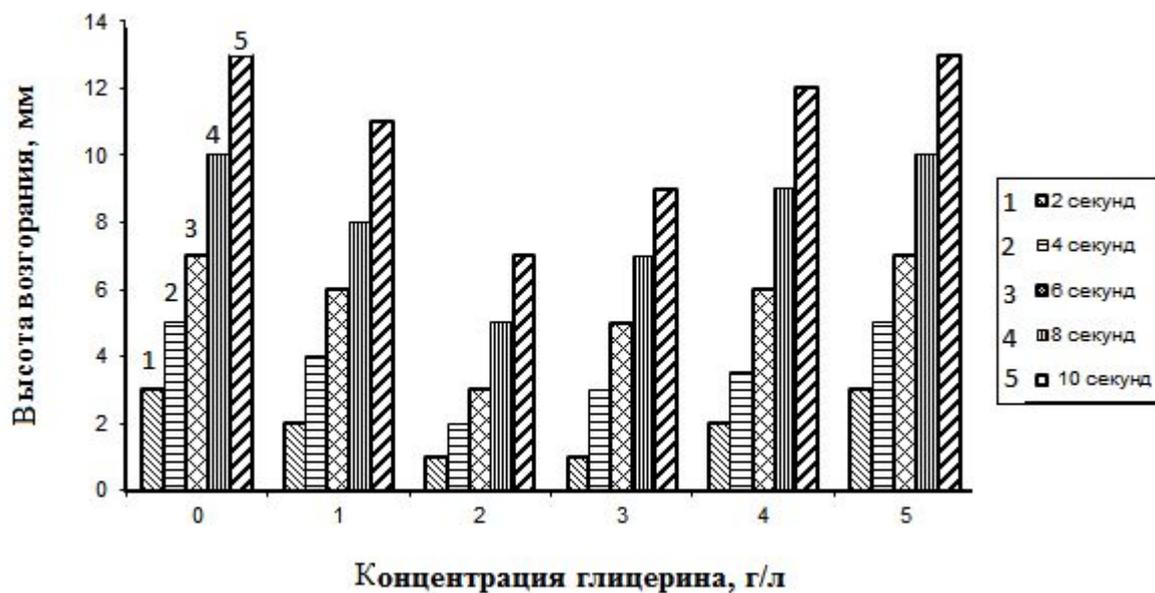
Далее проводилось изучение влияния концентрации натрия хлорида на высоту возгорания ткани. При концентрации натрия хлорида 8 % высота возгорания составила 1 мм за 2 секунд, а при 12% содержания хлористого натрия была достигнута невозгораемость ткани.



1-2 секунды; 2-4 секунды; 3-6 секунды; 4-8 секунды; 5-10 секунды.

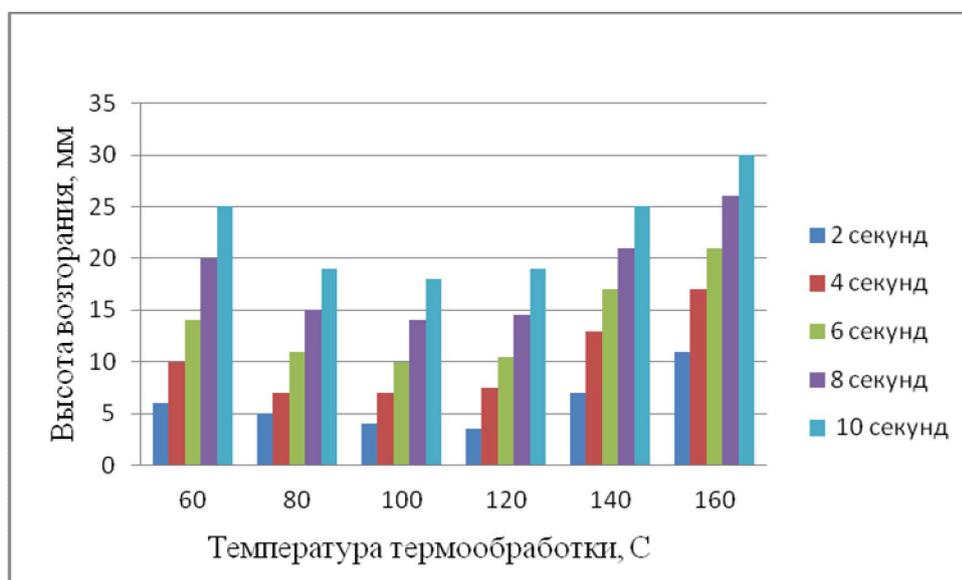
**Рис. 3.9 - Кинетическая кривая зависимости высоты возгорания от концентрации натрия хлорида.**

Роль введения глицерина в состав антипирена заключается в придании мягкости материалу и снижению кислотных свойств состава. В результате исследований было установлено, что при содержании глицерина 2% в течение 2 секунд высота возгорания составляет 1 мм.

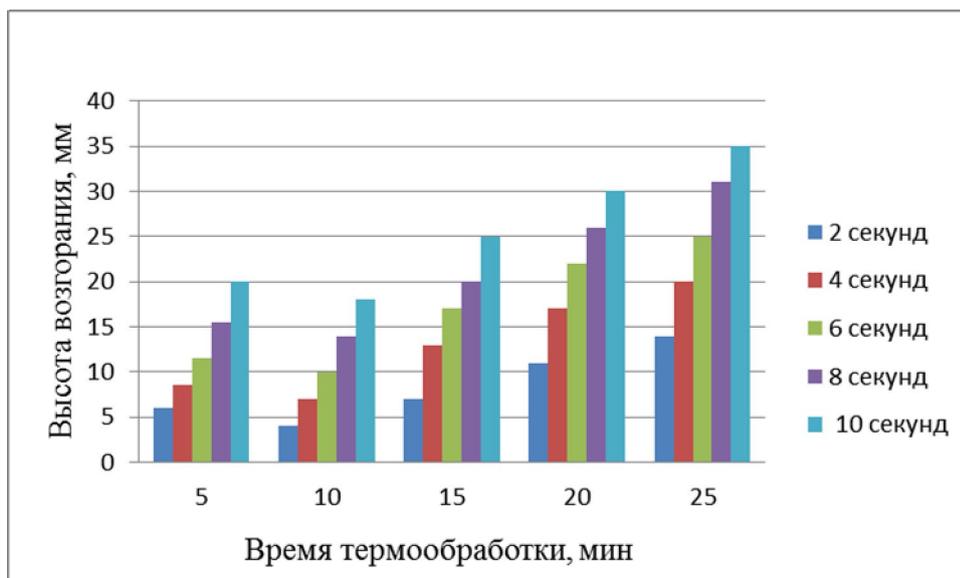


**Рис. 3.10 - Диаграмма зависимости высоты возгорания от концентрации глицерина.**

Изучение температуры и времени термообработки на высоту возгорания показало, что при обработке при температуре 110°C в течении 10 мин. высота тления составила 2,5 мм (Рис. 3.11.–3.12.).



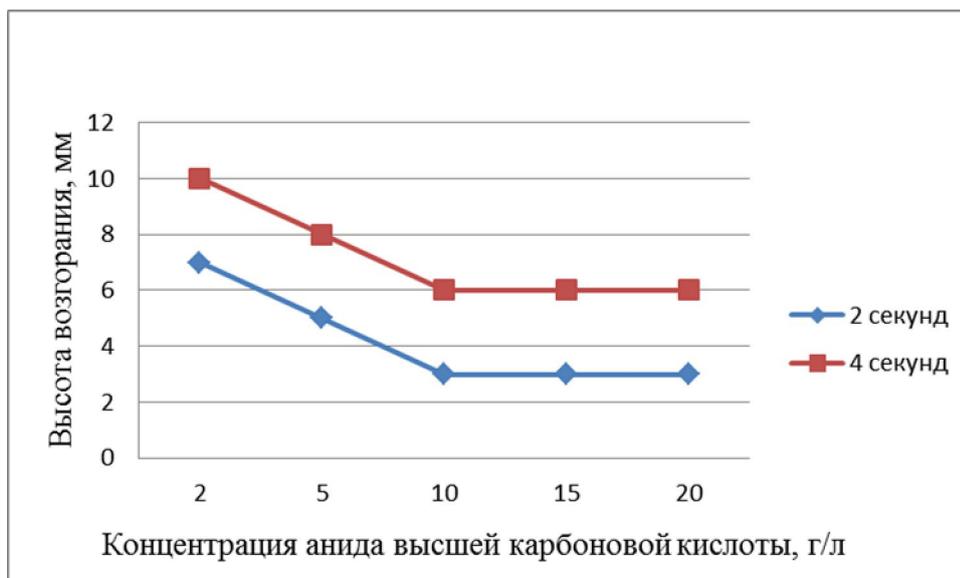
**Рис. 3.11 - Диаграмма зависимости высоты возгорания от температуры термообработки.**



**Рис. 3.12 - Диаграмма зависимости высоты возгорания от времени термообработки.**

На основе полученных результатов рекомендована технология и состав для огнезащитной отделки смесовой ткани. Пропитка (10% ный раствор ортофосфорной кислоты 30%, 2% ный раствор соляной кислоты-25%; бикарбонат натрия -7%, хлорид натрия -8%, глицерин -2%, температура пропитка  $T=40-50^{\circ}\text{C}$ ; время - 60 секунд) → отжим 100% → термообработка при  $T=100^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 10$  минут.

