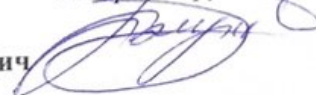


Полушин Евгений Геннадьевич

*На правах рукописи*



**СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДУБЛИРОВАННЫХ ВОЛОКНИСТЫХ  
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ ПОЛИМЕРНО-КЛЕЕВЫХ  
КОМПОЗИЦИЙ**

05.19.02 Технология и первичная обработка текстильных материалов и сырья

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Иваново, 2020 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный руководитель: **Козлова Ольга Витальевна**, кандидат технических наук, доцент

Официальные оппоненты **Вознесенский Эмиль Фаатович**, доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет»

**Циркина Ольга Германовна**, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры пожарной безопасности объектов защиты ФГБОУ ВО «Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России»

Ведущая организация

Инжиниринговый центр текстильной и легкой промышленности (ИЦ ТЛП), ФГБОУ ВО «ИГПУ»

Защита состоится «7» декабря 2020 г. в 10 часов на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 212.063.07 при ФГБОУ ВО «ИГХТУ» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7., ауд. Г205.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационном центре ФГБОУ ВО «ИГХТУ» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 10 и на сайте университета <http://www.isuct.ru> по ссылке: <https://www.isuct.ru/activities/dissertation-council/protection/sposoby-polucheniya-dublirovannyh-voloknistyh-materialov>

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 153000, г. Иваново, Шереметевский пр., д. 7, Ученый совет. E-mail: [dissovet@isuct.ru](mailto:dissovet@isuct.ru). Тел., факс: +7 (4932) 325-433.

Автореферат разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2020 г.

Ученый секретарь совета



Данилова Елена Адольфовна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы исследования и степень ее разработанности**

Одним из инновационных и перспективных направлений является создание многофункционального текстиля, предназначенного для эксплуатации в жестких и экстремальных условиях. В зависимости от назначения эти материалы могут обладать специальными свойствами: теплоизоляционными, воздухо- и влагонепроницаемыми, паропроницаемыми при небольшой массе материала. Создание такого комплекса свойств неразрывно связано и с выбором текстильных материалов (ТМ), которые в итоге сформируют конечный продукт с нужным назначением и будут при этом соответствовать необходимым требованиям гигиенического и эстетического характера.

Однако простейшие способы получения многофункционального текстиля, такие, как смешение различных по природе волокон, модификация поверхности текстильных полотен, не могут обеспечить всего комплекса желаемых результатов. Создание нового ТМ, который удовлетворит необходимым требованиям, возможно при переходе к более сложным многослойным композиционным текстильным структурам с функциональными свойствами. Наиболее распространенными для пошива одежды для спорта и активного отдыха являются дублированные текстильные материалы, технологии создания которых в настоящее время основаны на использовании зарубежных полимерно-клеевых композиций (ПКК) на неводной основе или готовых мембранных пленочных материалов.

Актуальность научного исследования связана с тем, что его результаты ориентированы на решение проблем в сфере создания востребованных конкурентоспособных дублированных волокнистых материалов (ДВМ) различного назначения, в том числе для одежды повышенной комфортности с ветро-, водонепроницаемыми, паропроницаемыми свойствами, рационализации технологических режимов их получения, оптимизации составов клеевых композиций на водной основе с использованием отечественных акриловых полимеров.

**Цель диссертационной работы** заключалась в разработке способов получения паропроницаемых ДВМ с влаго-, ветро- и теплозащитными свойствами при использовании новых отечественных ПКК на водной основе.

Для достижения поставленной цели **необходимо было решить следующие конкретные научно-исследовательские задачи:**

- провести анализ отечественных полимеров и оценить возможность их использования при дублировании текстильных материалов;
- провести анализ и обосновать выбор лицевой ткани и основы для создания ДВМ различного назначения;
- выбрать наиболее эффективные отечественные полимеры, выполняющие не только функцию клеящего компонента, но и роль активной мембраны, обеспечивающей дышащие свойства;
- изучить влияние состава ПКК на качественные показатели дублированных текстильных материалов;
- разработать импортозамещающую грязе-, масло- и водоотталкивающую композицию для отделки верхнего слоя декоративных текстильных обоев;
- оценить возможности получения отечественных экономичных светонепроницаемых материалов типа Blackout;

- предложить способ модификации лицевой ткани дублированного волокнистого материала путем использования наполненного полимера для достижения необходимого уровня отражения в ИК области, обеспечивающего камуфлированным рисункам ИК-ремиссию.

**Научная новизна** заключается:

- в обосновании использования новой водной сополимерной дисперсии на основе (мет-)акриловых кислот, модифицированной акрилонитрилом, в качестве основы ПКК, соединяющей два текстильных материала, один из которых является гидрофобным, защищающим от влаги, ветра и климатических осадков, а второй обладает теплозащитными и паропроницаемыми свойствами;
- в обосновании оригинального подхода к значительному повышению паропроницаемости (для одежды), светонепроницаемости (для штор Blackout) ДВМ путем введения в ПКК минеральных наполнителей;
- в разработке принципиально нового подхода к снижению до требуемого уровня отражения окраски лицевой ткани ДВМ в ИК области путем модификации полимерной композицией, включающей минеральный ахроматический пигмент.

**Теоретическая и практическая значимость результатов работы** состоит в разработке теоретических и практических основ получения конкурентоспособных ДВМ различного назначения (текстильные обои, светонепроницаемые декоративные материалы, одежные ткани с мембранными свойствами) на основе отечественных ПКК на водной основе.

В целом новизна и оригинальность предложенных технических и технологических решений, разработанных на основе теоретических представлений и результатов исследований, подтверждается положительными результатами производственных испытаний в условиях крупнейших российских компаний «Адвентум Технолоджис» (г. Узловая, Тульской области), «БТК Текстиль» (г. Шахты Ростовской области), ООО «Экотекс» (г. Тейково, Ивановской области).

Часть материалов диссертации используется в лекционном курсе «Заключительная отделка текстильных материалов» для обучения студентов направления 18.04.01 по магистерской программе «Химическая технология текстильных материалов» на факультете органической химии и технологии ФГБОУ ВО ИГХТУ, а также в лекционном курсе «Научные основы применения полимеров в отделке текстиля» для обучения аспирантов по направлению 29.06.01 и профилю «Технология и первичная обработка текстильных материалов и сырья».

