

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Казанский национальный исследовательский технологический  
университет»

*На правах рукописи*



**ГАЙНУТДИНОВ РУСЛАН ФАРИДОВИЧ**

**НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ УПРАВЛЕНИЯ  
ПОКАЗАТЕЛЯМИ КАЧЕСТВА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОДЕЖДЫ  
СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

2.6.16. Технология производства изделий текстильной и легкой  
промышленности

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант:  
доктор технических наук,  
профессор Хамматова В.В.

Казань – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ</b>	6
<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	8
<b>ГЛАВА I. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА МАТЕРИАЛОВ ТЕКСТИЛЬНОЙ И ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ</b>	24
1.1 Анализ текущего состояния и уровня качества рынка спецодежды из материалов текстильной и легкой промышленности	24
1.2 Обоснование требований к спецодежде из натуральных материалов легкой промышленности	40
1.3 Показатели качества материалов легкой промышленности для специальной одежды	49
1.4 Применяемые методы оценки показателей качества материалов легкой промышленности и изделий из них	52
1.5 Методы повышения показателей качества многофункциональных материалов легкой промышленности для спецодежды	55
1.5.1 Традиционные методы управления микроструктурой материалов текстильной и легкой промышленности для повышения качества специальной одежды	57
1.5.2 Электрофизические методы управления микроструктурой текстильных и кожевенных материалов для повышения качества специальной одежды	66
1.6 Выводы по главе	79
<b>ГЛАВА II. ВЫБОР ОБЪЕКТОВ, МЕТОДОВ ОЦЕНКИ УРОВНЯ КАЧЕСТВА МАТЕРИАЛОВ И ОДЕЖДЫ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ</b>	82
2.1 Выбор и описание объектов исследования	82
2.2 Плазменное оборудование для наноструктурирования текстильных и кожевенных материалов	89
2.3 Методики исследования качества многофункциональных текстильных материалов и спецодежды	96
2.4 Методики исследований показателей качества многофункционального кожевенного материала и спецодежды	103
2.5 Метод оценки уровня качества текстильных и кожевенных материалов для спецодежды	105
2.6 Методы микроскопического исследования структуры текстильных и кожевенных материалов для спецодежды	107
2.7 Физико-химические методы анализа микроструктуры текстильных и кожевенных материалов для спецодежды	110
2.8 Получение коллоидного раствора наночастиц серебра для наномодифицирования многофункциональных текстильных и кожевенных материалов	120
2.9 Математическое моделирование многофакторного	

планирования эксперимента для оптимизации режимов плазменного наноструктурирования текстильных и коженых материалов	122
Выводы по главе	141

<b>ГЛАВА III. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯМИ СВОЙСТВ И ПОВЫШЕНИЯ УРОВНЯ КАЧЕСТВА СПЕЦОДЕЖДЫ</b>	143
3.1 Разработка технологических процессов наноструктурирования натуральных текстильных материалов для повышения эксплуатационных и защитных свойств	144
3.1.1 Технологический процесс наноструктурирования полульняных текстильных материалов	145
3.1.2 Технологический процесс наноструктурирования сукна	150
3.2 Исследование влияние плазменного наноструктурирования на интенсификацию и управление показателями качества текстильных материалов для производства спецодежды	154
3.2.1 Исследование влияние плазменного наноструктурирования на показатели механических свойств текстильных материалов	155
3.2.2 Управление показателями гигиенических свойств текстильных материалов	179
3.2.3 Исследование текстильных материалов к агрессивным средам за счет управления показателями качества	191
3.3 Разработка технологии наноструктурирования натуральных коженых материалов с повышенными гидрофобными свойствами для спецодежды	208
3.4 Управление качеством спилка для производства спецодежды	223
3.4.1 Управление показателями физико-механических свойств спилка для спецодежды	224
3.4.2 Управление показателями гигиенических свойств спилка	228
3.4.3 Управление показателями стойкости коженых материалов для спецодежды	231
3.5 Экспериментальное исследование структуры материалов для спецодежды	235
3.5.1 Экспериментальные исследования структуры многофункциональных материалов электронной микроскопией	235
3.5.2 Экспериментальные исследования структуры текстильных и коженых материалов атомно-силовой микроскопией	244
3.5.3 Ионно-пучковый экспресс-метод исследования структуры материалов для легкой промышленности	251
3.5.4 Экспериментальные исследования структуры многофункциональных материалов легкой промышленности с помощью рентгеновского дифракционного анализа	272
Выводы по главе	279

<b>ГЛАВА IV. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЯ НАТУРАЛЬНЫХ МАТЕРИА- ЛОВ ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯМИ КАЧЕСТВА СПЕЦОДЕЖДЫ</b>	<b>283</b>
4.1 Разработка технологии наномодифицирования натуральных материалов для легкой промышленности	283
4.2 Экспериментальные исследования управления показателями качества наномодифицированных материалов для легкой промышленности	291
4.2.1 Управление показателями надежности защитных тканей спецодежды из натуральных волокнистых материалов	291
4.2.2 Управление показателями гигиенических свойств наномодифицированных материалов из натуральных волокон для спецодежды	300
4.2.3 Управление показателем стойкости наномодифициро- ванных текстильных материалов для спецодежды	307
4.2.4 Экспериментальное исследование влияния наночастиц серебра на биостойкость натуральных волокнистых материалов	310
4.3 Экспериментальные исследования управления показателями качества наномодифицированных натуральных кожевенных материалов для спецодежды	317
4.3.1 Экспериментальные исследования физико-механических свойств для управления показателями надежности наномодифицированных кожевенных материалов для спецодежды	317
4.3.2 Экспериментальные исследования гигиенических свойств для управления эксплуатационными показателями наномодифицированных кожевенных материалов для спецодежды	321
4.3.3 Экспериментальные исследования устойчивости покрытия наномодифицированного спилка	325
4.3.4 Экспериментальные исследования влияния наночастиц серебра на биостойкость спилка	326
4.4 Экспериментальные исследования нано-и микроструктуры наномодифицированных текстильных материалов для спецодежды	333
4.5 Анализ химического состава волокон текстильных материалов для спецодежды	351
4.6 Экспериментальные исследования нано-и микроструктуры наномодифицированных кожевенных материалов для спецодежды	368
Выводы по главе	377
<b>ГЛАВА V. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ И НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ СПЕЦОДЕЖДЫ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА</b>	<b>381</b>
5.1 Теоретическая оценка внутренней структуры текстильных и кожевенных материалов для защитной одежды	381

5.2	Экспериментальные исследования пористости наноструктурированных текстильных и кожевенных материалов	398
5.3	Математическая модель воздействия потока плазмы пониженного давления на текстильные и кожевенные материалы	404
5.4	Физическая и математическая модели наноструктурирования текстильных и кожевенных материалов неравновесной низкотемпературной плазмой пониженного давления	415
	Выводы по главе	422
	<b>ГЛАВА VI ОПЫТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ СПЕЦОДЕЖДЫ НА ОСНОВЕ МАТЕРИАЛОВ ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРОВНЯ ПОКАЗАТЕЛЯ КАЧЕСТВА</b>	424
6.1	Апробация спецодежды с использованием наноструктурированных и наномодифицированных материалов	424
6.2	Экспериментальная проверка спецодежды на качественные показатели надежности в производственных условиях	428
6.3	Проведение испытаний эксплуатационных показателей качества спецодежды в производственных условиях	438
6.4	Проведение испытаний стойкости спецодежды в производственных условиях	443
6.5	Оценка уровня качества спецодежды	453
	6.5.1 Определение уровня качества спецодежды по показателям надежности	455
	6.5.2 Определение уровня качества спецодежды по эксплуатационным показателям	463
	6.5.3 Определение уровня качества спецодежды по показателям стойкости материалов	471
	6.5.4 Итоговый уровень комплексной оценки показателей качества спецодежды после эксплуатации	480
6.6	Научно-технологические основы управления показателями качества натуральных материалов текстильной и легкой промышленности, наноструктурированных неравновесной низкотемпературной плазмой и наномодифицированных КРНС	488
6.7	Технико-экономическая оценка наноструктурированных и наномодифицированных материалов легкой промышленности для спецодежды	492
	Выводы по главе	505
	<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	507
	<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ИСТОЧНИКОВ</b>	512
	<b>ПРИЛОЖЕНИЯ</b>	542
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А.</b> Технологическая последовательность разработанного метода наноструктурирования экспериментальных образцов суровых МТМ для спецодежды	543
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б.</b> Дизайн-проект моделей спецодежды из МТМ для сварщиков	545
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ В.</b> Акты внедрения и испытаний	549

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

### Сокращения

АСМ	–	атомно-силовая микроскопия
ВЧ	–	высокочастотный разряд;
ВЧЕ	–	высокочастотный емкостной разряд пониженного давления;
ВО	–	водоотталкивающая;
ВТО	–	влажно – тепловая обработка;
ЗОПП	–	зарплата основного производственного персонала;
ЗВПП	–	зарплата вспомогательного производственного персонала;
ИК	–	инфракрасный;
ИАК	–	ионолчковый аналитический комплекс;
КМС	–	кожевенный материал для спецодежды;
КРНС	–	коллоидный раствор наночастиц серебра;
КРС	–	крупный рогатый скот;
МВО	–	масловодоотталкивающая;
МКМС	–	многофункциональный кожевенный материал для спецодежды;
МКЭ	–	метод конечных элементов;
МПЭ	–	метод планирования эксперимента;
МТМ	–	многофункциональный текстильный материал;
МТМС	–	многофункциональный текстильный материал для спецодежды;
МТКМС	–	многофункциональный текстильный и кожевенный материал для спецодежды;
ННТП	–	неравновесная низкотемпературная плазма;
ООП	–	огнестойкая особопрочная пропитка;
ПВХ	–	поливинилхлорид;
ПлУ	–	плазменные установки;
СКППВО	–	светопрочная комбинированная пропитка повышенной водоупорности, огнестойкости
ТКППУ	–	технологический комплекс прецизионной плазменной установки;
ТМС	–	текстильный материал для спецодежды.