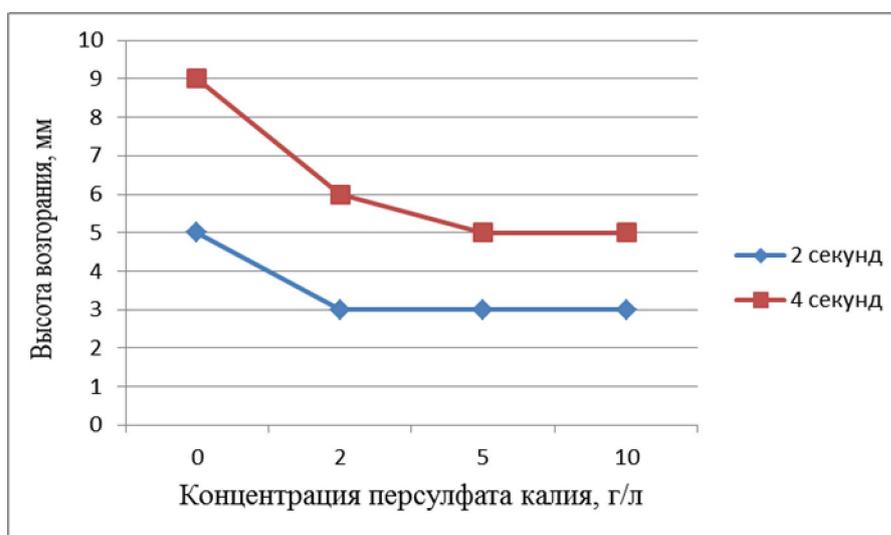
На следующем этапе рассмотрим экспериментов по приданию огнезащитных свойств с использованием персульфата калия (для тканей бытового назначения). Первоначально проводилась обработка ткани в составе антипирена для технического назначения с содержанием анида высшей карбоновой кислоты. Получены диаграмма зависимости взаимосвязи высоты возгорания материала от концентрации анида высшей карбоновой кислоты. (рис. 3.13.).



**Рисунок 3.13 - Кривые зависимости высоты возгорания материала от концентрации амида высшей карбоновой кислоты.**

Как видно из рис. 3.13. с увеличением концентрации амида высшей карбоновой кислоты и времени поддержки под огнем приводит к снижению высоты возгорания материала. При концентрации же амида высшей карбоновой кислоты равный 10 г/л наблюдалось возгорание ткани, с высотой 3 мм.

При взаимодействии целлюлозы с персульфатом калия наблюдается изменения, связанные с гидроксильными группами целлюлозы, что дает основание предположить об участии в актах инициирования этих групп.



**Рисунок 3.14 - Кривые зависимости высоты возгорания материала от концентрации персульфата калия.**

Как видно из рис. 3.14. с увеличением концентрации персульфата калия и времени поддержки под огнем приводит к снижению высоты возгорания материала. При концентрации же персульфата калия равный 2 г/л наблюдалось возгорание ткани, с высотой 3 мм.

Образцы пропитаны 2 % ным раствором персульфата калия и 10%-ным раствором специального препарата (амида высшей карбоновой кислоты) при температуре 60°C.

**Таблица 3.3**

**Высота возгорания и высота тления обработанных образцов**

Температура термо-обработки, °С	100% хлопок		100% нитрон		50/50 хлопок и нитрон	
	Высота возгорания, мм	Высота тления, мм	Высота возгорания, мм	Высота тления, мм	Высота возгорания, мм	Высота тления, мм
0	10	15	8	10	5	8
80°C	5	10	4	10	5	12
100°C	5	8	6	7	4	8
<b>125°C</b>	<b>3</b>	-	<b>5</b>	-	<b>3</b>	-
140°C	2	-	4	-	3	-

Из таблицы следует, что для тканей пропитанных растворами различных специальных веществ термообработка является важным процессом. Именно в процессе термообработки происходит взаимосвязывание между молекулами пропитанного вещества и макромолекулами волокна, сообщая тканям необходимого свойства. Хорошие результаты наблюдались после термообработки при 125°C.

### **3.2. Разработка совмещенной технологии заключительной отделки смесевой ткани**

Известно, что совмещение различных процессов отделки текстильных материалов позволяет добиться не только положительных результатов по отношению качественных показателей ткани, но также сократить затраты на химические реагенты и энергоресурсы. Учитывая вышесказанное на следующем этапе работы была изучена возможность совмещения

процессов малоусадочной и огнестойкой отделки смесевой ткани. Исследования проводились по однованному и двух ванному способам. В исследованиях применили ранее рекомендованные технологии и составы аппрету малосминаемой и огнезащитной отделки.

Технология и состав аппрету для малоусадочной отделки: пропитка (Ves Anti Crease SB-38 – 15 г/л;  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  - 9 г/л; ПВА- 15 г/л; pH- 10÷11; T- 30°C; продолжительность обработки- 1 минут) → Отжим 90% → Сушка 105°C,  $\tau = 5$  минут → Термообработка 140°C,  $\tau = 5$  минут.

Технология и состав антипирена для огнезащитной отделки: пропитка в составе содержащий фосфорную кислоту 200 г/л, мочевины 200 г/л, жидкого аммиака 120 г/л при pH- 7±0.5; T-18-20°C; в течении 1 минуты → отжим 80-90% → промывка (холодная вода) → отжим (влажности 5-10%) → термообработка T=100°C,  $\tau = 10$  сек. Результаты влияния совмещенной технологии малоусадочной и огнезащитной отделки смесевой ткани двухваннным и однованным способами на упруго-эластические свойства ткани представлены в таблица 3.4. и 3.5.

**Таблица 3.4**

**Качественные показатели смесевой ткани**

Вид ткани	Малосминаемость град, С		Малоусадочность, %	
	основа	Уток	основа	Уток
Отбеленная ткань	115	105	4	5
Окрашенная ткань	120	115	4	4
Хлопок/нитрон отбеленная	135	125	3	4
Хлопок/нитрон окрашенная	140	135	3	3

Таблица 3.5

**Качественные показатели смесевой ткани**

Вид ткани	Малосминаемость град, С		Малоусадочность, %	
	основа	Уток	основа	Уток
Отбеленная ткань	100	110	4	3
Окрашенная ткань	125	115	3	2
Хлопок/нитрон отбеленная	135	125	2	3
Хлопок/нитрон окрашенная	140	130	2	2

Как видно из таблиц 3.4 и 3.5. использование однованного и двухванного способов отделки практически не влияют на сминаемость ткани, однако явное изменение наблюдается на показателях усаживаемости изучаемых тканей, так например, усадка окрашенной смесевой ткани ниже на 1% в однованном способе по сравнению двухванного. Результаты воспламеняемости изучаемых тканей представлены в таблицах 3.6 и 3.7.

Таблица 3.6

**Качественные показатели смесевой ткани**

Вид ткани	Масса ткани до эксперимента, г	Высота возгорания, мм					Потеря массы после эксперимента, %
		2 сек	4 сек	6 сек	8 сек	10 сек	
Отбеленная ткань	3,10	25	45	65	75	105	17,9
Окрашенная ткань	4,45	30	50	75	90	110	18,9
Хлопок/нитрон отбеленная	4,01	35	55	85	100	115	26,6
Хлопок/нитрон окрашенная	4,58	40	60	90	110	125	27,5

Таблица 3.7

**Качественные показатели смесевой ткани**

Вид ткани	Масса ткани до эксперимента, г	Высота возгорания, мм					Потеря массы после эксперимента, %
		2 сек	4 сек	6 сек	8 сек	10 сек	
Отбеленная ткань	1,68	2	3	5	8	15	2,8
Окрашенная ткань	2,11	3	5	10	13	18	3,0
Хлопок/нитрон отбеленная	2,68	2	4	8	12	20	3,8
Хлопок/нитрон окрашенная	2,42	3	10	25	35	45	7,4

Сравнение же результатов воспламеняемости этих образцов показало, что у всех образцов подвергнувшихся по однованному способу совмещения малоусадочной и огнезащитной отделке высота возгорания примерно на 10 раз меньше по сравнению с показателями, полученными по двухванному способу, что также явно видно по потерям массы тканей.

Таблица 3.8

**Влияние способа аппретирования на интенсивность цвета**

Вид ткани	Интенсивность цвета, K/S	
	Окрашенный	Окрашенный аппретированный
<b>Двухванный способ</b>		
Хлопок	6,5	5,2
Хлопок/нитрон	5,5	4,5
<b>Однованный способ</b>		
Хлопок	6,5	6
Хлопок/нитрон	5,5	5

Таблица 3.9

## Качественные показатели смесевой ткани

Вид ткани	Малосминаемость град, С		Малоусадочность, %	
	основа	Уток	основа	Уток
Отбеленная ткань	115	105	4	5
Окрашенная ткань	120	115	4	4
Хлопок/нитрон отбеленная	135	125	3	4
Хлопок/нитрон окрашенная	140	135	3	3

Таблица 3.10

## Качественные показатели смесевой ткани

Вид ткани	Малосминаемость град, С		Малоусадочность, %	
	основа	Уток	основа	Уток
Отбеленная ткань	100	110	4	3
Окрашенная ткань	125	115	3	2
Хлопок/нитрон отбеленная	135	125	2	3
Хлопок/нитрон окрашенная	140	130	2	2

Таблица 3.11

**Качественные показатели смесевой ткани**

Вид ткани	Масса ткани до эксперимента, г	Высота возгорания, мм					Потеря массы после эксперимента, %
		2 сек	4 сек	6 сек	8 сек	10 сек	
Отбеленная ткань	3,10	25	45	65	75	105	17,9
Окрашенная ткань	4,45	30	50	75	90	110	18,9
Хлопок/нитрон отбеленная	4,01	35	55	85	100	115	26,6
Хлопок/нитрон окрашенная	4,58	40	60	90	110	125	27,5