#### **Методология и методы исследования.**

Теоретической основой исследований служили труды зарубежных ученых, посвященные инновационным многослойным текстильным материалам с использованием мембранных технологий, исследованию влияния условий и способов формирования таких материалов на их качественные характеристики.

Объектами исследования служили текстильные материалы и трикотажные полотна из натуральных, синтетических и смесовых волокон: хлопкополиэфирных, полиэфирных, хлопчатобумажных, льняных. В экспериментальных исследованиях использовали комплекс физико-химических методов исследования (гравиметрический, спектрофотометрический, УФ- и ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии), общепринятые и оригинальные методы оценки прочностных и специальных, в том числе колористических, потребительских характеристик текстильных материалов.

**Положения, выносимые на защиту:** обоснованная теоретически и экспериментально эффективность использования наполненных ПКК для создания ДВМ, а именно:

- технологии получения ДВМ различного назначения с использованием отечественных водных полимерно-клеевых систем, отвечающих требованиям прочности и устойчивости к эксплуатации, как в экстремальных условиях, так и в быту;
- способы получения ДВМ с комплексом заданных свойств;
- экспресс - методика оценки паропроницаемых, светопроницаемых свойств текстильных материалов;
- результаты исследования, полученные с использованием оригинальных методик, новых ПКК, специально разработанных технологических регламентов процесса дублирования;
- новый подход к получению эффекта ИК-ремиссии на лицевой ткани ДВМ, принципиально отличающийся от классического и основанный на модификации лицевой ткани ДВМ полимерной композицией с минеральным черным пигментом.

**Степень достоверности результатов.** Достоверность полученных результатов подтверждена взаимной согласованностью данных, полученных при использовании комплекса физико-химических методов исследования, не противоречащих традиционно принятой теории, а также производственными испытаниями разработанной технологии (3 акта испытаний прилагаются).

**Личный вклад автора** состоит: в постановке конкретных задач, разработке методик экспериментов и их реализации, научном анализе и интерпретации полученных результатов.

Диссертант организовывал и участвовал непосредственно в проведении производственных испытаний разработанных технологических решений.

**Апробация работы.** Основные положения диссертационной работы докладывались, обсуждались и получили положительную оценку на:

XVIII Международной научно-практической конференции: «Вопросы современной науки: проблемы, тенденции и перспективы» г. Москва, 2017; VII Национальной научно-практической конференции «Интеграция науки и практики как механизм развития отечественных наукоемких технологий производства», Каменск-Шахтинский, 2018, 2019 гг.; III Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Инновационное развитие легкой промышленности». г. Казань, 2018 г.; Международной научно-технической конференции «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности (ИННОВАЦИИ-2018), 2018; Всероссийской Школы-конференции «Фундаментальные науки–специалисту нового века» (студенческая научная конференция «Дни науки в ИГХТУ»), 2018, 2019 гг. в ИГХТУ; XXI Всероссийской конференции молодых ученых – химиков (с международным участием), Нижний Новгород, 2018, 2019 гг.; V Международной научно-технической конференции «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности» (ИННОВАЦИИ-2018), г. Москва, 2018 г.; Международной научно-практической конференции «Текстильная химия: традиции и новации-2019» (Мельниковские чтения), 2019 г.; Всероссийской молодежной научно-технической конференции «Молодые ученые-развитию текстильно-промышленного кластера (ПОЙСК)», 2019 г.; International Scientific Conference "SCIENTIFIC RESEARCH OF THE SCO COUNTRIES:

SYNERGY AND INTEGRATION" Пекин, Китай, 2019 г.; XXII Международном научно-практическом форуме «SMARTEX», г. Иваново, 2019 г.; Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Современные достижения химической технологии в производстве текстиля, синтеза и применения химических продуктов и красителей» г. Санкт-Петербург, 2019 г.; Всероссийской научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы создания материалов и технологий производств текстильной и легкой промышленности», г. Казань, 2019 г.; Международном научно-техническом симпозиуме «Вторые международные Косыгинские чтения «Энергоресурсоэффективные экологически безопасные технологии и оборудование» (ISTS «EESTE-2019»), Москва, 2019 г.

**Публикации.** Основные результаты исследований, выполненных в рамках данной диссертационной работы, опубликованы в 18 печатных работах, в том числе в 2-х статьях в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий; 16 тезисах Международных и Всероссийских конференций.

**Структура работы и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованных источников литературы из 216 наименований, приложения. Основные результаты работы изложены на 129 страницах машинописного текста, содержат 27 рисунков, 21 таблицу.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи работы, описаны степень ее разработанности, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту, личный вклад автора и апробация работы.

**В первой главе** приведен литературный обзор по исследуемой теме. Описано современное состояние и перспективы создания многослойных текстильных материалов. Рассмотрены существующие технологии дублирования материалов, показана целевая направленность при выборе отдельных текстильных слоев для получения функциональных свойств у получаемых материалов.

Показана значимая роль ПКК при склеивании материалов, а также возможные пути активации процессов склеивания текстильных материалов путем физико-химических методов воздействия. Приведены сведения о существующих типах мембранных текстильных структур, показаны преимущества и недостатки таких материалов и технологий их создания. Описаны механизмы работы мембранных слоев в многослойных материалах в зависимости от способов их формирования (поровые, беспоровые и комбинированные мембраны). Обозначена актуальность разработки инновационных текстильных материалов с защитными свойствами и необходимость в создании конкурентоспособных технологий их получения.

Анализ приведенных литературных данных выявил ряд задач, требующих решения, а именно: не созданы технологии получения тканей с мембранными свойствами при использовании полимерных систем на водной основе, не используются для этой цели отечественные полимерные препараты; существующие технологии дублирования тканей для одежды с мембранными свойствами производятся исключительно на зарубежном сырье и оборудовании.

**В главе 2** диссертационной работы описаны объекты и методы исследования. Объектами являются текстильные материалы различного волокнистого состава (ткани: полиэфирные, хлопчатобумажные, смесовые, льняные; трикотажные полотна: хлопчатобумажные и полиэфирные флисовые), водные дисперсии акрило-

вых и уретановых полимеров, минеральные добавки. Описан комплекс физико-химических методов исследования (гравиметрический, спектрофотометрический, УФ- и ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии), общепринятые и оригинальные методы оценки прочностных и специальных, в том числе колористических, потребительских характеристик текстильных материалов.