## Условные обозначения

$U_k$	– уровень качества;
$P$	– жесткость на изгиб;
$B_y$	– водоупорность;
$H$	– гигроскопичность;
$P_o$	– общая пористость;
$P_N$	– пористость по азоту;
$d\phi$	– диаметр нановолокон;
$E$	– напряженность электрического поля;
$\Delta E_l$	– относительное увеличение жесткости;
$f$	– частота генератора;
$G$	– расход плазмообразующего газа;
$h$	– толщина ткани.
$j_i$	– плотность ионного тока;
$\Delta l$	– относительное удлинение образцов;
$\theta$	– краевой угол смачивания тканей;
$P$	– степень кристалличности;
$P_n$	– разрывная нагрузка тканей;
$P_k$	– давление в вакуумной камере;
$P_c$	– давление струи;
$P_{уст.}$	– давление в вакуумной установке;
$\rho_v$	– кажущаяся плотность;
$\rho_t$	– истинная плотность;
$\tau$	– время обработки;
$V_{II}$	– суммарный внутренний объем пор;
$W_{Г}$	– гигроскопичность;
$W_p$	– мощность разряда;
$W_{\phi}$	– фактическая влажность.

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность проблемы.** Особенностью развития текстильной промышленности в последние десятилетия стал значительный рост производства специализированной одежды для различных отраслей промышленности в Российской Федерации. Качественная специальная одежда является одной из гарантий предупредительных мер, направленных на предотвращение причинения вреда здоровью человека от производственных негативных факторов на опасных металлургических, нефтехимических, строительных и оборонных промышленных предприятиях.

Рабочие на строительных, нефтехимических и металлургических предприятиях постоянно подвергаются соответственно воздействию нефтехимических веществ, мощных тепловых потоков и летящих высокотемпературных брызг в процессе сварки (ручной или полуавтоматической), резки и механической очистки металлических поверхностей. Для обеспечения комфортного выполнения рабочих обязанностей и избежания вреда для здоровья, промышленные предприятия обеспечивают работников спецодеждой, отвечающей строгим стандартам безопасности. Такая униформа изготавливается из специально обработанных, огне- и износостойких, водоотталкивающих материалов.

В целом, согласно техническим требованиям к спецодежде, получить образцы спецодежды из многофункциональных текстильных и кожевенных материалов (МТКМС) с высокими показателями качества традиционными методами производства не представляется возможным.

Эксплуатационные характеристики и уровень защиты материалов не соответствуют друг другу. Материалы для рабочей одежды и потребительские предпочтения приводят к определенному дисбалансу между их спросом и предложениями.

В последние годы все большее значение приобретают исследования по созданию новых текстильных и кожевенных материалов для спецодежды с использованием натуральных волокон, повышения их качества и



конкурентоспособности выпускаемой продукции. Производство натуральных волокнистых материалов для изготовления спецодежды с рядом показателей физико-механических, гигиенических и защитных свойств, повышенной гидрофобности, огнестойкости, устойчивости к биоразложению, относится к числу наиболее важных.

Поэтому разработка новых МТКМС, надежных и долговечных, обладающих стабильными защитными свойствами при работе в производственных условиях и отвечающих многим требованиям ГОСТа, является актуальной задачей.

Однако основными показателями качества материалов спецодежды являются физико-механические, гигиенические и защитные свойства, и эти свойства, определяющие необходимость обеспечения достаточной надежности и долговечности, должны быть учтены при разработке МТКМС. Поэтому для решения проблем контроля качества такой продукции необходим системный подход [1,2].

Специальные материалы должны защищать тело человека от различных негативных факторов окружающей среды. Это особенно важно для спецодежды, которая впитывает, перемещает и удерживает агрессивные среды и влагу, а также обладать различными физическими, механическими, гигиеническими и защитными свойствами [3].

В современном мире важность повышения качества спецодежды рассматривается не только на уровне Правительства РФ, но и на внутреннем и внешнем рынках, поскольку является актуальной конкурентоспособной продукцией российских производителей текстильной и легкой промышленности. «В условиях обостряющейся конкуренции, конкурентоспособность продукции приобретает все большее значение для занятия лидирующих позиций на мировом рынке» (Стратегический документ по развитию легкой промышленности до 2025 года) [4].

Сокращение текстильного производства во многих зарубежных компаниях позволили отечественным производителям воспользоваться этой ситуацией [5].

Кроме того, несоответствие между предпочтениями потребителей, уровнем защиты МТКМС и эксплуатационными характеристиками, приводит к определенной диспропорции между спросом и предложением. Поэтому у российских производителей материалов есть большой потенциал для конкуренции на новых рынках, предлагая качественную продукцию, защищающую от общих производственных, механических и внешних атмосферных воздействий.

Наиболее перспективным решением является разработка технологии получения МТКМС, сформированных на основе управления микроструктурой материалов легкой промышленности с использованием неравновесной низкотемпературной плазмы (ННТП) пониженного давления, что позволит осуществлять объемную обработку МТКМС, а также иммобилизацию коллоидного раствора наночастиц серебра (КРНС) для улучшения комплекса показателей качества конечного продукта из отечественного сырья. Поэтому теоретическое обоснование получения новых МТКМС на всех технологических этапах производства является настоящей научной проблемой. Ее комплексное решение позволит создать инновационные технологии производства МТКМС, начиная от наноструктурирования и наномодификации структуры КРНС до конечного продукта.

Работа характеризуется разработкой новых технологических решений и инноваций в производстве МТКМС на основе сукна шинельного, полульняной парусины и спилка для выпуска качественного ассортимента спецодежды для нефтехимических, строительных и металлургических отраслей за счет использования плазменной обработки и бактерицидной отделки КРНС, светопроочной комбинированной пропитки повышенной водоупорности и огнестойкости (СКПВО), а также огнестойкой

особопрочной пропитки (ООП) и масловодоотталкивающей пропитки (МВО).

Для решения этой задачи использовались труды В.К.Афанасьева, А.Б.Гильмана, Б.Л.Горберга, А.И.Максимова, Б.Н.Мельникова, С.Ф.Садовой, Л.В.Шарниной, И.Ш.Абдуллина, Л.Н.Абуталиповой, В.И.Бесшапошниковой и других ведущих российских ученых, внесших значительный вклад в развитие теории и практики использования плазменных технологий для переработки натуральных и синтетических волокон и материалов. Их работы по плазменным технологиям доказали свою эффективность в результате решения наиболее значимых проблем текстильной и легкой промышленности (ТИЛП), модифицирования и интенсификации процессов отделочной технологии, что привело к дальнейшему развитию научной области нанотехнологий в текстильных и кожевенных материалах.

**Степень разработанности темы.** Представленная работа продолжает и углубляет выбранную тематику исследований, проводимые в ФГБОУ ВО «КНИТУ» в период с 2014 по 2023 годы под руководством д.т.н., профессора В.В.Хамматовой, в том числе в рамках реализованных ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2021 годы» по теме «Разработка технологии управления микроструктурой натуральных материалов легкой промышленности для отраслей экономики Российской Федерации (энергетического, строительного, нефтехимического и оборонно-промышленного комплекса)» (соглашение № 14.577.21.0019 от 05.06.2014); ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2021 годы» по теме «Создание научных основ и разработка новых высокоэффективных технологий модификации материалов различной физической природы, включая формирование наноструктур, электрофизическими и электрохимическими методами» (Государственный контракт № 2196 от 01.02.2014); в рамках гранта № 075-15-2021-699 Минобрнауки РФ по

развитию материально-технической инфраструктуры ЦКП научным оборудованием «Наноматериалы и нанотехнологии» ФГБОУ ВО «КНИТУ» (2021-2025гг.).

**Соответствие паспорту заявленной специальности.** Тема и содержание диссертационной работы соответствуют научным специальностям: 2.6.16 – Технология производства изделий текстильной и легкой промышленности в части пунктов:

- «Проектирование структуры и прогнозирование показателей свойств и качества волокон, нитей, материалов и ИТЛП» (п. 2);
- «Технологии (в том числе, нанотехнологии) волокон, нитей, материалов и ИТЛП» (п. 3);
- «Развитие теоретических основ проектирования и технологий переработки волокон, производства нитей, материалов и ИТЛП» (п. 10);
- «Разработка новых материалов, обеспечивающих высокие эксплуатационные свойства ИТЛП» (п. 19);
- «Воздействие излучений и плазмы на волокнообразующие полимеры природного и синтетического происхождения, волокна, ткани, кожевенно-меховые и другие ИТЛП» (п. 20).