Таблица 3.12

**Качественные показатели смесевой ткани**

Вид ткани	Масса ткани до эксперимента, г	Высота возгорания, мм					Потеря массы после эксперимента, %
		2 сек	4 сек	6 сек	8 сек	10 сек	
Отбеленная ткань	1,68	2	3	5	8	15	2,8
Окрашенная ткань	2,11	3	5	10	13	18	3,0
Хлопок/нитрон отбеленная	2,68	2	4	8	12	20	3,8
Хлопок/нитрон окрашенная	2,42	3	10	25	35	45	7,4

### 3.3. Взаимодействие компонентов модифицирующих составов с волокнами материала

Готовый материал или изделие текстильной и легкой промышленности зачастую представляет собой композицию, состоящей из нескольких волокнистых, дисперсных, пленочных и других компонентов. Широкое внедрение полимерных материалов и изделий на их основе в текстильной и легкой промышленности обусловлено рядом их

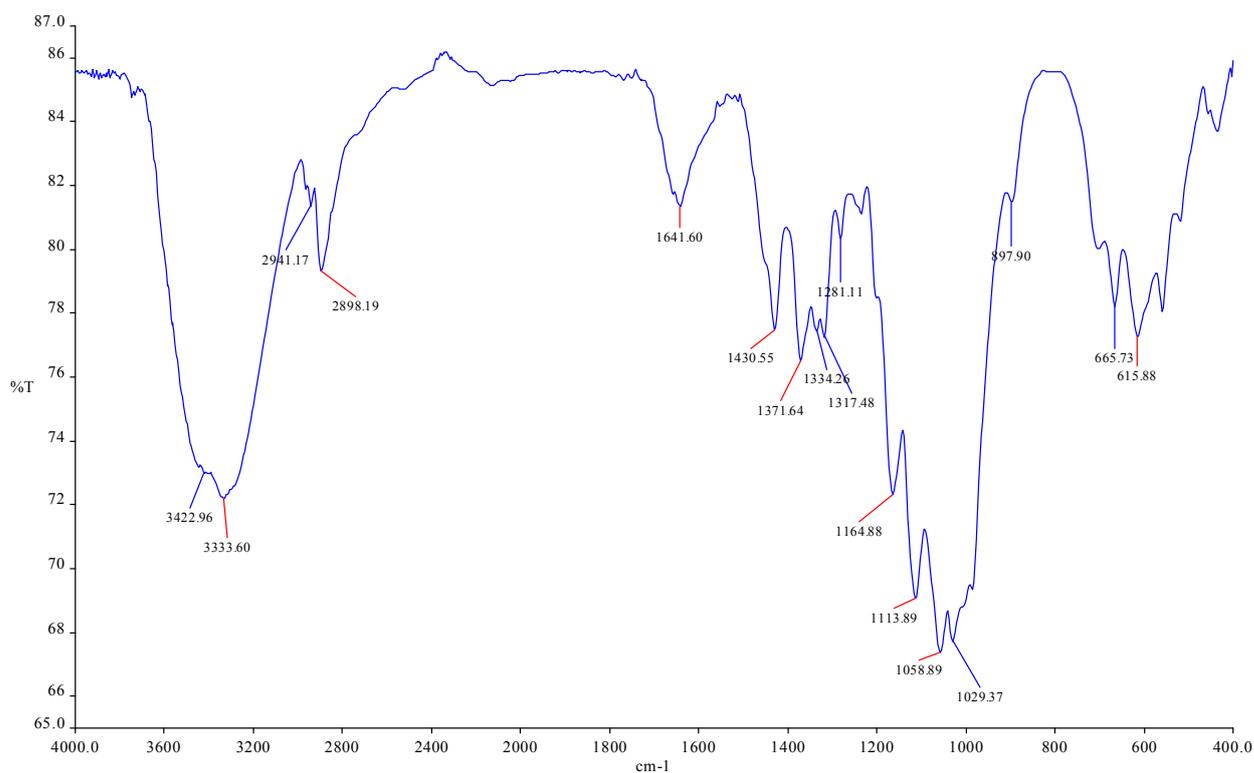
преимущественных свойств по сравнению с другими материалами. Преимущества полимеров более удачно реализуются в композиционных материалах, содержащих различные наполнители и добавки. Наполненные полимерные материалы получают механическим смешиванием ингредиентов в растворе, суспензии, эмульсии или расплаве. Наиболее перспективным является метод химического связывания модифицирующих веществ с волокнами текстильного материала. Большое значение имеет закономерности взаимодействия различных компонентов текстильного материала – волокон, красителей, антипиренов, гидрофобизаторов, сшивающих агентов и др.

Химическое связывание веществ с волокнами материала начинается с взаимодействия инициатора с макромолекулой целлюлозы. Процесс заключительной отделки материала, обычно, осуществляется в водной среде. Поэтому следует использовать водорастворимый инициатор – персульфат калия. Для установления механизма взаимодействия инициатора и модифицирующих веществ с волокнами материала сняты ИК-спектры хлопковой целлюлозы, персульфата калия, акриловых мономеров и продуктов их взаимодействия.

ИК- спектры записывали в таблетках бромида калия на спектрометре System 2000 FT–IR фирмы Parken–Elmer в интервале длины волн 400- 4000  $\text{см}^{-1}$ .

В ИК- спектрах целлюлозы хлопковых волокон (рис. 1) наблюдается полоса поглощения при  $616 \text{ см}^{-1}$ , отнесенная деформационным колебаниям простой эфирной группы. Полоса поглощений при  $1430\text{--}1431 \text{ см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям  $\text{CH}_2\text{--}$  и  $\text{CH--}$  групп, а при  $1317\text{--}1372 \text{ см}^{-1}$  и  $1163\text{--}1164 \text{ см}^{-1}$  к деформационным колебаниям  $\text{OH--}$  и  $\text{CH--}$  групп. Полоса поглощения при  $1114 \text{ см}^{-1}$  относится к ассиметричным валентным колебаниям пиранового кольца. Валентные колебания  $\text{COC}$  мостика имеют полосу поглощений при  $1059 \text{ см}^{-1}$  (ассиметричные) и  $897 \text{ см}^{-1}$  (симметричные). Полосы поглощений в области  $560\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ , скорее

всего, относятся к деформационным колебаниям ОН– групп и скелетным колебаниям С–С связей или к поглощению пиранового кольца. Полосу поглощений при  $\sim 1640 \text{ см}^{-1}$  исследователи относят к колебаниям молекул адсорбированной воды. Широкая полоса поглощения при  $3300\text{-}3450 \text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям гидроксильных групп. Все спектры содержат большое число резких полос, что связано с наличием больших областей высокой молекулярной упорядоченности.



**Рис. 3.15 - ИК-спектры целлюлозы хлопковых волокон.**

В ИК-спектрах ПК (рис. 2) обнаружены полосы поглощений, характерные к иону  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Сильная полоса поглощений при  $1059 \text{ см}^{-1}$  относится к симметричным валентным колебаниям  $\text{S}=\text{O}$ . Группа полос в областях  $2136\text{-}2570 \text{ см}^{-1}$  вероятно, относятся к некумулированным двойным связям  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ , а в областях  $558\text{-}690 \text{ см}^{-1}$  – иону  $\text{SO}_4^-$ . Дуплет при  $1262\text{-}1295 \text{ см}^{-1}$ , скорее всего появляется в результате колебаний  $\text{-O-O-}$  связей персульфата.