Обсуждение результатов, **глава 3**, включает описание и обоснование полученных в процессе исследования данных.

В **разделе 3.1** представлен анализ водных дисперсий полимеров, выпускаемых отечественной химической промышленностью, которые были использованы при получении ДВМ различного назначения. Оценка эффективности применения изучаемых полимеров в качестве клеевой составляющей для дублирования тканей проводилась по комплексу показателей, которые решали основную задачу прочного склеивания материалов без ухудшения грифа ДВМ. В качестве объекта исследований выбран текстильный композит из 100% полиэфирной ткани и 100% хлопчатобумажного трикотажа. Технология дублирования включала нанесение полимерной композиции ракельным способом на нижний слой, подсушку и собственно процесс дублирования с помощью термопресса модели SFS-MO4B. Температура обработки: 150°C, время воздействия – 10 сек.

В результате сравнительной оценки полученных характеристик показано, что наиболее эффективными с точки зрения получения ровноты поверхности, мягкого грифа и прочности склейки являются полимеры акриловой природы – Рузин-33 и Рузин-14и. Полиуретановый полимер Аквапол-12 придает тканям жесткий гриф, а препараты Аквапол-10 и Аквапол-11 – значительное пожелтение, жесткий гриф и неровную фактуру, что отрицательно сказывается на качестве получаемого текстильного материала. Аквапол-21 не обладает свойством приклеивания очевидно из-за его высокой гидрофобной природы. Показатель жесткости полученных с этими полимерами ДВМ полностью коррелирует с такими же показателями для трикотажного полотна, поверхностно модифицированного полимерами ракельным способом (рис.1).

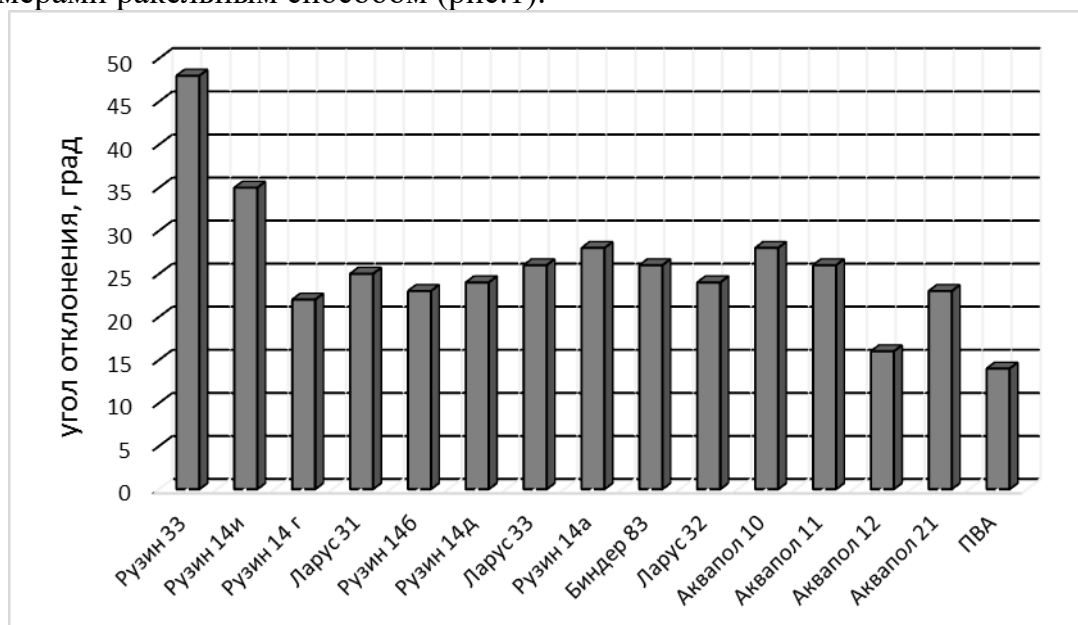


Рис. 1. Показатели жесткости хлопчатобумажного трикотажа, модифицированного полимерами.



Поскольку наиболее важным показателем, определяющим устойчивость качественных показателей дублированных материалов, предназначенных для верхней одежды, к условиям эксплуатации – стиркам, химчисткам и другим физико-химическим воздействиям, является прочность склейки, то дальнейшие исследования были посвящены более глубокому изучению этих процессов.

Определены оптимальные температурно-временные параметры процесса термосклейки, обеспечивающие получение прочного качественного материала, что является актуальным и позволило выбрать наиболее эффективный полимер для создания ДВМ с функциональными свойствами, которым оказался акриловый сополимер – Рузин-33.

В разделе 3.2. исследована зависимость исследованных свойств от природы и характеристик применяемого полимера для дублирования материалов (флизелина с хлопчатобумажной тканью, флиса с полиэфирной тканью и др.). При этом наибольшее предпочтение отдано акриловым сополимерам, как наиболее доступным, экологически безопасным и способствующим получению прочных, формоустойчивых и мягких, легко драпируемых материалов.

На примере дублирования хлопкополиэфирной костюмной и трикотажной хлопчатобумажной тканей показаны результаты по прочности склейки ДВМ (рис. 2, слева при температуре 150°C, справа при длительности обработки 15 сек).