**Целью работы** - разработка научных основ и технологических подходов к управлению показателями качества материалов текстильной и легкой промышленности, используемых в одежде специального назначения.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие научно-исследовательские и практические задачи:

1. Провести анализ, систематизацию и научное обоснование подходов повышения уровня качества материалов текстильной и легкой промышленности для создания МТКМС на основе комплексной технологии плазменного наноструктурирования потоком ННТП пониженного давления и наномодифицирования КРНС.

2. Теоретически обосновать возможность применения объектов, методов и методик исследований МТКМС, обеспечивающих комплексную оценку показателей качества образцов.
3. Разработать научно обоснованные теоретические и экспериментальные подходы к управлению показателями качества объектов исследования, определяющих работу и защитные свойства МТКМС в результате применения комплексных технических решений их отделки.
4. Экспериментально исследовать и обосновать возможности применения наноструктурированных и наномодифицированных материалов для производства спецодежды.
5. Разработать физическую и математическую модели наноструктурирования и наномодифицирования материалов текстильной и легкой промышленно-сти для установления основных закономерностей повышения качества МТКМС.
6. Провести опытные испытания спецодежды в производственных условиях, оценить уровень показателей качества образцов наноструктурированных и наномодифицированных МТКМС, провести экономическое обоснование использования разработанных инновационных методов для изготовления материалов текстильной и легкой промышленности.

**Научная новизна работы** заключается в разработке теоретических и экспериментальных методов комбинированной технологии наноструктурирования потоком ННТП пониженного давления и наномодифицирования КРНС; научных положений, позволяющих управлять структурой МТКМС за счет регулирования параметров плазменного потока, прогнозирования и оценки качественных показателей образцов.

При этом впервые получены следующие научные результаты:

1. Установлена взаимосвязь показателей структуры и качества исходных компонентов новых МТКМС, позволяющая определить количественные характеристики продукции и обеспечить оценку их уровня качества.

2. Предложен и реализован научно–обоснованный подход к модификации материалов для текстильной и легкой промышленности путем пропитки новым композитным составом с использованием комплексной технологии наноструктурирования МТКМС потоком ННТП пониженного давления и наномодифицирования КРНС, направленный на улучшение показателей качества и конкурентоспособности отечественной продукции.
3. Определены оптимально эффективные технологические параметры процесса комплексного воздействия потоком ННТП пониженного давления и наномодифицировании КРНС, которые обеспечивают высокие показатели качества МТКМС и готовых изделий.
4. Доказано интенсифицирующее действие потока ННТП пониженного давления, приводящее к изменению пористой структуры МТКМС из натуральных волокнообразующих полимеров. Установлены оптимальные параметры плазменного воздействия, приводящие к повышению показателей качества новых МТКМС.
5. Предложено новое техническое решение пропитки комплексным составом (МВО+ООП+КРНС), одновременно повышающей как гидрофобность и огнестойкость материалов спецодежды, так и гигроскопичность и бактерицидность материалов спецодежды.
6. Экспериментально доказано, что под воздействием ННТП происходит наноструктурирование МТКМС на толщину до 0,15 нм, а за счет КРНС на поверхности волокон концентрируется плотный слой атомов металла (максимально 100 нм), повышая физико-механические и защитные свойства от агрессивных сред и бактерий, которые на порядок превосходят контрольные образцы.
7. Впервые разработаны новые методы оценки общей пористости многофункциональных текстильных материалов и спилка кожевенного материала с использованием объемно-взвешенного метода определения кажущейся и истинной плотности, а также толщины материалов. Разработанный метод подтвердил увеличение общей пористости от 41% до 61 % и средней

толщины материалов от 15 до 20 % по сравнению с контрольными образцами.

8. Впервые установлено, что максимальная глубина проникновения атомов плазмообразующего газа в поверхностный слой гидрофобной и бактерицидной пленки, состоящей из пропитки ВО и КРНС составляет до 18 мкм, при этом около 95% атомов плазменного газа задерживается в слое толщиной 10 мкм при определенных условиях обработки потоком ННТП пониженного давления.

9. Теоретически обоснована и реализована проблема увеличения размера внутреннего объема пор волокнистых материалов за счет плазменной обработки микро- и нанопор потоком ННТП пониженного давления и КРНС, что позволило разработать физическую и математическую модели наноструктурирования и наномодифицирования пористой структуры материалов.

**Теоретическая и практическая значимость.** Теоретическая значимость результатов исследований обоснована решением научной проблемы разработки нового подхода к управлению показателями качества МТКМС за счет комбинированной технологии наноструктурирования потоком ННТП пониженного давления и воздействия комплексного состава пропитки (МВО+ООП+КРНС) на капиллярно-пористую структуру материалов, а также сформулированными теоретическими представлениями эффективной адсорбции комплексного состава пропитки при отделочных операциях, математической моделью прогнозирования поведения современных ТМС и КМС различных структур под действием условий обработки потоком ННТП пониженного давления и КРНС, которые воздействуют не только на поверхность МТКМС, но также и на нити и волокна, расположенные в глубине, что объясняется эффектом объемной обработки пористых материалов при которых повышаются физико-механические и защитные свойства.

Практическая значимость исследований заключается в следующем:

1. Разработан технологический процесс производства новых наноструктурированных и наномодифицированных МТКМС обосновывает выбор режимов воздействия потока ННТП пониженного давления и КРНС, позволяющих повысить показатели качества образцов спецодежды.
2. Впервые разработаны наноструктурированные и наномодифицированные МТКМС, которые обеспечивают комбинированную защиту работников не только от теплового потока и расплава металла, но и брызг агрессивных кислот, щелочей, а также действия бактерий и грибов.
3. Впервые разработан новый ассортимент отечественных МТКМС с показателями качества, превышающими в 1,5 раза контрольные образцы. Установлено, что наноструктурированные и наномодифицированные МТКМС сохраняют водоотталкивающие свойства поверхности тканей и кожи, а также гигроскопические свойства спецодежды в течение двух лет их эксплуатации.
4. Получены аналитические показатели надежности и эксплуатационные показатели наноструктурированных текстильных материалов спецодежды. Определены показатели стойкости к воздействию агрессивных сред: в парусине устойчивость к кислотам возросла на 34-39%; в шинельном сукне на 39-45%, а в льносодержащей ткани устойчивость к щелочам увеличилась на 12-39%; по сравнению с контрольными образцами.
5. Установлено, что наноструктурированный спилок кожевенного материала характеризуется повышением: предела прочности на 33%, удлинения при растяжении под напряжением 10 МПа - 36%, стойкости к истиранию на 16%, влагоотдачи и гигроскопичности на 30%, устойчивости окраски к сухому и мокрому трению на 100%, по сравнению с контрольными образцами. Это открывает возможность управлять показателями качества материалов, за счет варьирования параметрами обработки.
6. Впервые установлено, что использование наноструктурированных и наномодифицированных МТКМС позволяет продлить срок службы спецодежды с одного года до двух лет, в производственных условиях.



Уровень качества разработанных МТКМС по надежности и эксплуатационным показателям в 5-7 раз превышает аналоги, что подтверждается результатами мониторинга комплексной оценки качества образцов.

7. Разработаны технологии наноструктурирования потоком ННТП пониженного давления и наномодифицирования КРНС, позволяющие обеспечить высокие показатели качества готовых изделий спецодежды.

8. Экспериментально подтверждены результаты мониторинга комплексных оценок качества спецодежды из наноструктурированных и наномодифицированных МТКМС в производственных условиях. Установлено, что новый ассортимент материалов позволяет продлить срок службы спецодежды до двух лет.

9. Разработанные инновационные технологии наноструктурирования и наномодифицирования МТКМС прошли опытно-промышленные испытания на АО «КазХимНИИ» (г. Казань) и внедрены на предприятия: ЗАО «Серпуховский кожевенный завод «Труд» (г. Серпухов); ООО «Рыбинский кожевенный завод» (г. Рыбинск); ООО «СОФТСТИЧ-М» (г. Москва); ООО «Эс-Дизайн» (г. Москва) и научно-производственное объединение «Программируемые композиции» (г. Кострома).

По результатам диссертационного исследования изготовлены контрольные и опытные образцы спецодежды из наноструктурированных и наномодифицированных МТКМС в количестве 200 единиц на ООО «Швейная мастерская Ирэн» (г. Казань), которые прошли опытную носку на ООО «Меткас» и ООО «ДороТех» (г. Казань).

Определен экономический эффект от внедрения наноструктурированных и наномодифицированных материалов для рабочей спецодежды в первые два года составляет 22,6 млн. рублей (18038 пог. метров ТМС и 7454 м<sup>2</sup> КМС) за счет повышения уровня качества образцов спецодежды. Срок окупаемости производства и реализации многофункциональной спецодежды составляет три года.

**Объектом исследования** являются текстильные материалы: парусина полульняная из волокон (хлопка и льна) и сукно шинельное из волокон (шерсти и полиэфира), а также спилки кожевенного материала.

**Предметом исследования** являются методы управления показателями качества суровых и расшлихтованных текстильных материалов и спилки кожевенного материала в процессах их наноструктурирования потоком ННТП пониженного давления, а также наномодифицирования КРНС и комплексной пропиткой (МВО+ООП+КРНС).