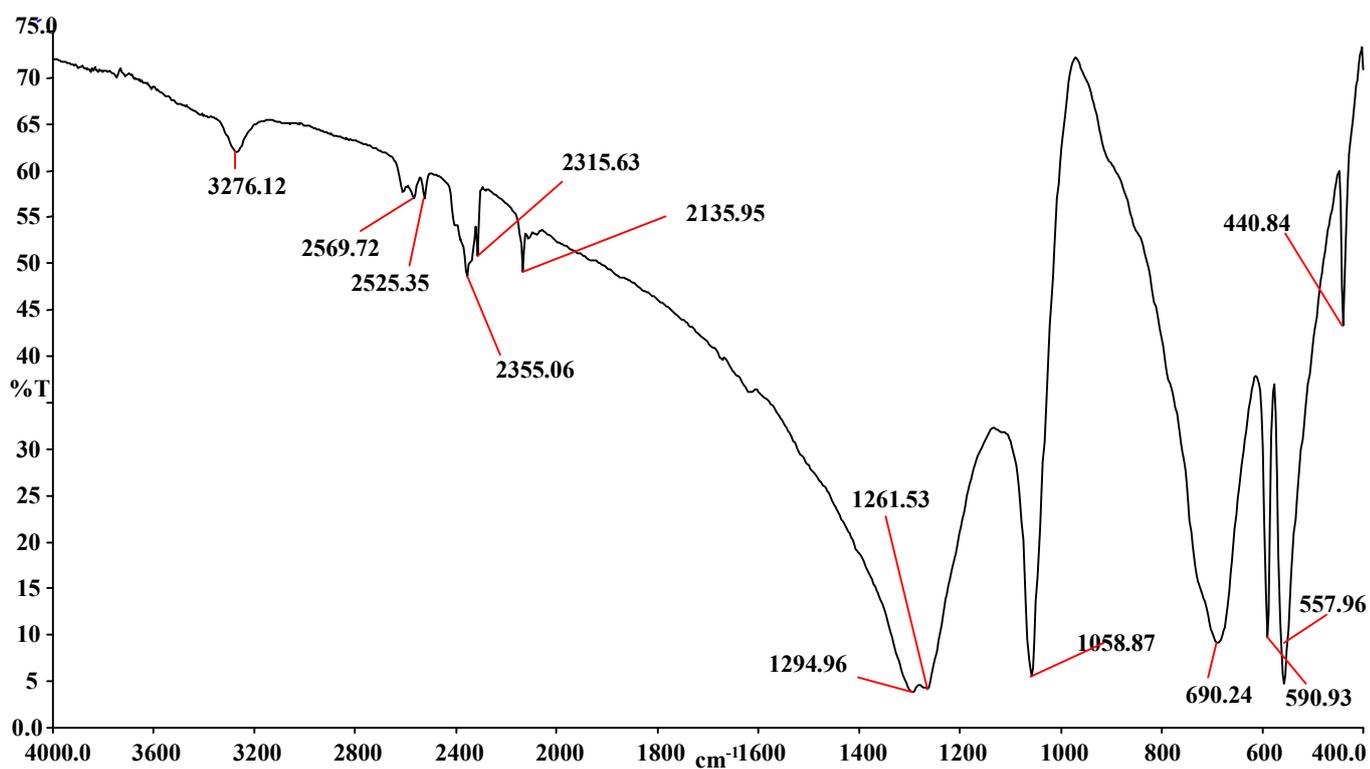


Рис. 3.16 - ИК- спектры персульфата калия

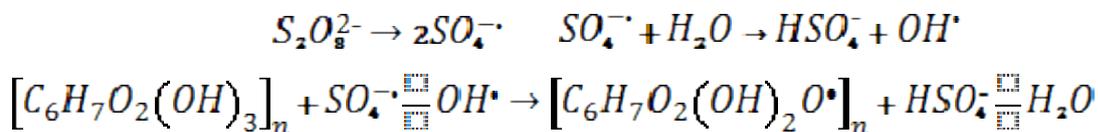
При взаимодействии целлюлозы с персульфатом калия наблюдается изменения, связанные с гидроксильными группами целлюлозы (таблица 3.13), что дает основание предположить об участии в актах инициирования этих групп.

Таблица 3.13

**Изменения положения и интенсивности полос поглощений ИК-спектров при взаимодействии целлюлозы с ПК**

Полоса поглощения, см <sup>-1</sup>	Вид колебания	Атомы, связи	Обнаруженные изменения
1262	Валентные	О-О	уменьшение интенсивности
1337	Деформационные	ОН	уменьшение интенсивности
2850	Валентные	ОН	смещение
2928	Валентные	ОН	смещение

По анализу литературных источников и результатов спектроскопических исследований реакцию образования активных центров при взаимодействии макромолекул природных полимеров с радикальными инициаторами можно представить следующими схемами:



К активным центрам – радикалам в макромолекулах целлюлозы присоединяются полимеры, мономеры, гидрофобизаторы, антипирены и другие модифицирующие вещества. Механизм этих реакций исследован на примере взаимодействия функционально-активных мономеров с целлюлозой.

Интересные результаты получены по анализу спектров сополимеров целлюлозы с акриловой кислотой (АК) (рис. 3.17.) и метилметакрилатом (ММА) (рис. 3.18.).

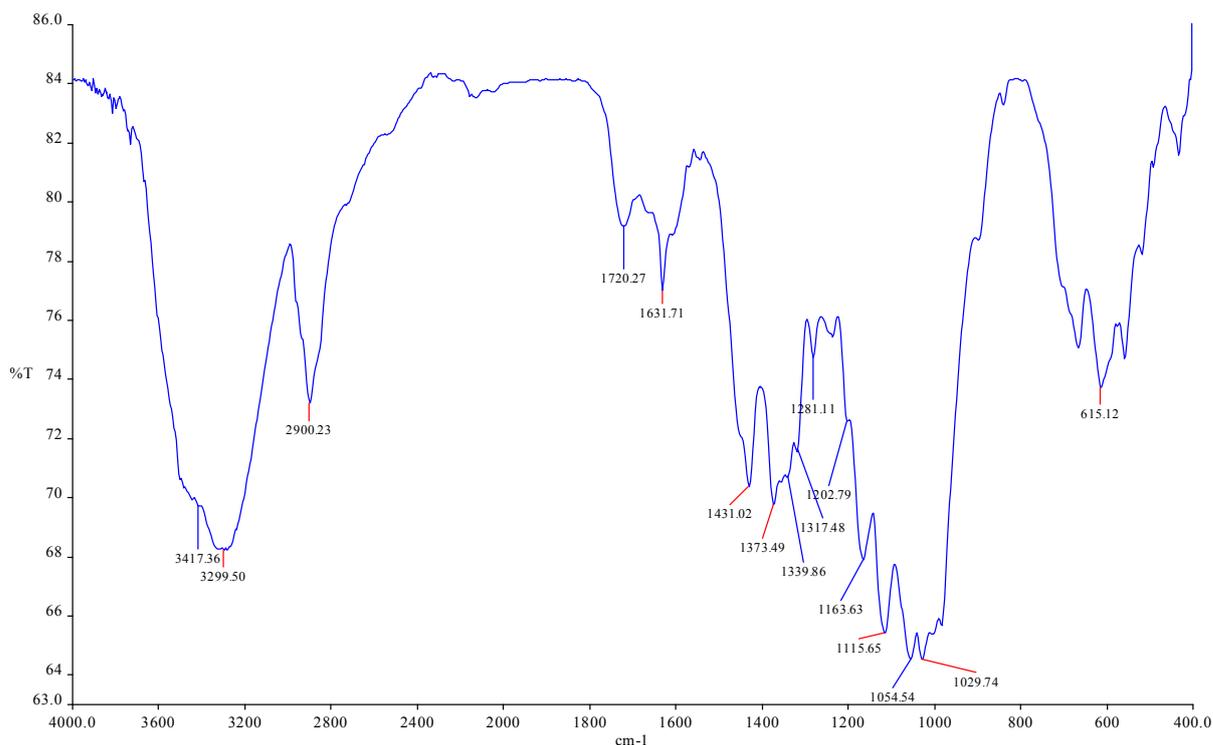
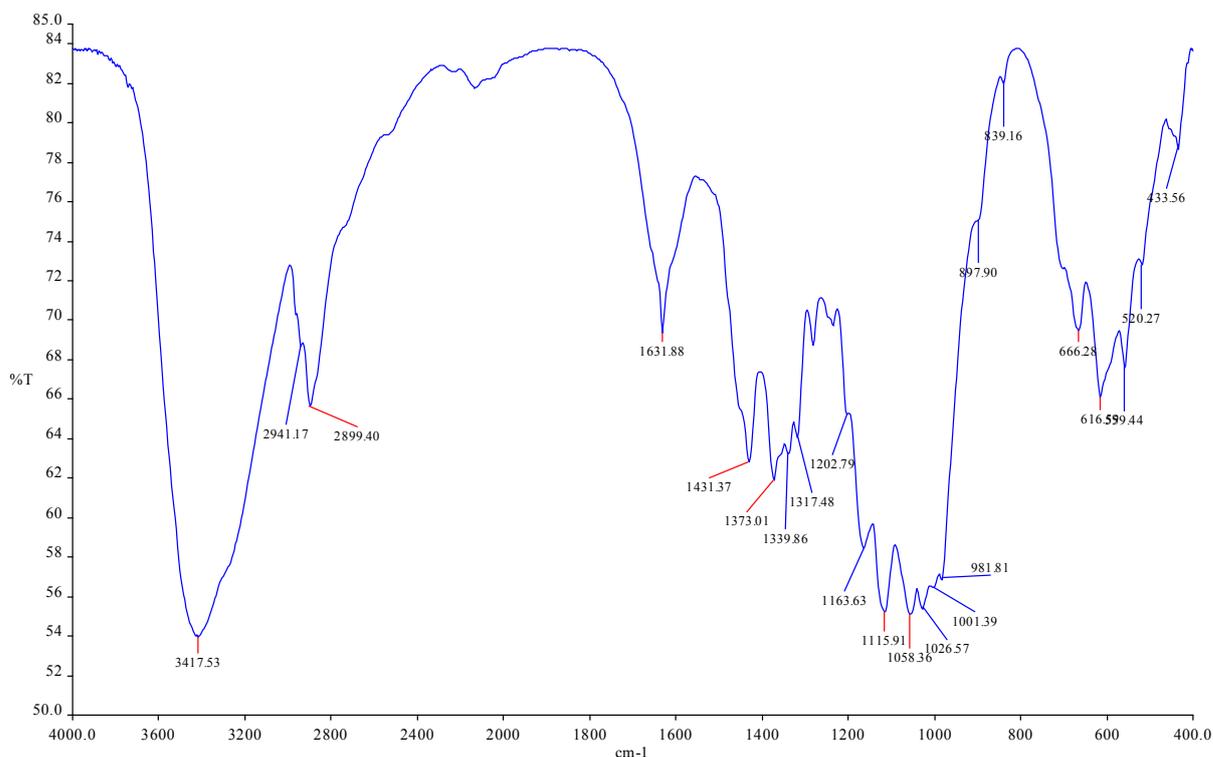
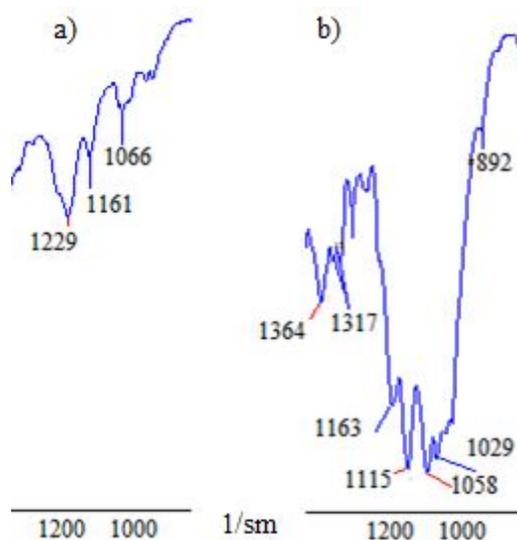


Рис. 3.17 - ИК- спектры сополимера целлюлозы и АК.