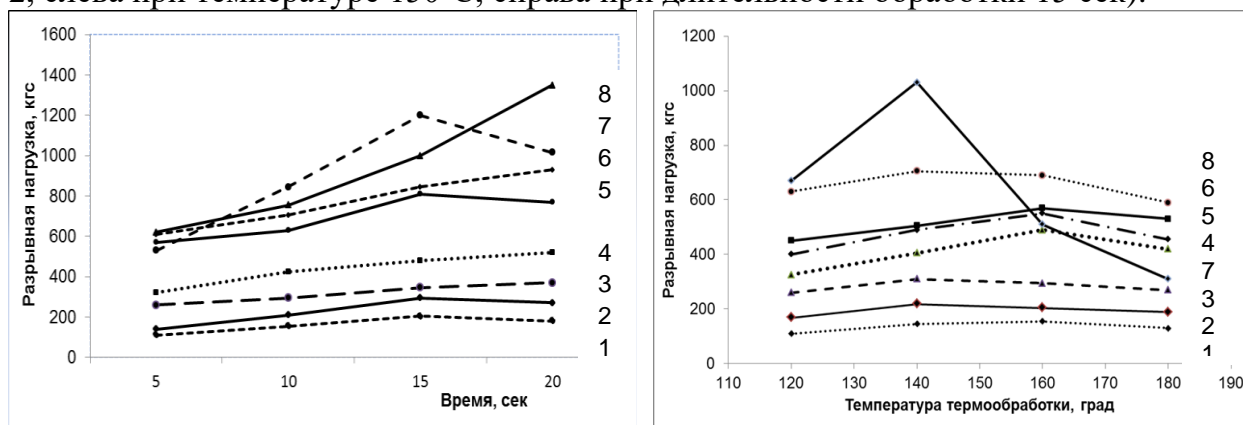


Рис.2. Результаты прочности склеивания материалов при различной длительности (слева) и температуре термообработки (справа) при использовании полимеров: 1 - Аквапол-21; 2 – Аквапол-12; 3 – Аквапол-11; 4 – Аквапол-10; 5 – Ларус-33; 6 – ПВА; 7 – Рузин-33; 8 – Рузин-14и.

Сравнение различных полимеров показывает, что наиболее прочные склейки получены при использовании акриловых полимеров: Рузина-33 и Рузина-14и, Ларуса-33 и ПВА. При этом, как было показано в начале исследований, с первыми двумя полимерами наблюдали самый мягкий гриф, тогда как Ларус-33 и ПВА дают самый жесткий гриф. Результаты показывают, что максимальная прочность склейки достигается уже при 15 секундной термообработке (рис.2, слева).

Оценка влияния температуры термообработки и природы полимера на результаты склейки материалов (рис. 2, справа) показала, что практически для всех полимеров сохраняется тенденция незначительного изменения прочности склейки с увеличением температуры выше 140°C. И только при использовании Рузина-33 при 140°C наблюдается значительное увеличение прочности и дальнейшее снижение ее. Это можно объяснить особенностями строения сополимера Рузина-33 и наличием «мягкого» бутилакрилатного мономера в его составе с низким значением  $T_{ст.}$ , который придает пленкам чрезвычайно мягкие и



эластичные свойства и имеет характерную для этого полимера температурную зависимость при формировании и упрочнении ДВМ.

Установлено, что увеличение количества слоев нанесения и концентрации полимера приводит к повышению прочности склеивания текстильных материалов почти в 2 раза. При этом уже достаточно хорошая прочность склейки без ухудшения грифа ткани обеспечивается при двухслойном нанесении эмульсии полимера.

Полученные данные положены в основу создания трех видов ДВМ в соответствии с назначением материалов и их потребительскими свойствами:

- декоративных дублированных материалов с масло-, грязе-, водоотталкивающими свойствами (текстильные обои);
- материалов для одежды повышенной комфортности с ветро-, водонепроницаемыми свойствами и при этом паропроницаемых «дышащих», в т.ч. с камуфлированными рисунками, обеспечивающими ИК-ремиссию (костюмы для работников МЧС, спортсменов, рыболовов, охотников и др.);
- дублированных материалов со светонепроницаемыми свойствами (шторы типа Blackout).

В разделе 3.3. представлены результаты разработки технологии получения декоративных текстильных обоев при использовании отечественных полимеров. Показано, что в качестве основы текстильных обоев эффективнее всего проявил себя флизелин – обои на флизелине лучше бумажных скрывают небольшие неровности и дефекты поверхности стен, такие как трещинки, раковины. Более того, они являются более устойчивыми к намоканию и не изменяют своих размеров после высыхания. Так же отмечено, что флизелин стойко переносит нагрузки, которых не выдерживают текстильные обои на бумажной основе.

Показана возможность замены зарубежного препарата в композиции грязе-, масло- и водоотталкивающей отделки лицевого материала обоев на отечественный полимер Рузин-14и. На всех испытанных тканях реализуются масло- и водоотталкивающие свойства. Масляные капли, соответствующие н-тетрадекану, н-додекану, н-декану имели круглую форму, что свидетельствовало о том, что на ткани реализованы маслоотталкивающие свойства. Это соответствует баллам 4, 5, 6. Грязеотталкивающие свойства определяли по ГОСТ Soil-Release AA TCC-Test 130-1969, результаты этих испытаний сведены в табл. 1.

Таблица 1. Показатели грязеотталкивающей отделки

Наименование композиции	Диаметр пятна, мм. (после 10-ти стирок)									
	чай					кофе				
	на различных тканях									
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Отечественная композиция с Рузином-14и	3,5	2	-	-	-	2,5	2	-	-	-
Импортная композиция со Стабитексом ETR	-	3	-	3,5	-	-	3	-	3,3	-

**Раздел 3.4.** посвящен созданию полимерно-клеевой композиции для дублирования тканей, отвечающей требованиям мембранных материалов. С целью получения материалов для одежды повышенной комфортности с ветро-, водонепроницаемыми свойствами (костюмы для работников МЧС, спортсменов, рыболовов, охотников и др.) в качестве верхнего слоя выбрана полиэфирная ткань

с водоотталкивающей отделкой, а в качестве внутреннего теплозащитного слоя – полиэфирный трикотажный флис.

В отличие от зарубежных технологий, предусматривающих неводные клеевые системы, в работе предусмотрена разработка полимерно-клеевых композиций на водной основе, позволяющей прочно склеить выбранные нами материалы и при этом сохранить «дышащие» свойства. Измеренные в г/м<sup>2</sup>/24 часа показатели паропроницаемости дублированного материала с использованием загущенной композиции на основе Рузина-33, приведены в табл. 2. Дублированные волокнистые материалы, сформированные из разных текстильных материалов, ведут себя практически одинаково по отношению к показателю паропроницаемости и проявляют низкую способность пропускать пары влаги.