**Экспериментально-теоретические исследования** выполнялись с применением методов: стандартных оценок показателей качества образцов МТКМС, микроскопического исследования, физико-химического анализа (ИК-спектроскопия, ионно-пучковый метод, рентгеноструктурный анализ и др.); математического планирования экспериментов с использованием уравнения Монте-Карло и системы программирования «MatLab». Обработка результатов проводилась на ПЭВМ с использованием методов математической статистики и регрессионного анализа. Оптимизация параметров технологических процессов осуществлялась в программе «Statistica 10.0». Погрешность результатов оценена с помощью методов статистической обработки экспериментальных данных при доверительной вероятности 0,97.

Измерения осуществлялись в соответствии с нормативно-технической документацией в научных лабораториях Центра коллективного пользования «Нанотехнологии и наноматериалы» ФГБОУ ВПО «КНИТУ», аккредитованного 22.06.2013г. № Росс RU 0001. 517413.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Теоретическое обоснование выбора показателей качества МТКМС, позволяющих определить количественные характеристики свойств выпускаемой спецодежды и обеспечить оценку их уровня качества.
2. Теоретическое и экспериментальное обоснование технологий наноструктурирования МТКМС потоком ННТП пониженного давления и

наномодифицирования КРНС, направленных на улучшение их качественных показателей.

3. Результаты экспериментальных исследований зависимости защитных свойств МТКМС от режимов плазменного воздействия и комплексной пропитки, позволяющих обеспечить высокие показатели качества готовых изделий.

4. Экспериментальные исследования, устанавливающие воздействие потока ННТП пониженного давления, приводящее к изменению пористой структуры МТКМС из натуральных волокнообразующих полимеров, а также повышению надежности, эксплуатационных показателей и показателей стойкости МТКМС.

5. Инновационное техническое решение увеличения гидрофобных свойств материалов за счет наноструктурирования МТКМС и использования композитных пропиток, а также повышения гигроскопичности и бактерицидности с изнаночной стороны спецодежды в результате наномодифицирования КРНС.

6. Результаты теоретических и экспериментальных исследований воздействием ННТП на толщину до 0,15 нм, где происходит наноструктурирование МТКМС, а также КРНС, где на поверхности волокон концентрируется плотный слой атомов металла (максимально 100 нм), позволяющих повысить физико-механические и защитные свойства от агрессивных сред и бактерий, которые на порядок превосходят контрольные образцы.

7. Результаты экспериментальных исследований и теоретического анализа метода оценки общей пористости многофункциональных текстильных материалов и спилка кожевенного материала с использованием объемно-взвешенного метода определения кажущейся и истинной плотности, а также толщины материалов за счет увеличения общей пористости от 41% до 61 % и средней толщины материалов от 15 до 20 % по сравнению с контрольными образцами.

8. Физико-математическая модель увеличения размера внутреннего объема пор волокнистых материалов за счет плазменной обработки микро- и нанопор потоком ННТП пониженного давления и КРНС, что приводит к увеличению поверхности раздела фаз и сорбционной способности МТКМС.

9. Результаты экспериментальных исследований и мониторинг комплексных оценок материалов спецодежды, подтверждающие целесообразность наноструктурирования и наномодифицирования МТКМС, что позволит продлить срок службы спецодежды до трех лет.

10. Результаты экономического обоснования использования разработанных инновационных технологий для изготовления материалов текстильной и легкой промышленности.

**Достоверность полученных результатов и выводов** обеспечены использованием современных аттестованных измерительных средств и апробированных методик испытаний согласно ГОСТ; анализом точности измерений; согласованностью теоретических результатов с экспериментальными данными; с применением апробированной математической модели определения проницаемости комплексной пропитки в МТКМС после наноструктурирования потоком ННТП пониженного давления, основанной на фундаментальных законах, а также современных методах решения.

Достоверность результатов подтверждается всесторонним анализом предшествующих научных работ по тематике исследования, взаимной согласованностью результатов, полученных в ходе теоретических и экспериментальных исследований.

**Метрологическое обеспечение исследований** осуществлялось с целью реализации требуемого технического уровня и точности измерений при выполнении исследовательской работы, связанной с проведением измерительного эксперимента входных параметров плазменной установки; оценки корректности выбора системы их измерений и методик выполнения измерений показателей качества МТКМС; обеспечения проведения изме-

рений на поверенном оборудовании; контроля соответствия условий проведения измерений эксплуатационным документам применяемого исследовательского оборудования; осуществления метрологической оценки результатов измерений свойств материалов.

**Степень достоверности и апробации результатов** базируется на использовании научных теорий математической обработки данных и современных средств исследований физико-химического анализа. Достоверность результатов подтверждается всесторонним анализом предшествующих научных работ по тематике исследования, взаимной согласованностью результатов, полученных в ходе теоретических и экспериментальных исследований.

Основные положения и результаты прошли апробацию на международных научно - технических конференциях: «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы» (SMARTEX-2016, 2019, 2020, 2021 (Иваново); «Новые технологии и материалы легкой промышленности» (Казань, 2016 - 2023); «Модели инновационного развития текстильной и легкой промышленности на базе интеграции университетской науки и индустрии. Образование - Наука-Производство» (Казань, 2016); «Дизайн: новые взгляды и решения» (Казань, 2016); «Техническое регулирование» базовая основа качества материалов, изделий и услуг» (Шахты, 2016); «Российский рынок технического текстиля и нетканых материалов: наука и производство в современных экономических условиях» (Москва, 2017); «Инновационное развитие легкой промышленности» (Казань, 2017, 2018); «Наука — текстильному производству: новейшие отраслевые научные разработки в сфере технического текстиля и практический опыт их применения» (Москва, 2017); «Проблемы дизайн-проектирования и оформления мусульманской и национальной одежды» (Казань, 2018); Вторые международные Косыгинские чтения «Современные инженерные проблемы ключевых отраслей промышленности» (Москва, 2019); «Инновации-2020» (Москва);

всероссийских научно - технических конференциях: «Наука. Технологии. Инновации» (НТИ-2016, НТИ-2017 (Новосибирск, 2017)); «51-й Федеральной оптовой ярмарки товаров и оборудования текстильной и легкой промышленности» (Москва, 2018); «Физика низкотемпературной плазмы: Фундаментальные и прикладные проблемы создания материалов и аспекты технологий текстильной и легкой промышленности» (Казань, 2019); «Техническое регулирование: базовая основа качества материалов, изделий и услуг» (Шахты, 2019); «Научные исследования и разработки в области дизайна и технологий» (Кострома, 2020); региональных научных сессиях КНИТУ (Казань, 2016 -2023).

Кроме того, представлены на международных и всероссийских конкурсах научных работ: «Форум РоснаноТех» (Москва, 2018); «Пятьдесят лучших инновационных идей для Республики Татарстан» (Казань, 2020, 2022), а также на международных выставках опытных образцов: НИ-ТЕСН «Лучший инновационный проект и лучшая научно-техническая разработка года» (Санкт- Петербург, 2016, 2017), «РосБиоТех- 2016» (Москва, 2016); «Биоиндустрия» (Санкт- Петербург, 2016); «Нефть и газ» (Алма-Ата, Казахстан, 07.10.2016), получили призовые места, золотые и серебряные медали.

### **Публикации**

Результаты работы отражены в 59 публикациях, в том числе: 22 статьи в журналах, входящих в перечень научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 3 публикации в научных журналах, индексируемых в международной базе данных Scopus, 6 монографиях, остальные – в материалах конференций различного уровня.

### **Личный вклад автора**

Работа является обобщением многолетних исследований автора в области управления показателями качества материалов для одежды специального назначения за счет комплексной технологии плазменного наноструктурирования потоком ННТП пониженного давления с исполь-

зованием плазменных установок ВЧ-разряда и наномодифицирования КРНС. Научные результаты, включенные в диссертацию и выносимые автором на защиту, получены соискателем лично. Соискатель лично проводил методологические исследования, все вычислительные эксперименты, интерпретацию и анализ полученных результатов, сформулировал выводы. На основе полученных результатов автором данной работы были подготовлены выступления на конференциях, публикации в рейтинговых журналах. Они опубликованы автором лично и в соавторстве с д.т.н., профессором В.В. Хамматовой, д.т.н., профессором Ф.С. Шарифуллиным, которые участвовали в обсуждении полученных результатов, коррекции материалов статей.

Автору присуждена премия Правительства Российской Федерации 2018 года в области науки и техники для молодых ученых за разработку технологий производства многофункциональных композиционных материалов легкой промышленности и их практическую реализацию в отраслях экономики Российской Федерации (г. Москва, Распоряжение №2792-р от 14.12.2018г.).

#### **Структура и объем работы.**

Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов, списка использованной литературы и трех приложений с копиями документов. Основное содержание работы изложено на 541 страницах машинописного текста и содержит 101 таблиц, 213 рисунка. Список используемой литературы содержит 445 наименования.

# **ГЛАВА I СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА МАТЕРИАЛОВ ТЕКСТИЛЬНОЙ И ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Глава содержит обзор текущего состояния рынка материалов для спецодежды, уровня их качества, а также рассматриваются основные характеристики, позволяющие удовлетворить сложные производственные и эксплуатационные требования. Описано современное состояние и перспективы развития уровня качества МТКМС путем внедрения в технологический процесс электрофизических методов управления микроструктурой текстильных и кожевенных материалов. Обосновано направление исследований и определены задачи данной работы [6].