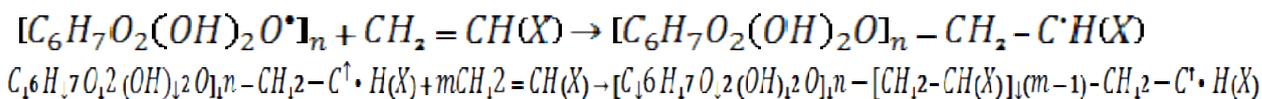
**Рис. 3.18 - ИК- спектры сополимера целлюлозы с ММА**

Во всех сополимерах имеются кристаллические области, спектр которой проявляется при  $1372\text{-}1374\text{ см}^{-1}$  и аморфные области, спектр которой проявляется при  $2898\text{-}2900\text{ см}^{-1}$ . В сополимерах сохраняются полосы поглощений валентных и деформационных колебаний  $\text{CH}$  и  $\text{CH}_2$  групп, почти не обнаруживаются полосы поглощений валентных колебаний винильной группы мономеров. Слабые сигналы дают колебания карбонильных, сложэфирных групп мономеров в составе синтезированных сополимеров. В ИК-спектрах сополимеров обнаружены некоторые новые полосы в сравнении со спектрами целлюлозы. Появляется полоса поглощения при  $1720\text{-}1734\text{ см}^{-1}$ , отнесенная к валентным колебаниям  $\text{C}=\text{O}$  групп АК и ММА. Изменяется положение и интенсивность полос поглощений гидроксильных групп. Во всех сополимерах наблюдается сильные полосы поглощений при  $1027\text{-}1030$ ,  $1055\text{-}1058$ , полосы средней интенсивности при  $1113\text{-}1116$  и  $1164\text{ см}^{-1}$ . Эти полосы относятся к колебаниям простых эфирных связей (рис. 3.19.). Реакция инициирования привитой сополимеризации мономеров к целлюлозе осуществляется, скорее всего, по гидроксильным группам целлюлозы.



**Рис. 3.19 - Полосы поглощений колебаний С–О связей в ИК-спектрах целлюлозы с АК (а) и ММА (b).**

На основании результатов исследований реакцию инициирования и роста привитых цепей функционально-активных мономеров к целлюлозе можно представить следующими схемами:



Прочно связанная с основой огнезащитная или гидрофобная композиция не вымывается при мокрых обработках, не деградирует в процессе эксплуатации материала.

### **3.4. Разработка технологии заключительной отделки трикотажных полотен на основе хлопко-нитроновой пряжи**

Одним из серьезных дефектов, возникающих при пошиве изделий из трикотажных полотен, является прорубка. Прорубка образуется в результате повреждения нитей полотна швейной иглой и приводит к спуску петель.

В отделочном производстве для снижения прорубки и получения мягкого грифа полотна обрабатывают мягчителями. В качестве мягчителей используют поверхностно-активные вещества, эмульсии, содержащие минеральные масла, кремнийорганические соединения, иногда – гидротропные вещества, например глицерин.

В наших исследованиях для аппретирования полотна из хлопко-нитроновой пряжи с целью придания им мягкости и уменьшения прорубки в качестве мягчителей мы использовали мягчители фирмы VesKim – Ves Soft NT, Ves Soft KP 2025K, Ves Soft RSI NEW, Ves Soft RSI, TP 0168, Ves Quad 58 и СНТ R. BEITLICH GmbH - Arristan 64, Tubingal 6069, Tubingal KLN, Tubingal KRE [59]. Мягкость полотна, т.е. качество обработки мягчителями оценивалось на ощупь. Как показали наши экспериментальные данные, лучшими являются все выше перечисленные мягчители кроме, Ves Soft NT. Оно приводит к некоторому повышению жесткости полотна. Но в случае обработки с Ves Soft NT полотна из 100%-ного хлопка не приобретают жесткости. Это связано, с тем что, обработка мягчителем – Ves Soft NT проводится в слабо щелочной среде. Как известно, в слабо щелочной среде набухаемость хлопкового волокна увеличивается, что приводит к большему проникновению компонентов аппретирующей ванны в глубь волокна, а дополнительные функциональные группы в свою очередь увеличивают гигроскопичность волокна и тем самым, повышают влагосодержание полотна, в результате уменьшается трение иглы. В случае трикотажного полотна из хлопко-нитроновой пряжи, под действием слабых щелочей происходит циклизация макромолекулы нитронового составляющего, что способствует увеличению прочности волокна и повышению жесткости полотна.

Далее изучалось влияние типа мягчителей на степень белизны образцов. В результате экспериментальных работ (таблица 3.14) выявлено, что использование в качестве мягчителей Ves Soft RSI, Tubingal KLN приводит к некоторому пожелтению исследуемых образцов.

Таблица 3.14

## Зависимость степени белизны образцов от типа смягчителей

Наименование мягчителей	Хлопковое полотно	Хлопко-нитроновое полотно (90:10)
Без обработки	92	92
Ves Soft KP 2025K	91	89
Ves Soft RSI NEW	91	88
Ves Soft RSI	73	68
TP 0168	92	91
Ves Quad 58	88	86
Arristan 64	93	90
Tubingal 6069	86	85
Tubingal KLH	76	72
Tubingal KRE	90	87

\*Примечание: концентрация смягчителей 4,0 г/л

На следующем этапе работы было изучено влияние типа смягчителей на интенсивность окраски (таблицы 3.15, 3.16). Из таблицы видно, что использование Ves Soft RSI NEW способствует изменению интенсивности окраски в образцах содержащих нитроновое волокно, в случае из 100%-ного хлопка интенсивность окраски не меняется.

Таблица 3.15

## Зависимость интенсивности окраски образцов от типа смягчителей (полотна окрашены активным красителем – BEZ AKT IV ROT S-ISO)

Наименование мягчителей	Интенсивность окраски К/S			
	Концентрация смягчителя в аппретирующей ванне, г/л			
	1,0	2,0	3,0	4,0
Без обработки	16	16	16	16
Ves Soft KP 2025K	16	16	17	17

Ves Soft RSI NEW	18	23	28	28
TP 0168	16	16	16	15
Ves Quad 58	16	16	16	18
Arristan 64	16	16	17	17
Tubingal 6069	16	16	18	17
Tubingal KRE	16	16	17	18

\*Примечание: хлопко-нитроновое полотно 90:10

**Таблица 3.16**

**Зависимость интенсивности окраски образцов от типа смягчителей (полотна окрашены прямым красителем TUBANTIN SCHWARZ RD)**

Наименование смягчителей	Интенсивность окраски, K/S			
	Концентрация смягчителя в аппретирующей ванне, г/л			
	1,0	2,0	3,0	4,0
Без обработки	12	12	12	12
Ves Soft KP 2025K	12	12	11	11
Ves Soft RSI NEW	14	15	18	18
TP 0168	12	12	12	11
Ves Quad 58	12	11	11	11
Arristan 64	12	12	11	11
Tubingal 6069	12	11	10	10
Tubingal KRE	12	10	10	10

\*Примечание: хлопко-нитроновое полотно 90:10

Дальнейшие исследования проводились оставшимися шестью смягчителями. Были изучены прочность окраски к мыльным обработкам и влияние температуры на качество отделки. В процессе отделки образцов, окрашенных активными красителями, прочность окраски не изменяется, в случае отделки образцов прямыми красителями прочность окраски увеличивается при использовании Ves Soft KP 2025K (таблица 3.17).

Таблица 3.17

## Зависимость прочности окраски от типа смягчителей

Наименование мягчителей	Полотно окрашенное	
	BEZ AKT IV ROT S- ISO	TUBANTIN SCHWARZ RD
Без обработки	5/5/5	4/3/3
Ves Soft KP 2025K	5/5/5	5/4/4
TP 0168	5/5/5	4/4/3
Ves Quad 58	5/5/5	4/3/3
Arristan 64	5/5/5	4/3/3
Tubingal 6069	5/5/5	4/4/3
Tubingal KRE	5/5/5	4/3/3

\*Примечание: хлопко-нитроновое полотно 90:10

Мягкость образцов после обработки смягчителями в зависимости от температуры и продолжительности термообработки изменяется. В связи, с чем температура и продолжительность термообработки выбраны в зависимости от типа смягчителей [60]. Но в случае использования Arristan 64 можно исключить процесс термообработки. Таким образом, в качестве смягчителя для снижения порубки полотна при пошиве изделий были выбраны Ves Soft KP 2025K (повышение прочности окраски), Arristan 64 (использование без термообработки), TP 0168 (сохранность степени белизны). Режим отделки приведен в таблице 3.18.