Таблица 2. Показатели паропроницаемости ДВМ

Состав ДВМ		Промежутки измерений	Площадь контакта с влагой, S (м <sup>2</sup> )	Масса сорбированной влаги, (г)	MVTR (г/м <sup>2</sup> )
Верхний слой	Нижний слой				
100% п/э ткань	флис-трикотаж п/э	1 час	0,00264	0,09	35,23
		2 часа		0,22	84, 72
		сутки		0,506	<b>191,22</b>
100% п/э ткань	х/б трикотажное полотно	1 час	0,00264	0,13	47,7
		2 часа		0,25	93,6
		сутки		0,78	<b>294,3</b>
Хл/пэ ткань (33/67)	х/б трикотажное полотно	1 час	0,00264	0,15	56,8
		2 часа		0,41	156,3
		сутки		0,90	<b>340,4</b>
100% п/э ткань	ПЭ флис- трикотаж двух-сторонний	1 час	0,000961	0,13	131,1
		2 часа		0,29	299,1
		сутки		0,60	<b>625,0</b>

С целью повышения показателя паропроницаемости ДВМ рядом ученых используются методы, основанные на включении в полимерный состав различных добавок из числа наноразмерных частиц графита, металлов, их оксидов, сульфидов, глины и др. Изучено влияние минеральных наполнителей: каолина, лигносульфоната, алюмосиликата, хлористого кальция, горного хрусталя, графита на паропроницаемые свойства.

Из табл. 3 видно, что наибольшим показателем паропроницаемости обладают материалы, содержащие в качестве наполнителя каолин и графит. Значение этого показателя в сравнении с другими используемыми наполнителями повышается в 2-4 раза, а при увеличении их концентрации – более чем в 10 раз.

Таблица 3. Влияние минеральных добавок в ПКК на паропроницаемость ДВМ

Наименование минерального наполнителя	Концентрация, % от массы полимера	MVTR, г/м <sup>2</sup>
Хлористый кальций	10	587
Алюмосиликат кальция	10	260
Лигносульфонат	10	571
Горный хрусталь	10	597
Каолин	4	1165,4
	10	5438,2

	15	<b>11888,4</b>
Нанографит (0,9 нм)	4	6891,5
	10	12415,0
	15	<b>18765,3</b>

Показано, что, несмотря на повышение паропроницаемых свойств ДВМ при увеличении в полимерной системе минеральных добавок, существует концентрационный предел их введения, когда превышение этой концентрации может привести к значительной потере функции пленкообразования, нарушению непрерывности сетчатой структуры. Следовательно, существует вероятность, что ПКК не будет прочно склеивать текстильные слои дублированного композита. При оптимальном введении дисперсных наполнителей в полимер происходит его упрочнение благодаря образованию в результате взаимодействия частиц наполнителя друг с другом непрерывного армирующего каркаса. Этот момент был учтен в работе при создании композиций и концентрацию наполнителей не превышали 15% от массы полимера.

Таким образом, изучение влияния различных по природе наполнителей в ПКК на показатели паропроницаемости ДВМ позволило определить наиболее эффективные из них – каолин и графит. Судя по микрофотографиям эти наполнители, встраиваясь в пленку полимера, образуют на своей поверхности развитые адсорбционно-гидратные слои, которые способствуют повышению сорбции влаги и диффузионной проницаемости паров воды. Показано, что при введении в гидрофильный акриловый полимер минеральных наполнителей процесс проникновения паров воды интенсифицируется и объясняется комбинированным (и пористым и непористым) механизмом.

На рис. 3 на примере использования нанографита изображены фото пленки чистого полимера и с введением минерального наполнителя (увеличение - 600).

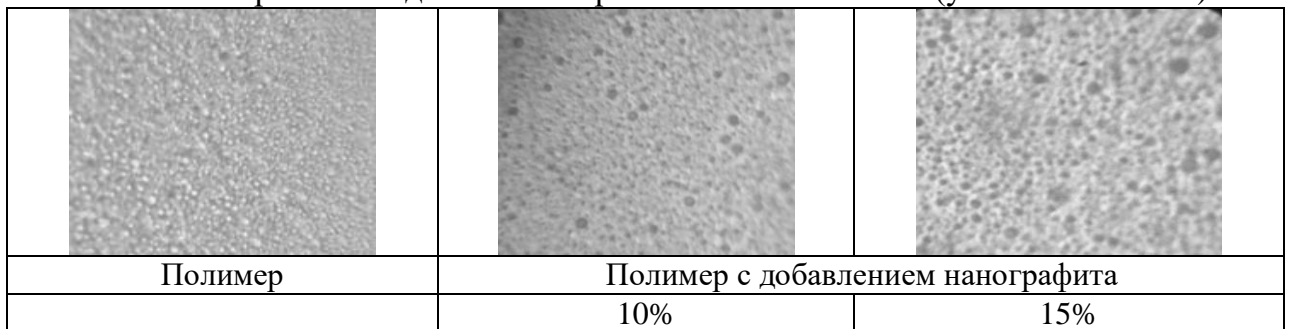


Рис.3. Снимки чистого полимера и с добавлением минерального наполнителя в разном процентном соотношении

Представленные на фотографиях изображения частиц графита в матрице полимера свидетельствуют о наличии совершенно различных по форме и размеру включений, которые изменяют структуру полимерной пленки и приводят к повышению паропроницаемости ДВМ.

**В разделе 3.5.** описаны способы формирования ДВМ различного назначения с необходимыми потребительскими свойствами:

1 группа ДВМ – ткани для одежды, предполагающей малую подвижность с паропроницаемостью в пределах 5 000-10 000 г/м<sup>2</sup>/24ч.

2 группа ДВМ – ткани для одежды, предполагающей использование при умеренных нагрузках со значениями показателя паропроницаемости 10000-15 000 г/м<sup>2</sup>/24ч.

3 группа ДВМ – ткани с наиболее «дышащей» мембраной с паропроницаемостью выше  $20\ 000\ \text{г/м}^2/24\text{ч}$ .

Для каждой группы материалов предложены схемы предполагаемого строения ДВМ (см. рис. 4-6).

1. Полиэфирная ткань с хлопчатобумажной трикотажной подкладкой для комфортной одежды, предполагающей малую подвижность – для прогулок, отдыха, обладающая мягким грифом, свойствами паропроницаемости, влаго- непроницаемости (рисунок 4).