## **1.1 Анализ текущего состояния и уровня качества рынка спецодежды из материалов текстильной и легкой промышленности**

Одним из приоритетных направлений развития текстильной и легкой промышленности является производство МТКМС, востребованность на которые зависит от уровня развития промышленности. Негативные последствия санкций уже отразились на производстве МТКМС, затронув не только Россию, но и весь мир [7-14].

Большую долю мирового рынка материалов для спецодежды занимают регионы ЕС (более 30%) и Азиатско-Тихоокеанский регион (более 20 %); Северная Америка (более 40%), при этом доля РФ в структуре экспорта составляет 4 % [15,16].

После ухода многих европейских брендов в 2022 году, например, более 40% рынка одежды, в легкой промышленности существует значительное количество проблем, требующих системного решения на национальном уровне, соответственно выросла потребность в создании новых материалов



для специальной одежды, так как 95% процентов сырья, включая ткани импортируется.

По данным информационного агентства Минпромторга России, доля товаров российского производства в массиве всей легкой промышленности России составляет 36%, в глобальном рейтинге самых быстрорастущих рынков одежды (GAGR 9,9%) занимает второе место. Наибольшая доля рынка приходится на сегмент текстильных изделий (52%), при этом доля производства одежды составляет 35%, кожи и изделий из кожи – 13% (рис.1.1). Рентабельность производства отрасли на текущий период составила 6-7,9% [17].

**Млрд.руб.**

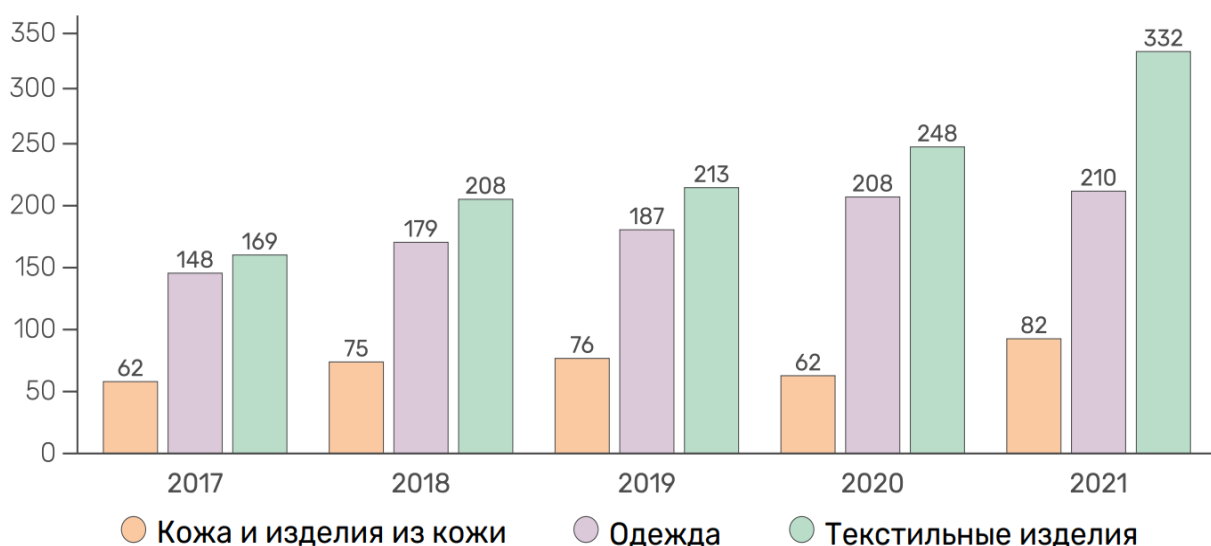


Рис.1.1 – Динамика производства продукции легкой промышленности (млрд. рублей)

Согласно последним данным Министерства промышленности и торговли Российской Федерации, ежегодные темпы роста выпуска спецодежды составляют до 15%, а к 2025 году планируется увеличить их производство более 30%. Различные министерства Российской Федерации на совместных совещаниях призывают к возможностям сотрудничества российских производителей МТКМС с крупными предприятиями, холдингами и государственными компаниями: металлургии

(Магнитогорский металлургический комбинат, Новолипецкий металлургический комбинат), строительства («Газстройпром», «Самолет», «Московский метрострой»), авиации («Аэрофлот», «Россия», «S7 Airlines», «Победа», «Уральские авиалинии», «Ютейр», «Северный ветер»), оборонной промышленности (АО «Российские самолеты», ОАО «Концерн ПВО «Алмаз-Антей», ОАО «НПО Сатурн», ОАО «Вертолёт России») и другими [7-9].

На сегодняшний день российская текстильная промышленность зависит от импортного сырья. На фоне сложившейся экономической и политической ситуации рынок и объемы текстильного производства значительно сократились из-за сложностей с поставками сырья и скачка курсов валют. По данным отраслевых экспертов, цены на расходные материалы выросли на 20-30%; объем рынка тканей с января по июнь 2022 года оценивается в 107,6 млрд рублей, что на 67% меньше, чем за аналогичный период 2021 года. Производство тканей с января по май 2022 года составило 737,9 млн м<sup>2</sup> (рис.1.2).

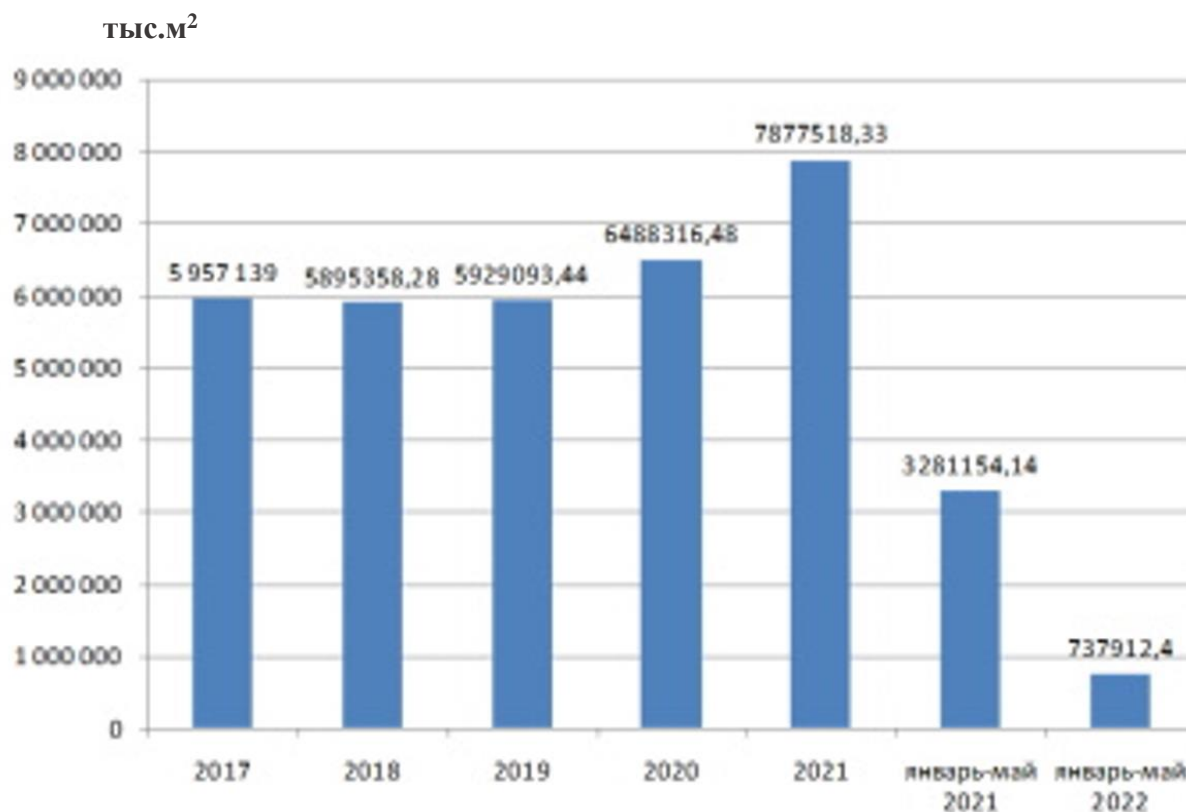


Рис.1.2 – Динамика производства тканей в натуральном выражении (2017-2022, тыс.м<sup>2</sup>)

Существует большая зависимость отечественных производителей тканей от иностранного сырья. В свое время с подачи США и Европы разрушили льняную и конопляную промышленность, которая в значительной степени поддерживала независимость Советского Союза, и в связи с этим стали доминировать синтетические волокна. В настоящее время доля синтетических волокон составила 36 %, а натуральных - 64 % [18].

Среди федеральных округов наибольший объем производства - 575,6 млн м<sup>2</sup> пришелся на Центральный федеральный округ, на долю которого пришлось 78% от общего объема. Розничные продажи тканей в первом квартале 2022 года составили 12,03 млрд рублей, что на 10% выше показателя 2021 года за аналогичный период; средняя цена тканей в первом полугодии 2022 года составила 228,71 рублей за квадратный метр, что на 29% выше среднегодовой цены в 2021 году [19].

С января по май 2022 года производство льняных тканей составило 9,1 млн м<sup>2</sup>. За последний год индикативная стоимость снизилась на 16 %, к 2022 году средняя цена выросла на 68 % и составила 60,5 рубля за квадратный метр. В январе-мае 2022 года производство ворсовых тканей составило 4,1 млн кв. м, что на 11 % меньше, чем в январе-мае 2021 года [19].