Таблица 3.18

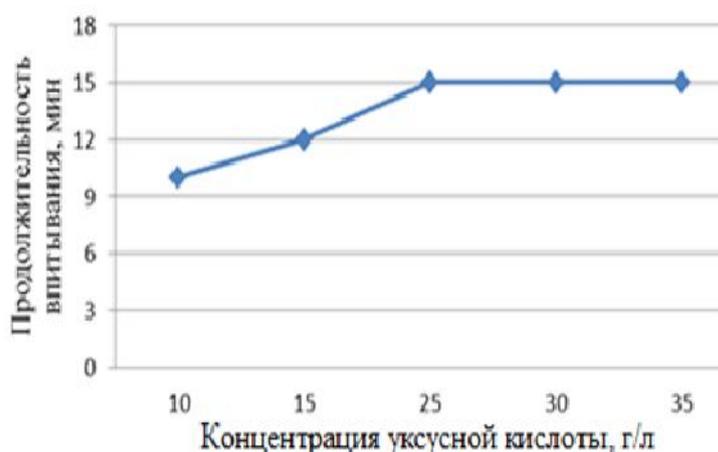
## Технологический режим аппретирования хлопко-нитронового трикотажа соотношения 90:10

Технологические процессы	Мягчители		
	Ves Soft KP 2025K	Arristan 64	TP 0168
Обработка: концентрация мягчителя, г/л	2,0	2,0	3,0
Продолжительность, мин	20	20	20
Отжим, %	90	90	90
Термообработка, °С	140	-	140
Продолжительность, мин	5	-	5

### 3.5. Гидрофобная обработка текстильного материала

Придание специальных свойств текстильным материалам и изделиям остается актуальной проблемой, поскольку такие материалы используются во многих отраслях промышленности и сферах деятельности человека. Одним из наиболее востребованных видов отделки является водостойкая, при которой материалам придаются гидрофобные свойства при сохранении воздухопроницаемости. Для придания гидрофобных свойств волокнистым материалам на заключительной стадии отделки их обрабатывают композициями на основе высших жирных кислот, парафинов и восков, силоксанов или фторсодержащих полимеров [61, 62].

Композиции на основе жирных кислот и парафинов придают умеренные гидрофобные свойства, гидрофобность и устойчивость покрытия достигается при совместном применении с неполярным полимером. Мы получили композицию амида жирных кислот (АЖК) и акриловой эмульсии (АЭ) для гидрофобной обработки текстильного материала. [63]. Произведена обработка текстильного материала полученной композицией. Гидрофобность материала оценена по впитыванию воды в зависимости от содержания компонентов и композиции и условий обработки материала (рис. 3.19-3.20).

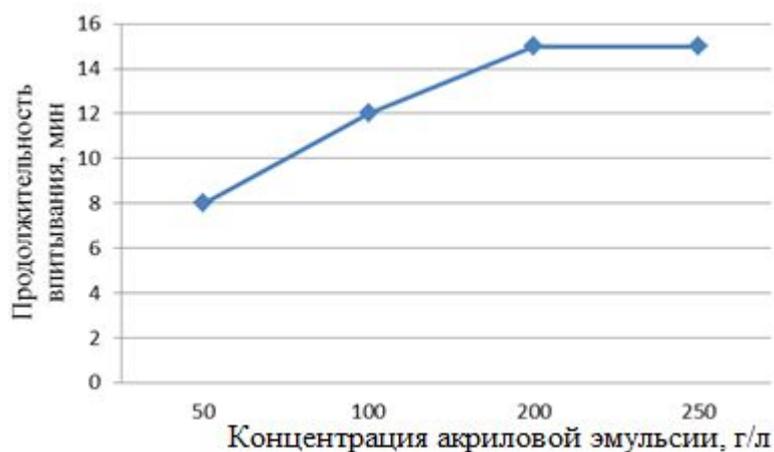


**Рис. 3.20 - Зависимость продолжительности впитывания воды от концентрации уксусной кислоты**

С увеличением концентрации уксусной кислоты до 25 г/л гидрофобность материала увеличивается, дальнейшее увеличение концентрации кислоты не влияет на гидрофобность материала.

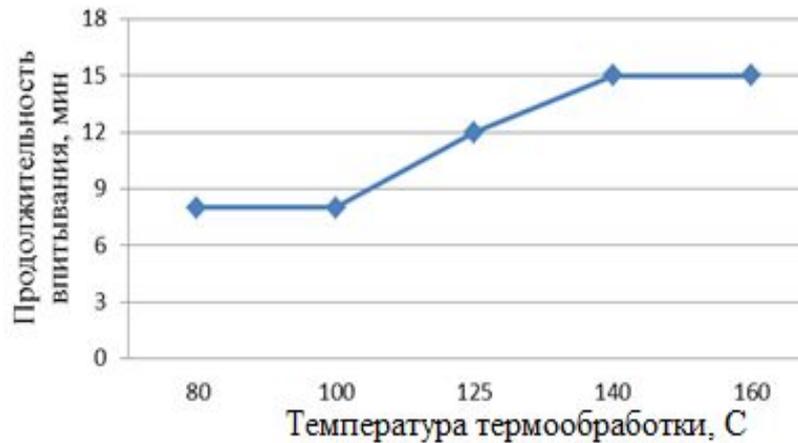


**Рис.3.21 - Зависимость продолжительности впитывания воды от концентрации препарата АЖК.**



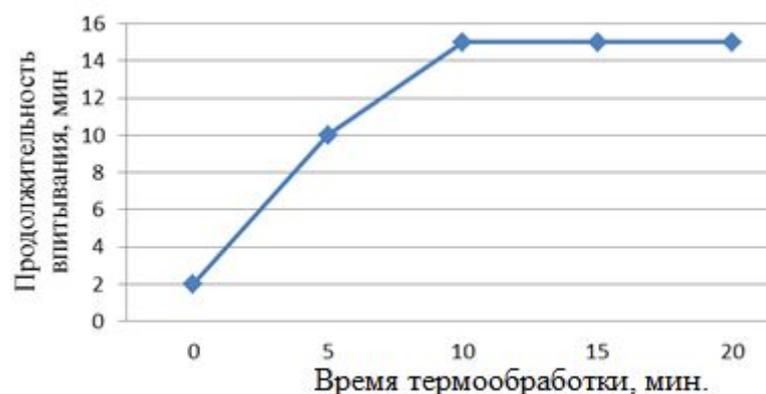
**Рисунок 3.22 - Зависимость продолжительности впитывания воды от концентрации акриловой эмульсии.**

Достаточная концентрация АЖК зафиксирована – 100 г/л, акриловой эмульсии – 200 г/л.



**Рис. 3.23 - Зависимость продолжительности впитывания воды от температуры термообработки.**

Ответственной стадией процесса обработки композицией является температура и время термообработки (рис. 4. и 5), так как качество защитной пленки во многом зависит от этих показателей. Повышение температуры термообработки приводит к улучшению гидрофобности, но с другой стороны чрезмерно высокая температура процесс деструкции материала. [64]. Заметное увеличение гидрофобности наблюдается при повышении температуры от 100 до 140<sup>0</sup>С. Дальнейшее увеличение температуры не способствует улучшению гидрофобности.



**Рис. 3.24 - Зависимость продолжительности впитывания воды от времени термообработки.**

Достаточная время термообработки оказалась равным 10 минутам. На основании проведенных исследований для гидрофобной обработки

текстильного материала, предложены состав композиции и режимы обработки (таблица 3.19.).

**Таблица 3.19**

**Состав композиции для гидрофобной обработки материала и режимы обработки.**

Операции	Технические параметры
Пропитка: Уксусная кислота, 25 г/л Препарат АЖК, 100 г/л Акриловая эмульсия, 200 г/л	Температура, $T=20-30^{\circ}\text{C}$ ; время, $\tau = 10$ секунд
Отжим	100%
Сушка	Комнатная температура
Термообработка	$T=140^{\circ}\text{C}$ , $\tau = 10$ минут

## ВЫВОДЫ

1. На основе анализа опубликованных работ установлено, что освещены вопросы заключительной отделки общего и специального назначения для тканей из однокомпонентного волокнистого состава. В публикациях редко встречаются исследования касающиеся аппретированию смесевых материалов на основе природных и химических волокон, в связи с чем, считается актуальным разработка технологии заключительной отделки смесевых тканей и установление механизма.
2. Исследован процесс придания огнестойкой отделки хлопко-нитроновой смесевой ткани технического и бытового назначения составом на основе фосфорной кислоты, предложен технологический режим для проведения процесса.
3. Показана возможность совмещения процессов малоусадочной и огнезащитной отделки. Установлено преимущество однованного способа отделки, позволяющего поддерживать высоту возгорания на несколько раз меньше по сравнению с результатами, полученными по двухванному способу, что также явно видно по потерям массы тканей;
4. Исследован процесс придания гидрофобной отделки хлопко-нитроновой смесевой ткани бытового назначения составом на основе композиции амида жирных кислот (АЖК) и акриловой эмульсии (АЭ), предложен технологический режим для проведения процесса.
5. Показана целесообразность использования смягчителей для снижения прорубки полотна при пошиве изделий, а также выбраны отдельные виды смягчителей, отвечающие за повышение прочности окраски (Ves Soft КР 2025К), исключение термообработки (Arristan 64), сохранность степени белизны (ТР 0168);
6. Анализами ИК- спектров образцов установлено, что реакция инициирования привитой сополимеризации мономеров к целлюлозе осуществляется, скорее всего, по гидроксильным группам целлюлозы. На основании чего можно сказать, что прочно связанная с основой огнезащитная или гидрофобная композиция не вымывается при мокрых обработках, не деградирует в процессе эксплуатации материала.
7. Рассчитан ожидаемый экономический эффект от внедрения разработанной технологии.
8. Рассмотрены вопросы охраны труда, окружающей среды и экологии при использовании предложенной технологии.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. И.А. Каримов. “Она юртимиз бахту иқболи ва буюк келажагига хизмат қилиш – энг олий саодатдир”. Т.: “O’zbekiston”, НМИУ, 2015. 304 б.
2. [www.lex.uz](http://www.lex.uz). Ўзбекистон республикаси президентининг 2016 йил 21 декабрдаги “2017-2019 йилларда тўқимачилик ва тикув-трикотаж саноатини янада ривожлантириш чора – тадбирлари дастури” тўғрисидаги ПК-2687-сонли қарори
3. Ф.Андросов. «Технология отделки хлопчатобумажных тканей» «Легкая и пищевая промышленность». 1983г. Москва.
4. Л.И.Беленький, Ц.Я.Росинская, Н.Д.Олтаржевская “Крашение и печатание текстильных материалов из смесей природных и химических волокон” 1983г. Москва.
5. Новое огнезащитное средство для ПЭТФ-волокна, не содержащее галогенов. Almeras Xavier, Vandendaele Patrice, Vannier Aurore, Duquesne Sophie, Bourbigot Serge, Delobel Rene, Ortiz Marta, Gupta Coursunder, Pivotto Emanuele. Chem. Fiber. Int. 2008. 58, № 3, с. 178-181.
6. Огнезащитная обработка смесовых тканей из полиэтилентерефталатного и хлопкового волокна фосфорорганическими огнезащитными средствами. Li Qiang-Lin, Wang Xiu-Li, Wang De-Yi, Xiong Wei-Cheng, Zhong Guang-Hong, Wang-Yu Zhong. J.Appl. Polim. Sci. 2010. 117, № 5, с. 3066-3074
7. Отделка хлопчатобумажных тканей, Справочник, 1 часть, Москва, Легпромбытиздат, 1991, 250 с.
8. Огнезащитная отделка тканей из смеси нейлон/хлопок фосфорорганическими олигомерами, содержащими гидроксильные функциональные группы. Yang Hui, Yang Charles Q. Ind. and Eng. Chem. Res. 2008. 47, N2 7, с. 2160-2165.
9. Нанесение огнезащитных покрытий на текстильные материалы. Rosch Herbert (Zschimmer & Schwarz Mohsdorf GmbH & Co. KG, Burgstadt).