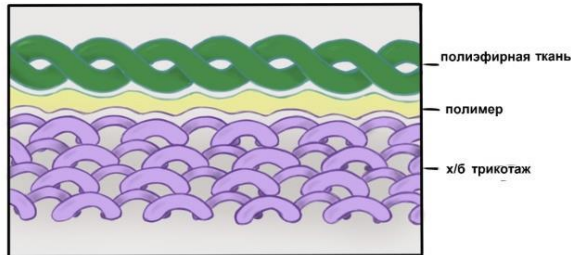


Рис.4. Схема строения дублированного материала, состоящего из полиэфирной ткани и хлопчатобумажного трикотажа.

2. Дублированный материал, состоящий из полиэфирной ткани и полиэфирного флиса, склеенных посредством комбинированного мембранного слоя, сформированного из ПКК на основе Рузина-33 с добавкой каолина (рис.5). Материал является водонепроницаемым, паропроницаемым, тепло- и ветрозащитным и незаменим для одежды, предназначенной для активного отдыха, спортсменов, охотников, рыбаков и др. Технология отличается от предыдущей только составом ПКК.

Рис.5. Схема строения ДВМ, состоящего из полиэфирной ткани и полиэфирного флисового трикотажного полотна

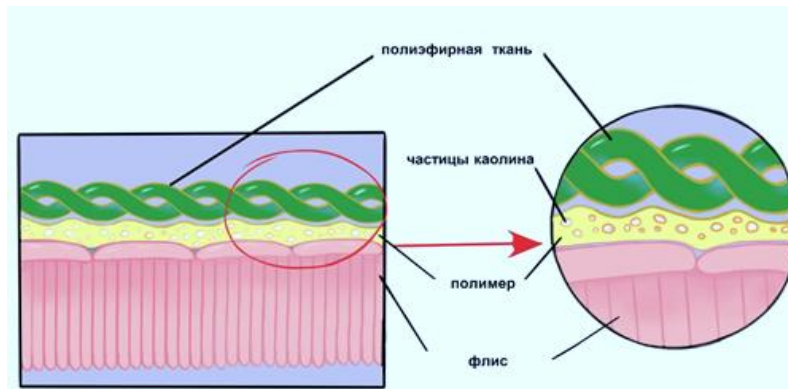


Рис.5. Схема строения ДВМ, состоящего из полиэфирной ткани и полиэфирного флисового трикотажного полотна

Рис.6. Схема строения дублированного материала, состоящего из полиэфирной ткани и двухстороннего полиэфирного флисового трикотажного полотна

3. Дублированный материал, состоящий снаружи из полиэфирной ткани с водоотталкивающей пропиткой и флисом с двухсторонним ворсом – изнутри. Эта модель нанесения приближена к известному способу точечного склеивания материалов. При склеивании ворсованной поверхности флиса с полиэфирной тканью ПКК не одинаково ровно по всей поверхности склеивает оба материала, как это происходит с гладкими поверхностями. В процессе термосклеивания происходит вдавливание и углубление полимера в структуру ворса. Эта модель нанесения приближена к известному способу точечного склеивания материалов. Улучшенные показатели теплозащиты и паропроницаемости достигаются в этом случае за счет образующихся пустот в межволоконных пространствах.

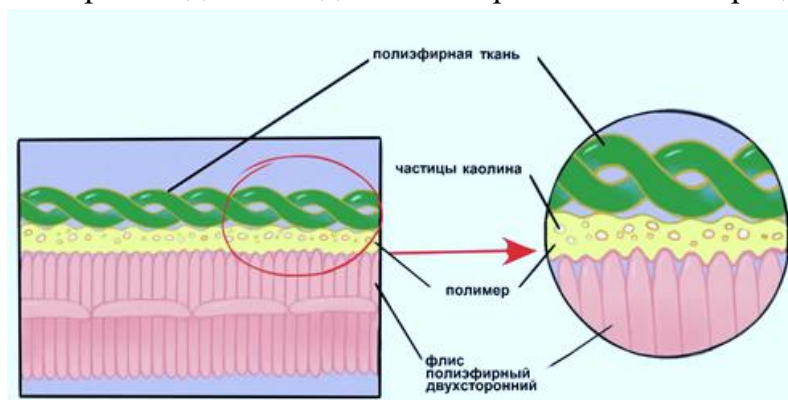


Рис. 6. Схема строения дублированного материала, состоящего из полиэфирной ткани и двухстороннего полиэфирного флисового трикотажного полотна.

Исследование изменений микроструктуры срезов ДВМ, полученных с использованием различных составов ПКК, как без использования минеральных добавок, так и с введением наполнителей проводилось микроскопическим методом с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA3 SBH. Пример фото приведен на рис.7.

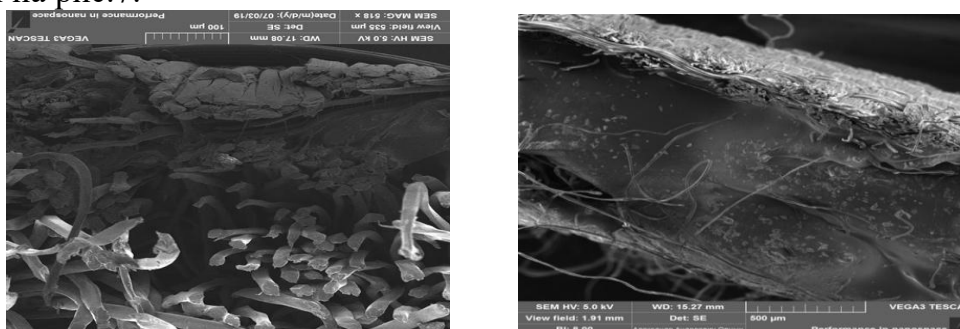


Рис.7. Поверхность среза ДВМ, полученного методом электронной сканирующей микроскопии (полиэфирная ткань – сверху, флисовое трикотажное полотно – снизу, между слоями ТМ – полимерно-клеевая композиция с каолином). На рисунке справа – вид ПКК между тканями ДВМ.

Оценены показатели воздухопроницаемости ДВМ, полученные по всем трем рассмотренным выше схемам дублирования. Хорошими ветрозащитными свойствами обладают второй и третий вид ДВМ, что отвечает требованиям в соответствии с их назначением.

Проведены расширенные испытания полученных в работе ДВМ в лабораториях крупнейших российских предприятий (ОАО «Адвентум Технолоджис» г. Узловая Тульской области, ПК «БТК Текстиль» г. Шахты Ростовской области, ООО «Экотекс» г. Тейково Ивановской области, выпускающих, в том числе и дублированные материалы), которые показали высокое качество ДВМ по показателям паропроницаемости, водостойкости и воздухопроницаемости (см. табл. 4.).