Таким образом, несмотря на политическую и экономическую ситуацию, статистика инвестиционного климата в текстильной промышленности позитивна, хотя частные инвестиции действительно сокращаются. По прогнозам экспертов, к 2025 году объем производства российского легпрома вырастет до 631 млрд рублей. Это в два раза больше, чем в 2014 году. По оптимистичным прогнозам, к 2035 году производство текстильных тканей в России может достичь 1,85 млрд м<sup>2</sup>, при этом удастся сократить импорт. В ближайшие пять-десять лет российская текстильная промышленность действительно сможет освоить значительную часть внутреннего рынка и экспортировать значительный объем своей продукции в страны ближнего и дальнего зарубежья [20].

Данные, характеризующие производство МТМС по Федеральным округам (ФО) в первой половине 2022 года по сравнению с первой половиной 2021 года, представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1- Объёмы производства МТМС в натуральном выражении

№/№	Продукция, Федеральные округа	I полугодие		
		2022г.	2021г.	2022г. в % к 2021г.
1.	Ткани, пропитанные поливинилхлоридной композицией, млн.м <sup>2</sup>	20,8	22,3	93,3
	Центральный ФО	15,4	15,7	98,1
	Приволжский ФО	5,1	6,1	83,6
2.	Ткани, пропитанные полиуретановой композицией, млн.м <sup>2</sup>	1,4	3,1	45,2
	Сибирский ФО	0,46	0,46	-
3.	Ткани, пропитанные другими полимерными композициями, млн.м <sup>2</sup>	5,9	29,5	20,0
	Центральный федеральный округ	2,7	26,6	10,2

Как видно из таблицы, в I полугодии 2022 г. отечественными предприятиями выпущено 28,1 млн м<sup>2</sup> МТМС в натуральном выражении, что меньше на 48,8%, по сравнению с выпуском таких тканей в аналогичном периоде 2021 г. (54,9 млн м<sup>2</sup>) [21].

Распределение МТМС по типам поливинилхлоридных (ПВХ), полиуретановых (ПУ) и других полимерных композиций, используемых для их пропитки, представлено на рисунке 1.3. Данные показывают, что наибольшая доля приходится на текстиль, при этом 74% ПВХ-композиций используется в качестве обрабатывающего агента; пропитанный ПУ-композициями, имеет меньшую долю - 5%, а текстиль, покрытый другими полимерными композициями, имеет долю 21%. В первом полугодии 2022

года произведено 22,2 млн м<sup>2</sup> материалов для спецодежды с содержанием ПВХ-композиций, по сравнению с 2021 годом (20,8 млн м<sup>2</sup>).

Представленная группа тканей, пропитанных ПВХ-композициями (табл. 1), производится в различных ФО, доли производства которых выглядят следующим образом (рис. 1.4).



Рис 1.3 Распределение МТМС по типу полимерной композиции для пропитки

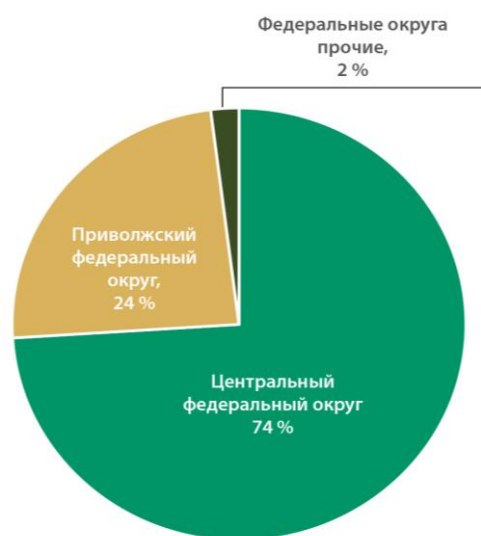


Рис 1.4 Доля производства ИТМС, пропитанных композицией ПВХ, в каждом федеральном округе

Согласно данным, представленным на рисунке 1.4, МТМС с ПВХ пропиткой производятся в основном в ЦФО - 74% (15,17 млн. м<sup>2</sup>) и в ПФО - 24% (5,33 млн. м<sup>2</sup>), и однако производство сократилось, соответственно на 2% (0,41 млн м<sup>2</sup>) и на 16,4% (1 млн м<sup>2</sup>) по сравнению с аналогичным периодом 2021 года.

В остальных федеральных округах региона производство тканей, пропитанных ПВХ-композициями, составило около 2%, а производство тканей, покрытых ПУ-композициями, значительно снизилось на 54,8% (1,7 млн м<sup>2</sup>), составив 1,4 млн м<sup>2</sup>. Видно, что в Сибирском федеральном округе производится около 33% (0,46 млн м<sup>2</sup>) этой группы текстиля. В этом округе произведено такое же количество тканей с ПУ-пропиткой (0,46 млн м<sup>2</sup>), как и за аналогичный период прошлого года [21].

В первом полугодии 2022 года произведено 5,9 млн м<sup>2</sup> тканей с пропиткой из других полимерных композиций, что составляет лишь 20% от объема выпуска за аналогичный период 2021 года (29,5 млн м<sup>2</sup>). Почти половина, или 45,8% (2,7 млн м<sup>2</sup>) выпуска этой группы тканей произведена в ЦФО.

Таким образом, в первом полугодии 2022 года выпуск МТМС, пропитанного полимерными композициями, снизился практически во всех группах. Самой крупной группой по объему выпуска текстиля, пропитанного полимерными композициями, является МТМС, покрытый ПВХ-композициями, на долю которого приходится 74% (20,8 млн м<sup>2</sup>). При этом 74% (15,4 млн м<sup>2</sup>) текстильной продукции этой группы производится в ЦФО.

Статистика Grand View Research показывает, что США, Китай и Германия продолжают доминировать в производстве МТМС, а Российская Федерация является крупнейшим потребителем ткани в мире и занимает четвертое место на мировом рынке СИЗ, что составляет 2,02 млрд долл. Страна также является крупнейшим в мире потребителем СИЗ [22].

По статистическим оценкам многих экспертов, более 50 миллионам работников требуются современные комплекты спецодежды для различных отраслей промышленности (например, металлургии, авиации, строительства, нефтехимии), в частности современные костюмы, куртки, брюки и комбинезоны [11,23].

Спецодежда работников различных отраслей промышленности и сферы услуг подлежит ежегодному обновлению, что регулирует разнообразие рынка спецодежды на уровне законодательства Российской Федерации и является постоянно стабильным. Кроме того, отделы охраны труда организаций уделяют повышенное внимание соблюдению качественного уровня защитных характеристик используемой спецодежды [24].

Ожидается, что спрос на рабочую одежду будет активно расти до 2030 года и среднегодовые темпы роста производства текстиля и одежды достигнут 250 %. Аналогичные тенденции прослеживаются и в производстве

кожи и изделий из нее [12]. Основной объем производства спецодежды (90%) сосредоточен в Центральном, Приволжском и Уральском федеральных округах [10].

Согласно исследованию объема мирового рынка, проведенному в 2019 году компанией Research And Markets, объем рынка составляет 52,54 млрд долларов США в соответствии с темпами роста производства МТКМС и, как ожидается, увеличится до 74 млрд долларов США к 2027 году при темпах роста в 70 процентов [25].

По данным исследования российского потребительского рынка тканей для спецодежды, ассортимент материалов в ближайшее время будет стремительно расширяться: наиболее динамично развиваются производства, связанные с разработкой МТКМС, на них приходится около 80% текстильной продукции. Раньше потребности российских покупателей удовлетворяла продукция иностранного производства, что повышало цены на спецодежду.

Исследования показывают, что сегодня 80 % основных ниш на потребительском рынке России занимают ткани для спецодежды (например, энергетика, строительство, нефтехимия и оборонная промышленность). В ближайшие пять лет ожидается рост рынка тканей для рабочей одежды на уровне 20 %, что является важным показателем крупного промышленного сектора экономики [4].

Согласно современным тенденциям, многие конкурентные преимущества на современном рынке рабочей одежды могут стать стартовым ресурсом как для производителей, так и для поставщиков. Интересной возможностью является разработка новых многофункциональных материалов в ответ на требования клиентов, дополняющих их свойства в сочетании с корпоративным стилем рабочей одежды [26, 27].

Основными факторами роста в текстильной и кожевенной промышленности, вероятно, станут увеличение технологических инноваций и внедрение новых разработок, повышение конкурентоспособности МТКМС

[28,29]. Кроме того, необходимо сохранить низкую конечную цену МТКМС, повысить физико-механические и эксплуатационные характеристики экологически чистых материалов [30]. Последние отечественные и зарубежные разработки позволили решить поставленные задачи по производству высококачественных МТКМС.

В последние годы многие ученые приложили немало усилий, чтобы найти современные способы, которые приведут к улучшению качества и снижению стоимости конечной продукции специального назначения, независимо от условий использования [31-33].

Каталонская текстильная компания Gorina - один из лучших поставщиков сукна для форменной одежды в Европе. В технологии производства Gorina используются последние достижения мировой текстильной промышленности для разработки различных моделей тканей. Ткани из сукна, поставляемые компанией, отличаются безупречным качеством, долговечностью, способны выдерживать длительный срок эксплуатации форменной одежды [34].