- Melliand Textilber. 2007. 88, Ns 4, с. 228-230.
10. Состав для огнестойких изделий из волокнистых материалов. Заявка 1672116 ЕПВ, МПК D 06 M 13/432 (2006.01), D 06 M 13/453 (2006.01). *Ciba Spezialitatenchemie Pferssee GmbH, Dermeik Salman, Lüdemann Simpert. № 040297517*; Заявл. 16.12.2004.
  11. Огнестойкая отделка трикотажного полотна. Application of flame retardant products to knitted fabric. Ozcan G., Dayioglu H., Candan C. (Istanbul Technical University, Istanbul, Turkey). *Indian J. Fibre and Text. Res.* 2006. 31, № 2, с. 330-334
  12. Огнезащитная модификация синтетических материалов под воздействием лазерного излучения. Бесшапочникова В. И., Артеменко С. Е., Панова Л. Г., Куликова Т. В., Гришина О. А. Штейн ле В. А., Загоруйко М. В. *Хим. волокна.* 2008, № 1, с. 48-52.
  13. Огнезащитное средство для хлопковых тканей на основе красного фосфора и хлорида цинка. A combination of red phosphorus-zinc chloride for flame- retardancy of a cotton fabric. Moatashari S. M., Fayyaz F. *Int. J. Polym. Mater.* 2008. 57, Ns 2, с. 125-131.
  14. Патент №1020070Ц2724. Degussa GmbH, Schauhoff Stephanie, Kleff Frank, Schmidt Manfred. «Способ огнезащитной обработки хлопка.»; Заявл. 26.03.2007.
  15. Tarafder N, Singh S. S. Влияние отделки огнезащитными средствами на свойства шёлковых и полиэфирных тканей. Effect of flame retardant finishes on silk and polyester fabrics // *Man-Made Text. India.* 2007. 50, № 2, с. 69-75.
  16. Arnold Jurgen. Возможности огнезащитной обработки целлюлозного волокна. Möglichkeiten zur flammhemmenden Ausriistung cellulosischer Fasern // *Textilveredlung.* 2008. 43, N2 7—8, с. 13—16.
  17. Wu Weidong, Yang Charles. Сравнение активных фосфорсо-держащих огнезащитных средств для хлопка, ч. II. Физические свойства. Comparison of different reactive

- organophosphorus flame retardant agents for cotton. Pt II. Fabric flame resistant performance and physical properties Q // *Polymer Degradation and Stability*. 2007. 92, № 3, с. 363- 369.
18. Огнезащитное полиэфирное волокно и способ его получения. Flame-retardant polyester fiber and method for producing same: Заявка 1857586 ЕПВ, МПК D 06 M 13/292 (2006.01), D 06 M 13/52 (2006.01), D 06 M 101/32 (2006.01). Daihachi Chemical Ind. Co., Ltd., Tanaka Yoshinori, Masui Yuki. № 06728614.6] Заявл. 03.03.2006; Опубл. 21.11.2007.
  19. Пузикова Н. П. Изучение взаимосвязи между термическими свойствами и эффективностью огнезащитного действия некоторых фосфорорганических соединений // *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности*. 2008, № 2, с. 66-69.
  20. Liu Wei, Cfen Dan-Qi, Wang Yu-Zhong, Wang De-Yi, Qu Ming-Hai. Механизм образования угля у новых огнезащитных полимеров с угольным агентом. Char-forming mechanism of a novel polymeric flame retardant with char agent // *Polymer Degradation and Stability*. 2007. 92, № 6, с. 1046-1052.
  21. Mostashari S. M., Baghi O. Придание огнестойкости хлопковым тканям действием гептагидрата сульфата цинка. Impartition of flame-retardancy to cotton fabrics by application of zinc sulfate heptahydrate // *Cellulose Chemical and Technology*. 2007. 41, № 1, с. 19-22.
  22. Каратеев А. М., Тарануха Я. А. Новые бромсодержащие антипирены для огнезащитной отделки текстильных материалов // *Вопросы химии и химической технологии*. 2008, № 6, с. 61-66, 197, 201.
  23. Бесшапошникова В. Влияние лазерного излучения на сорбционные процессы огнезащитной обработки текстильных материалов // *Химическое волокно*. 2013, № 2, с. 26-29.
  24. Николаенко Г. Р. Современные методы гидрофобизации

- натуральных материалов легкой промышленности // *Вестник Казан, технологическое унта*. 2014, 17, № 8, с. 79-83.
25. <http://www.weaving-mill.ru/технология-гидрофобной-отделки-хлоп/>
  26. Масло- и водоотталкивающие композиции и способы их применения. Oil and water repellent compositions and methods of application thereof: Патент 7211327 США, МПК В 32 В 27/30 (2006.01), В 05 D 5/00 2006.1. *Galen Evan, Barons Andrew*. № 11/217965', Заявл. 31.08.2005; Оpubл. 01.05.2007; НПК 428/421.
  27. Huang Fenglin, Wei Qufu, Liu Ya, Gao Weidong, Huang Yubo. Функционализация поверхности шёлковых тканей напылением ПТФЭ. Surface functionalization of silk fabric by PTFE sputter coating // *J. Mater. Sci.* 2007 42, № 19, с. 8025-8028.
  28. Lu Jue, Askeland Per, Drzal Lawrence . Поверхностная модификация микро фибриллированной целлюлозы для получения эпоксидных композитов. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications // *T. Polymer* 2008. 49, № 5, с. 1285-1296.
  29. Preda Nicoleta, Enculescu Monica, Zgura Irina, Socol Marcela, Matei Elena, Vasilache Violeta, Enculescu Ionut . Супергидрофобные свойства хлопковых тканей, функционализированные ZnO, нанесенного посредством автокаталитического химического восстановления. Superhydrophobic properties of cotton fabrics functionalized with ZnO by electroless deposition // *Mater. Chem. and Phys.* 2013. 138, № 1, с. 253-261.
  30. Montazer M, Golshani P, Moghadam M. Гидрофобные, сшитые, фотоактивные хлопковые ткани, полученные с использованием нано-TiO<sub>2</sub> и бутантетракарбоновой кислоты - статистическая оптимизация методом RSM. Hydrophobic, cross-linked and photoactive cotton fabric using nano TiO<sub>2</sub> and BTCA — statistically optimized by

- RSM // Indian J. Fibre and Text. Res. 2013, 38, № 1, с. 35-43.
31. Shi Zengqian, Wyman Ian, Liu Guojun, Ни Heng, Zou Hailiang, Ни Jiwen. Получение водоотталкивающих хлопковых тканей с применением фторированных диблок-сополимеров и оценка их износостойкости. Preparation of water-repellent cotton fabrics from fluorinated diblock copolymers and evaluation of their durability // Polymer. 2013. 54, № 23, с. 6406-6414.
  32. Caschera Daniela, Mezzi Alessio, Cerri Luciana, Caro Tilde, Riccucci Cristina, Ingo Gabriel Maria, Padeletti Giuseppina, Biasiucci Mariano, Gigli Giuseppe, Cortese Barbara. Влияние обработки плазмой на улучшение экстремальной смачиваемости хлопковых тканей. Effects of plasma treatments for improving extreme wettability behavior of cotton fabrics // Cellulose. 2014. 21, № 1, с. 741-756.
  33. Shateri-Khalilabad Mohammad, Yazdanshenas Mohammad E. Одностадийный сонохимический синтез супергидрофобного органо-неорганического гибридного покрытия на хлопковой целлюлозе. One-pot sonochemical synthesis of superhydrophobic organic-inorganic hybrid coatings on cotton cellulose // Cellulose. 2013. 20, № 6, с. 3039-3051.
  34. Zou Hailiang, Lin Shudong, Tu Yuanyuan, Liu Guojun, Ни Jiwen, Li Fei, Miao Lei, Zhang Ganwei, Luo Hongsheng, Liu Feng, Hou Chengmin, Ни Meilong. J. Mater. Простой подход к получению хлопковых тканей с долговременными и прочными супергидрофобными свойствами с использованием функциональных диблок-сополимеров. Simple approach towards fabrication of highly durable and robust super hydrophobic cotton fabric from functional diblock copolymer // Chemical. 2013. 1, Ns 37, с. 11246- 11260.
  35. Иванова Н. А, Зарецкая А. К. Придание водоотталкивающих свойств поверхности хлопчатобумажной ткани // Физикохимия