Таблица 4. Характеристика основных показателей ДВМ

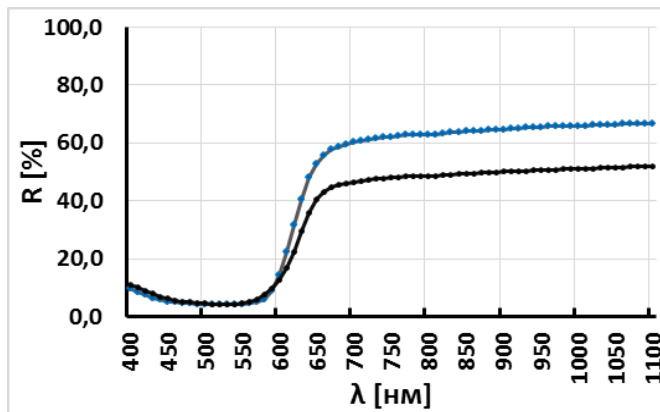
группа ДМ	Назначение ДВМ	Паропроницаемость MVTR (г/м <sup>2</sup> /24 ч)	Воздухопроницаемость, CFM дм/м <sup>2</sup> /с	Водонепроницаемость, усл.ед
1	Одежда для активного отдыха (спортсмены, туристы, охотники, рыболовы и др.)	200-500	120-132	62-66
2	Одежда с мембранными свойствами для использования в экстремальных условиях, спортсменов	600-12000	11-15	78-82
3	Одежда для спортсменов, служащих силовых структур, МЧС	38000-42000	2-8	95-98

Для ДВМ третьей группы предложено модифицировать колорированную под «камуфляж» полиэфирную ткань для придания ей дополнительных свойств, полностью удовлетворяющих требованиям силовых структур. При производстве камуфлированной ткани в применяемые красящие системы для обеспечения уровня ремиссии в ИК-области по ГОСТу в пределах 10–60% обычно рекомендуют вводить добавки черного пигмента минеральной природы (сажу), причем для каждого цвета концентрация пигмента подбирается индивидуально.

В работе рассмотрен оригинальный подход к снижению уровня ремиссии в ИК-области спектра. А именно, предложено вводить черный пигмент в

полимерную композицию в виде добавки. То есть используемая в качестве верхнего наружного слоя водонепроницаемая полиэфирная ткань с нанесенным на нее рисунком под «камуфляж» дополнительно подвергается поверхностной модификации композицией, содержащей водную дисперсию полимера с добавкой черного пигмента. После сушки и фиксации при температуре 150°C в течение 2-3 минут окраска приобретает свойство ИК-ремиссии.

В качестве связующего выбран термореактивный (мет)акриловый сополимер Рузин-14и, обеспечивающий получение прочной фиксации пигмента с хорошими физико-механическими показателями окраски. На рис.8 показаны спектральные кривые отражения, снятые с напечатанного образца, с помощью спектрофотометра Lambda с приставкой (150мм Интегрирующая сфера), позволяющей оценить



отражение в спектральном рабочем диапазоне 250 - 900 нм, т.е. в ИК-зоне. Характер спектральных кривых показывает снижение уровня ремиссии, например, для алого пигмента с 68 до 51%, а следовательно приобретение тканью эффекта маскировки при восприятии приборами ночного видения.

Рис. 8. Спектральные характеристики окрасок, напечатанных на полиэфирной ткани пигментом алым:

верхняя кривая – исходный цвет; нижняя – с ИК-ремиссией.

**Раздел 3.6 .** Принцип создания ДВМ на основе отечественных наполненных полимеров, разработанный в первых разделах диссертационной работы, использован для разработки экономичной технологии создания светонепроницаемых материалов, ничем не уступающих по качеству зарубежным материалам Blackout. Технология заключается в том, что для получения максимальной светонепроницаемости на одну из тканей ДВМ наносится ПКК, включающая в состав каолин и минеральный пигмент: черный – для затемненных и белый – для светлых светонепроницаемых декоративных полотен.

Светопроницаемость оценивали как визуально на фоне люминесцентной лампы, так и с помощью спектрофотометра. Косвенной оценкой этого показателя явилась светлота L образцов, которую определяли по специально разработанному нами экспресс-методу. Для большей чувствительности метода, оценивающего минимальные по размеру межниточные и межволоконные светопропускающие пространства в ткани, образцы помещались последовательно на белую и затем на черную подложку. Разница между показателями должна быть минимальной или отсутствовать вообще. Показано, что с помощью разработанных ПКК с введением минеральных добавок (каолина и белого пигмента) можно с успехом добиться положительных результатов при создании конкурентоспособной отечественной продукции высшего качества – светонепроницаемых декоративных полотен.

### Заключение

1. На основе анализа свойств водных дисперсий полимеров, выпускаемых отечественной химической промышленностью, исследований твердости и клеящей способности полимеров обоснован выбор наиболее эффективного из них – водной дисперсии сополимера на основе (мет)акриловой кислоты, модифицированного ак-

рилонитрилом, для применения его в качестве основного компонента ПКК при дублировании ТМ.

2. Получены зависимости прочности склеивания текстильных материалов от состава клеевой композиции и вида используемых минеральных наполнителей.

3. Предложены технологии получения ДВМ различного назначения:

- декоративные ДВМ для обоев с грязе-, масло- и водоотталкивающей лицевой целлюлозосодержащей тканью при использовании в отделочной и в полимерно-клеевой композициях отечественных акриловых полимеров;

- материалы одежного назначения с водо-, воздухонепроницаемыми и паропроницаемыми свойствами, полученные с применением ПКК и специально подобранных минеральных добавок;

- светонепроницаемые материалы типа Blackout, выполненные на основе водных ПКК, включающих каолин и ахроматический пигмент.

4. Разработан принципиально новый подход к достижению необходимого уровня отражения в ИК области, обеспечивающего камуфлированным рисункам ИК-ремиссию, путем модификации лицевой ткани ДВМ полимерной композицией, включающей минеральный черный пигмент.