Ткани Carrington предлагаются для всех типов рабочей одежды, от общепромышленной защитной одежды до костюмов для защиты от загрязнений и высокотемпературного пламени. Оставаясь верной модным тенденциям и постоянно разрабатывая и внедряя последние инновации, Carrington быстро реагирует на изменения рынка. Наиболее известными огнезащитными материалами являются 3111-Proban и Flameshield. Текстильный материал Флэймшилд официально сертифицирован на соответствие ГОСТ 12.4.105-81 для изготовления спецодежды сварщика, вместо устаревших брезента и спилка [35].

Одними из первых на российском рынке появились материалы известной фирмы Klorman International (Италия), являющейся известным поставщиком специальных тканей для спецодежды. Дилером компании на рынке является ООО «Сезон» [36]. Анализ рынка показывает, что компания



предлагая идеальный баланс прочности и воздухопроницаемости в тканях из смеси полиэстера и шерсти.

Ткани для защитной одежды Klorman отличаются прочностью, устойчивостью к относительному разрывному удлинению, привлекательностью и стойкостью к истиранию (50 циклов химчистки) и гарантируют огнестойкость материалов (ISO 11612 и ISO 14116) [37]. По своим физико-механическим свойствам, влагопоглощению и стойкости окраски Klorman значительно отличаются от аналогичных МТМС других производителей [38]. К недостаткам тканей этого производителя являются усадка, плохая эластичность и высокая стоимость.

Китайская компания OKS Poly Co., Ltd. (г. Шаньдун) выпускает камуфляжные брезенты, защищающие от внешних условий, обладающее высокой прочностью и плотностью [39].

Текстильный материал, используемый в качестве защитной одежды в нефтяной, газовой и нефтехимической промышленности - Tencate Tecasafe® Plus (Швейцария). Он имеет лучший в своем классе рейтинг, обеспечивает максимальную защиту от влаги, сильных ожогов, огня и электрической дуги, сохраняет прочность и цвет после многих циклов интенсивной промышленной стирки благодаря биоцеллюлозным «встроенным» волокнам и синтетическому арамидному волокну Nomex® [40].

Изделия из современных синтетических волокон по многим показателям превзошли хлопковые и полностью вытеснили материалы из шелка и шерсти. Разработка инновационных технологий производства защитных тканей на основе хлопковых волокон с огнезащитной пропиткой Proban решила важнейшие задачи по увеличению производства и расширению ассортимента текстильной продукции.

Компания WESTEX, крупнейший производитель в США, поставляет на российский рынок защитные ткани из хлопковых волокон, обработанных специальными химикатами, в качестве спецодежды для энергетиков, сварщиков, металлургов и нефтяников. Недостатком материалов является то,

что хлопок обрабатывается специальными химикатами, которые могут вызывать аллергические реакции на коже, плохо выцветает и легко мнется [41].

Особенно перспективным является материал полотняного переплетения для рабочей одежды TenCate (Швеция) с содержанием 100% полиэстера и с гидрофобной обработкой, защищающий от нефтехимических и масляных брызг в условиях производства, не содержит токсичных веществ, идеально подходит для работы с синтетическими химикатами, долговечен, отталкивает воду, грязь, масло и химикаты, обладает прочностью на разрыв 1200 Н по основе и 800 Н по утку [42].

Компания Carrington Textiles (Великобритания) инвестировала в инновационный бренд MTMS от Carrington. Бренд предлагается использовать для работы на электростанциях при высоких температурах, добавляя хлопковые и синтетические нити для улучшения защитных свойств спецодежды [43].

Материал для спецодежды ChemoSafe (Великобритания) гарантирует высокий уровень химической защиты от растворов кислот до 80 % (ГОСТ 27652-88), нефтяных загрязнений и воды до 75 % (ГОСТ 27653-88) и общих производственных загрязнений и механических воздействий (ГОСТ 27575-87 / ГОСТ 27574-87) [44-47].

Разработанные ведущими учеными компании Concordia Textiles NV (Бельгия) многофункциональные ткани MBO Teflon® для профессиональной рабочей и защитной одежды обеспечивают надежную защиту от 50% растворов кислот, до 40% масляных загрязнений, а также от неблагоприятных погодных условий (дождь и снег) [48,49].

Недостатками МТМС являются высокая электроизоляция и низкая гигроскопичность.

Брезентовые ткани для спецодежды со специальными свойствами выпускает ОАО «Горкилен» (г.Нижний Новгород), которые помимо водоотталкивающих свойств, огнестойкости и кислотостойкости, обладают

эксплуатационными свойствами (прочностью и устойчивостью к истиранию), рекомендуется их использовать в химической, металлургической и оборонной промышленности [50]. Недостатком является ряд свойств, таких как растяжение при намокании и недостаточная устойчивость к воздействию света и термических окислителей, в том числе ультрафиолетового излучения.

Полная потеря водонепроницаемости и водоотталкивающих свойств после трех-четырех стирок была продемонстрирована на китайской защитной ткани Boston. Экспериментальные испытания МТМС показали, что качество снижается и цена [50].

Таким образом, актуальным остается вопрос повышения конкурентоспособности отечественной продукции за счет улучшения ее качества, так как МТКМС, выпускаемые отечественными предприятиями текстильной и легкой промышленности, обладают уникальными защитными свойствами по сравнению с аналогичной продукцией зарубежных производителей. В то же время доля импортной продукции на текстильном рынке остается высокой - около 60 %. Новые разработки в области обработки материалов, с внедрением нанотехнологий и отделочных процессов, призваны ускорить развитие высокотехнологичных производств и на этой основе обеспечить конкурентные преимущества отечественной продукции на внутреннем и внешнем рынках [51].

Недостатками МТМС зарубежных производителей являются использование дорогого импортного природного сырья, применение многочисленных полимерных химикатов, вредных для потребителей, высокая цена химической пропитки до 40% за счет дополнительных расходов на поставку импортного сырья и таможенное оформление в России до 16%, а также сложная логистика.

Однако, несмотря на существующие трудности, отечественные компании продолжают разрабатывать новые виды МТМС со специальными эксплуатационными и функциональными свойствами, а также

совершенствовать существующие. Как правило, для достижения требуемых специальных свойств в производстве МТМС используются высокопрочные льняные, шерстяные, синтетические волокна и нити, устойчивые к воздействию агрессивных сред и высоких температур. Для придания специальных свойств текстильные материалы подвергаются различным видам обработок, таким как огнезащитная, водо- и маслоотталкивающая, обработка смолами (полимерными связующими), антимикробная и антистатическая обработка.

В последние годы российская компания "Адвентум Технолоджи" (Тульская область) в сотрудничестве с бельгийским производителем текстиля разработала «умные» интеллектуальные материалы для спецодежды. По принципу «конструктора» все виды МТМС с различными мембранными покрытиями, сетчатыми и флисовыми подкладками объединяются в один элемент спецодежды. Разработанный «умный» материал используется в нефтегазовом секторе не только для защиты от различных климатических условий (ветер, снег, вода), но и для обеспечения дыхания и предотвращения загрязнения нефтью [52, 53]. Недостатком МТМС является ограниченная сфера их применения за счет повышенного веса изделия, а также высокая стоимость специальной одежды.

Основными отечественными производителями МТМС брезента с пропиткой из полимерных композиций являются ООО «НПФ «Фабитекс», «Фаворит-Текстиль» (Иваново) и ООО «ТканиТЕКС+». Специалистами научно-исследовательской лаборатории ООО «НПФ «Фабитекс» (Иваново) разработано большое количество инновационных и высокотехнологичных текстильных материалов с защитными свойствами, в том числе огнестойких и термостойких, с повышенной морозостойкостью (минус 70°C), защищающих от высокотоксичных и агрессивных сред. Компанией освоена новая отечественная технология огнезащитной дискретно-полимерной отделки хлопковых и полиэфирых волокон, которые придают тканям

комфорт и гигиеничность, огнестойкость без применения огнестойких пропиток, а также высокие эксплуатационные свойства [54].

Компания «Фаворит-Текстиль» (Иваново) и ООО «ТканиТЕКС+» (Иваново) разрабатывают и производят МТМС брезент СКППВО со светопрочной, комбинированной пропиткой для рабочей одежды, обладающей различными защитными свойствами: повышенной водоупорности, огнезащитной пропиткой, что обеспечивают высокие технические характеристики, необходимые в производственных условиях при высоких температур. Брезент СКППВО может противостоять влиянию даже очень высоких температур. Огнезащитная пропитка используется для того, чтобы предотвратить сгорание при ее контакте с раскаленными деталями либо с открытым огнем [55,56]. К недостаткам относятся низкая влагопоглощаемость, тепло- и светостойкость (так как комбинезоны быстро стареют под солнечными лучами).

Промышленная группа ООО «Владимирский текстиль» (ОАО «Вязниковский льнокомбинат», ОАО «Меленковский льняной комбинат», ООО «Волжский текстиль») производят брезент льняной и полульняной с различными пропитками (водоупорная, огнезащитная, тропическая). Сегодня этот вид ткани является наиболее распространенным и универсальным, используемым для пошива защитной, рабочей и производственной одежды для нефтяников, военных, сотрудников МЧС, МВД, сварщиков, сталеваров, взрывотехников и пиротехников, рукавиц и макинтошей. Вся продукция производится из экологически чистого натурального сырья и строго соответствует всем ГОСТам [57].