- поверхности и защита материалов. 2011. 47, №3, с. 318-321. Библ. 13
36. Vasiljevic Jelena, Gorjanc Marija, Tomsic Brigita, Orel Boris, Jerman Ivan, Mozetic Miran, Vesel Alenka, Simoncic Barbara. Поверхностная модификация целлюлозных волокон с целью придания им супергидрофобных, олеофобных и самоочищающихся свойств. The surface modification of cellulose fibres to create super-hydrophobic, oleophobic and self-cleaning properties // Cellulose. 2013. 20, № 1, с. 277-289.
37. Liu Y, Xin J. Н. Хлопковые ткани с односторонней супергидрофобностью. Cotton fabrics with single-faced super hydrophobicity // N. Langmuir. 2012. 28, Ns 50, с. 17426-17434.
38. 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.
39. Кумеева Т.О, Пророкова Н. П, Кирюхин Д. П. Изучение гидрофобных свойств полиэфирных текстильных материалов, модифицированных растворами теломеров, различающихся длиной фторуглеродной цепя Международная научно-практическая конференция и школа молодых ученых "Нано-, био, информационные технологии в текстильной и легкой промышленности" // Иваново, 21- 23 сент, 2011: Тезисы 2011, с. 58-59. Библ. 1.
40. Пророкова Н. П., Кумеева Т. Ю, Кирюхин Д. П, Никитин Л. И. Придание полиэфирным тканям повышенной гидрофобности: формирование на поверхности волокон ультратонкого водоотталкивающего покрытия // Бузник В. М. Россия химический журнал. 2011. 55, № 3, с. 14-23, 13. Библ. 40. Рус.; О

- рез. англ.
41. Кумеева Т.Ю., Пророкова Н.П. Придание полиэфирным текстильным материалам сверхгидрофобных свойств при обработке фтор парафинами в среде сверхкритического диоксида углерода 7 // Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения", Иваново, 25-28 сент., 2012 и Всероссийская школа молодых ученых по кинетике и механизму кристаллизации, Иваново, 25-28 сент., 2012: Тезисы докладов. Иваново. 2012, с. 125-126.
  42. Пророкова Н. П., Кумеева Т. Ю., Кирюхин Д. П., Бузник В. М. Гидрофобизация полиэфирных текстильных материалов тепломерными растворами тетрафторэтилена // Журнал прикладной химии. 2013. 86, № 1, с. 74-81.
  43. Zhang B. I, Liu B. L, Deng X. B, Cao S. S, Нои X. H, Chen H. Получение супер гидрофобных поверхностей накоплением полисилоксанов на шерстяных тканях. Fabricating superhydrophobic surfaces by molecular accumulation of polysiloxane on the wool textile finishing //Colloid and Polymer. Sci. 2008. 286, № 4, с. 453—457.
  44. Но Т, Ghochaghi N, Terper G. Разработка магнитных тканей с перестраиваемой гидрофобностью. Development of magnetic fabrics with tunable hydrophobicity // J. Appl. polymer. Sci. 2013. 130, № 4. с. 2352-2358.
  45. Yen Meng-Shung, Huang Ching-Nan. Использование водных растворов ПУ преполимера, содержащих сульфоизофталатные группы для придания гидрофильности тканей из ПЭТФ - волокна. Aqueous reactive PU prepolymer containing sulfoisophthalate sodium for hydrophilic finishing and antistatic finishing of polyethylene terephthalate fabrics // J. Appl. polymer. Set. 2007. 106, № 1, с. 599-610, 13 ил. Библ. 42.

46. П. Гидрофобизаторы поверхности *Oberflächenhydrophobierung*: Заявка 102005012411 Германия' *МПК С 08 G 77/18 (2006.01)*. Wacker Chemie AG, Geich И. Sandmeyer F. Ns 102005012411 -9, *Заявл. 17.03.2005' Оpubл\* 21.09.2006*.
47. Liu Yuyang, Tang Jing, Wang Rongh.ua, Lu Haifeng, Li Li, Kong Yeeeye, Qi Kaihong, Xin J, H. J. Mater. Искусственные структуры в виде листка лотоса из объединения нанотрубок и их применение в гидрофобных тканях. *Artificial lotus leaf structures from assembling carbon nanotubes and their applications in hydrophobic textiles // Chemical 2007. 17, № 11, с. 1071-1078*
48. Hellbach Bjorn, Severich Birgit.Новая отделка для текстиля // *TEXTILplus. 2013. 1, № 1-2, с. 26-29, 5 ил, 2 табл.*
49. Ramaratnam Karthik, Tsyalkovsky Volodymyr, Klep Viktor, Luzinov Igor. Ультрагидрофобные текстильные материалы из декоративного волокна со слоем активных наночастиц и нефторированного полимера. *Ultrahydrophobic textile surface via decorating fibers with monolayer of reactive nanoparticles and rion-fluorinated polymer // Chemical Commune. 2007, №43, с. 4510-4512.*
50. Wu Lei, Zhang Junping, Li Bucheng, Wang Aiqin. Подражание природе вне природы. Простой способ получения долговечных супергидрофобных текстильных материалов с использованием органосиланов. *Mimic nature, beyond nature: facile synthesis of durable superhydrophobic textiles using organosilanes // J. Mater. Chemical B. 2013.1, № 37, с. 4756-4763.*
51. Xu Wei, An Qiufeng, Hao Lifen, Zhang Dan, Zhang Min.Синтез самосшивающегося фторированного полиакрилатного латекса без мыла и его применение для водостойкой отделки хлопчатобумажных тканей. *Synthesis of self crosslinking fluorinated polyacrylate soap-free latex and its waterproofing application on cotton fabrics // Fiber and polymer. 2014. 15, № 3, с. 457-464.*

52. Zhou H., Wang H., Niu H., Gestos A., Wang X., Lin T. Adv. Mater. Композитные наночастицы на основе силиконового каучука, модифицированного фторалкилсиланом: супердолговечное и прочное супергидрофобное покрытие для тканей. Fluoroalkyl silane modified silicone rubber nanoparticle composite: a super durable, robust superhydrophobic fabric coating. (Germany). 2012. 24, № 18, с. 2409-2412.
53. Гришанова И. А, Азанова А. А. Исследование свойств модифицированных полимерных текстильных материалов // Вестник. Казан, технологическое унта. 2012. 15, №21, с. 63-66.
54. Львов Д. С. Повышение уровня потребительских свойств при гидрофобизации тканей из полиамидных волокон // Инновации молодежной науки: Тезисы докладов Всероссийской научной конференции молодых ученых, Санкт-Петербург, 2012. СПб. 2012, с. 52-53.
55. Vasiljević Jelena, Tomšič Brigita, Jerman Ivan, Orel Boris, Jakša Gregor, Simončič Barbara. Новые многофункциональные водо- и маслоотталкивающие, антибактериальные и огнестойкие целлюлозные волокна, полученные по золь-гель процессу. Novel multifunctional water- and oil-repellent, antibacterial, and flame-retardant cellulose fibres created by the sol-gel process // Cellulose. 2014. 21, № 4, с. 2611-2623.
56. Патент РФ 2331532 Галлямов М.О, Хохлов А. Р, Бузник В. М, Никитин Л.Н, Николаев А. Ю. «Водоотталкивающий элемент и способ получения гидрофобного покрытия»; Заяв. 20.08.2008
57. Патент РФ 2394956 Музафаров А. М, Серенко О.А, Мышковский А.М, Никитин Л. Н, «Способ получения защитного гидрофобного и олеофобного покрытия на текстильном материале»; Заяв. 20.07.2010
58. А.А.Миратаев, С.Х.Хасанова, М.Д.Амирова, Н.Д.Набиев. Разработка состава ванны для малосминаемой отделки смесового

- трикотажа. Проблемы текстиля. №1. 2016. С.59-64
59. М.Д.Амирова, А.А.Абдумажидов, А.А.Миратаев. Разработка технологии заключительной отделки трикотажных полотен на хлопко-нитроновой основе. «Фан, таълим ва ишлаб чиқариш интеграциялашуви шароитида инновацион технологияларнинг долзарб муаммолари» Республика илмий-амалий анжумани. Илмий мақолалар тўплами. 10-11 ноябрь, 2015. Тошкент. С.185
60. С.Х.Хасанова, Н.Д.Набиев, М.Д.Амирова. изучение процесса аппретирования трикотажных полотен из смесевых волокон для придания им мягкости. Композиционные материалы. №4, 2016. С.76-80
61. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ, 2007, 387 с.
62. Пащенко А.А., Воронков М.Г., Михайленко Л.М., Круглицкая В.Я., Лаская Е.А. Гидрофобизация. Киев, наукова думка. 1973.
63. М.Д.Амирова, Ш.Назаров, А.А.Миратаев. Аралаш толали матоларнинг физик-механик кўрсаткичларига оқартириш ва махсус яқунловчи пардоз жараёнлари таъсирини ўрганиш. «XXI аср ёш интеллектуал авлод асри» институт илмий-амалий анжумани. 29-март. 2016. Ташкент. С. 50-53
64. М.Д.Амирова, М.М.Агзамова, А.А.Миратаев. Аралаш толали матоларга оловбардошлик ва гидрофоблик хоссаларини беришда термоишловнинг ахамияти. Магистрлар тўплами 2017 йил тошкент.