5. Полученные с предприятий заключения о качестве разработанных ДВМ свидетельствуют о высокой эффективности предлагаемых в работе решений.

**Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.** Результаты исследования будут использованы на отделочных производствах текстильных предприятий России. Продолжение работ по теме заключается в развитии теории и технологии создания клеящих композиций с мембранными свойствами и получении на их основе новых текстильных материалов.

#### **СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. **Полушин, Е.Г.** Изучение оптических свойств пленок полимеров, используемых в заключительной отделке текстильных материалов / Е.Г. Полушин, О.В. Козлова, А.С. Захарченко, В.Е. Румянцева // Изв. вузов. Технология Текстильной промышленности. – 2019. – №. 3. – С. 48-52.

2. **Полушин, Е.Г.** Изучение паропроницаемости дублированных текстильных материалов / Е.Г. Полушин, О.В. Козлова, О.И. Одинцова // Изв. вузов. Технология Текстильной промышленности. – 2019. – №6 – С. 154-158.

3. **Polushin, E.G.** Creation of duplicate textile materials with functional properties / E.G. Polushin, A.R. Zimmurov, O.V. Kozlova // Materials of the International Conference “Scientific research of the SCO countries: synergy and integration” - Reports in English. Part 1 (August 31, 2019. Beijing, PRC) ISBN 978-5-905695-51-3. – P.177-180

4. **Полушин, Е.Г.** Придание дублированным текстильным материалам паропроницаемых свойств / Е.Г. Полушин, В.В. Ширманова // сб.статей XXII Всеросс. конференции молодых учёных-химиков, Нижний Новгород. – 2019. – С.519.

5. **Полушин, Е.Г.** Определение паропроницаемых свойств дублированных материалов /Е.Г. Полушин, О.В. Козлова // сб.статей XV Межд. научно-практической конференции, Казань. – 2019. – КНИТУ. – С.169-173

6. **Полушин, Е.Г.** Паропроницаемые свойства дублированных текстильных материалов / Е. Г. Полушин, В.В. Ширманова, О.В. Козлова // Тез. докл. Межд. научно-практической конференции «Текстильная химия: традиции и новации-2019», («Мельниковские чтения») Иваново, ИГХТУ. – 2019. – С.315-318.

7. **Полушин, Е.Г.** Определение паропроницаемых свойств текстильных материалов / Е.Г. Полушин, В.В. Ширманова, О.В. Козлова // // тез.докл. Всеросс. (с межд.



участием) молодежной научно-технической конференции «Молодые ученые – развитию Национальной технологической инициативы» («ПОИСК - 2019»). – Иваново. – 2019. – С.121-124.

8. **Полушин, Е.Г.** Получение камуфлированных рисунков на параарамиде способом сублимационной печати / Е.Г. Полушин, А.Р. Зимнуров, О.В. Козлова // Тез. докл. Всеросс. НПК с межд. Участием «Современные достижения химической технологии в производстве текстиля, синтеза и применения химических продуктов и красителей», Санкт-Петербург, Россия. – 2019. – С.31-32.

9. **Полушин, Е.Г.** Определение паропроницаемых свойств многослойных текстильных материалов / Е.Г. Полушин, О.В. Козлова // сб.тез. Межд. научно-практического семинара «Инновационные технологии в отделке текстильных материалов и в бумажном производстве», Ташкент, ТИТЛП. – 2019. – С.6.

10. **Полушин, Е.Г.** Дублированные текстильные материалы с функциональными свойствами / Е.Г. Полушин, О.В. Козлова, О.И. Одинцова // Тез. докл. XXII Межд. научно-практического форума «Smartex», Иваново. – 2019. – С.108-111.

11. Одинцова, О.И. Разработка инновационных технологий отделки текстильных материалов / О.И. Одинцова, О.В. Козлова, Л.С. Петрова, **Е.Г. Полушин** // Сборник научных статей по материалам VII Всероссийской научно-практической конференции, Каменск–Шахтинский. – 2018. – С. 46-53.

12. **Полушин, Е.Г.** Определение паропроницаемых свойств многослойных текстильных материалов / Е.Г. Полушин, О.В. Козлова // сб.науч.трудов Межд. науч.-техн. Симпозиума «Вторые международные Косыгинские чтения (ISTS «EESTE-2019»)), 2019 г. - РГУ им. А. Н. Косыгина . – С.85-87

13. **Полушин, Е.Г.** Создание дублированных текстильных материалов с паропроницаемыми свойствами / Е.Г. Полушин, В.В. Ширманова, О.В. Козлова // В сб.: Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности (ИННОВАЦИИ-2018) Сборник материалов Межд. НТК. 2018. С.124-126.

14. **Полушин, Е.Г.** Придание текстильным материалам функциональных свойств с применением метода дублирования / Е.Г. Полушин, В.В. Ширманова, О.В. Козлова // сб. статей XXI Всеросс. конференции молодых ученых – химиков, Нижний Новгород. – 2018. – С.510.

15. **Полушин, Е.Г.** Разработка текстильных материалов с комплексом функциональных свойств / Е.Г. Полушин, В.В. Ширманова, О.А. Маноли, О.В. Козлова // сб.статей III Межд. научно-практической конференции молодых специалистов и ученых «Инновационное развитие легкой промышленности», Казань.–2018.–с.3-6.

16. **Полушин, Е.Г.** Дублирование текстильных материалов с целью получения дополнительных функциональных свойств / Е.Г. Полушин // Тез. докл. Всеросс. Школы-конференции «Фундаментальные науки – специалисту нового века», Иваново. – 2018. – С. 12.

17. Козлова О.В. Определение паропроницаемых свойств многослойных текстильных материалов / О.В. Козлова, **Е.Г. Полушин** // Тез. докл. Межвуз.НТК аспирантов и студентов (с международным участием) «Молодые ученые – развитию текстильно-промышленного кластера (ПОИСК–2017)».–Иваново, 2017. – С. 83-84.

18. **Полушин, Е.Г.** Разработка технологии дублирования текстильных материалов / Е.Г. Полушин, О.В. Козлова // Сб. статей в журнале "Chronos" по материалам XVIII Межд. НПК: «Вопросы современной науки: проблемы, тенденции и перспективы» г. Москва: сборник со статьями (уровень стандарта, академический уровень). –М : Научный журнал " Chronos ", 2017. - С.74-79.