Одним из крупнейших производителей ткани в России является «Сурская фабрика технической одежды» (г. Сурск, Пензенская область), где потребителями МТМС являются более 3 миллионов сотрудников Ростеха, Транснефти, Газпрома, Люксора, РЖД, Роснефти и всех силовых структур. Компания производит материалы для спецодежды, которые отвечают

требованиям европейских стандартов и по многим параметрам превосходят аналогичную продукцию [58].

Наряду с текстильными материалами в производстве спецодежды, может использоваться кожа шкур крупного рогатого скота (спилок) в качестве основного материала и отделочных элементов. Спиллок может комбинироваться с брезентом, который пользуется большим спросом, поскольку он гигиеничен и эстетичен. Особенность фактуры материала и легкая рыхлость поверхности придают, например, костюму сварщика эстетический внешний вид и строгую элегантность, комфорт и удобство в эксплуатации, а также отличный воздухообмен. Спиллок можно комбинировать также с тканями (сукно и парусина), главное - подобрать толщину деталей [59].

Рязанский кожевенный завод («Русская кожа») является крупнейшим предприятием по производству натуральной кожи в России и на его долю приходится 35% продукции. Ежемесячно предприятие производит 720 000 м<sup>2</sup> кожи, а также перерабатывает около 2 миллионов коровьих шкур в год, в том числе производит спиллок. У предприятия более 400 клиентов по всему миру. Производственная площадь предприятия составляет 480000 м<sup>2</sup>, на нем установлено более 800 единиц современного оборудования [60].

Спиллок характеризуется прочностью и удлинением, пластичностью и эластичностью, устойчивостью к истиранию, способностью выдерживать многократные изгибы, огнестойкостью и экологичностью. Поэтому материал используется для пошива спецодежды сварщиков и металлургов. Однако его низкая теплостойкость, устойчивость к порезам, неравномерная толщина и эластичность могут привести к браку продукции при производстве и эксплуатации [61].

Профессиональные и начинающие сварщики выбирают костюмы из спилка. Этот материал обладает рядом преимуществ, которые необходимы для тканей, используемых при пошиве специальной одежды: обеспечивает высокий уровень защиты от искр, брызг, окалины, высоких температур,

открытого пламени и теплового излучения; высокая плотность и прочность; устойчивость к влаге и к механическим повреждениям; устойчивость к контакту с химическими веществами; эстетически приятный внешний вид; удобство в использовании, а также комфорт. Кроме того, стоит отметить, что этот материал менее воздухопроницаем и относительно дорог. Брезентовые и тканевые костюмы отличаются более доступной ценой [62].

Недостатком этой группы материалов является малая толщина пропиточного покрытия, что снижает устойчивость кожаных материалов к агрессивным средам и приводит к сокращению срока эксплуатации спецодежды.

Сегодня традиционные материалы не могут решить задачу достижения защитных и эксплуатационных характеристик спецодежды в соответствии с отраслевыми стандартами. Поэтому текстильные и кожаные компании совершенствуют свой подход к процессу расширения ассортимента новых МТКМС, используя инновационные технологии и пропиточные составы отечественного производства [63, 64].

Таким образом, важность производства высококачественных и конкурентоспособных материалов для спецодежды не вызывает сомнений. В отличие от технологической инновационной деятельности в западных странах на всех этапах производства по обеспечению работников промышленных предприятий качественной спецодеждой, отечественные текстильные предприятия только начинают освобождать нишу для своего инновационного потенциала в области производства высокотехнологичных и инновационных текстильных и кожаных материалов для спецодежды [65-67].

Следует отметить, что необходимо укреплять позиции российских производителей на внутреннем рынке и выходить на мировой рынок материалов легкой промышленности для производства качественной спецодежды. В связи с этим на федеральном уровне должен быть разработан и реализован механизм поддержки отечественных производителей МТКМС.

В большинстве случаев, чтобы занять ведущее место на мировом рынке, необходимо не только улучшить качественные показатели спецодежды за счет разработки методов управления свойствами МТКМС, но и сформировать композицию потребительских характеристик. В силу своих возможностей наиболее приемлемым способом создания МТКМС с наноструктурированной поверхностью размером до 100 нм является метод на основе потока ННТП пониженного давления с энергией ионов от 10-100 эВ [68-74].

## **1.2 Обоснование требований к спецодежде из натуральных материалов легкой промышленности**

Обеспечение комфортных условий и безопасности труда рабочих в металлургической, строительной, авиационной и оборонной промышленности, имеет первостепенное значение. Именно поэтому в последние десятилетия большое внимание уделяется вопросу повышения качества специальной одежды для работников вышеперечисленных отраслей.

Специальные текстильные материалы и кожа для работников вышеуказанных отраслей промышленности в Российской Федерации должны выполнять ряд специальных функций в дополнение к своим основным рабочим и защитным функциям.

Повышенная влажность воздуха и осадки значительно снижают теплопроводность, гигиеничность, эстетичность тканей и кожаных изделий. В то же время работники в мокрой спецодежде испытывают полный дискомфорт, что создает благоприятную среду для развития грибковых заболеваний. Поэтому постоянно ведутся поиски решения проблемы разработки новых и инновационных технологий получения гигиеничных и водоотталкивающих МТКМС.

Ежегодно ученые всего мира ищут способы создания безопасных условий труда для сотрудников производственных предприятий, работающих



в спецодежде. Для этого подбираются текстильные материалы с учетом технических требований к спецодежде. К ним относятся комфорт и защита от опасных и вредных производственных факторов [75].

Натуральные волокнистые материалы из хлопка, льна и шерсти обладают неповторимыми качествами. Их мягкость, отличная воздухопроницаемость, хорошая впитываемость, высокие медико-биологические и защитные свойства широко применяются при изготовлении специальной одежды.

Одним из натуральных материалов являются смесовые волокна хлопка и льна, которые подходят для изготовления высокоэффективных волокнистых материалов для спецодежды и отличаются легкостью. Благодаря особенностям производства смесовые ткани имеют низкую усадку, за ними легко ухаживать, они не мнутся, не теряют первоначальную форму и насыщенность цвета, обладают высокой воздухопроницаемостью [76].

Полульняные ткани используются для изготовления спецодежды, комбинезонов и фартуков и незаменимы при любых погодных условиях для работников металлургических, строительных, нефтехимических и оборонного промышленных комплексов. Спецодежда из полульна, например, описанная выше, обладает низкой способностью к статическому электричеству и хорошо выдерживает специальные пропитки. Однако, наряду с преимуществами, спецодежда из полульняных тканей имеет ряд недостатков, это значительная усадка и повышенная жесткость при стирке.

Специальная защитная одежда от высоких температур изготавливается из тканей с различной поверхностной плотностью и составом сырья (хлопок, лен, шерсть). Для защиты натуральных тканей от огня используются специальные пропитки – антипирены, а также стабилизаторы, которые добавляют к материалам органического происхождения для замедления горения [77].

Пропитка Proban® - лидер на рынке огнезащитных пропиток и также используется для придания натуральным тканям огнезащитных свойств,

представляет собой запатентованную технологию компании Rhodia. Полимер, введенный в волокнистую основу, инертен и абсолютно устойчив к удалению путем многократной стирки и химически [78].

Защита специальных костюмов и комбинезонов, пропитанных огнестойкими пропитками, включает в себя:

- защиту от падения/разлетания раскаленного металла;
- защиту от ожогов второй и третьей степени;
- защиту от загрязнения и механических повреждений;
- защиту от небольших источников открытого пламени, рабочих поверхностей, нагретых до 100°C, и опасного воздействия конвективного тепла [79].

Пропитки, придающие огнезащитные свойства, также повышают теплостойкость материала, что объясняется огнезащитной пропиткой волокон МТМС и повышения их термостойкости, которые не оказывают негативного влияния на прочность и экологичность натуральных волокон, отсутствие раздражения кожи и соответствие требованиям безопасности.

В работах Лаврентьевой Е.П. [80,81] разработаны три вида тканей. Первая ткань из пропитанной смеси огнезащитных волокон и натуральных волокон, и две ткани, состоящие только из смеси огнезащитных волокон, пропитанных антипиренами, которые предназначены для пошива специальной защитной одежды для металлургов. Выпускаемые ткани изучены по различным показателям качества и безопасности. По результатам исследования сделаны следующие выводы: полученные ткани достаточно прочные, огнестойкие и гигиеничные. Однако стоимость тканей из химически огнестойких волокон выше, чем тканей из огнестойких пропиток, что дает возможность выбрать ткани с соотношением «цена – качество». Разработка аналогичных отечественных МТМС позволяет снизить их стоимость без снижения защитных свойств.

Для этого при пошиве комбинезонов используются такие ткани, как огнестойкий брезент, спилки из дубленой кожи и сукно. Костюмы имеют

специальные усиленные накладки на рукавах и других наиболее подверженных нагреву местах, а также вентиляционные отверстия. В соответствии с отраслевыми требованиями, а также с учетом уровня качества потребителей и условий эксплуатации спецодежды, требования к МТМС дифференцируются и устанавливаются в зависимости от их назначения и вида [82-84].

Рабочая одежда энергетического сектора экономики должна соответствовать техническим требованиям стандарта EN 340, то есть применяться ткани из 100% хлопка с поверхностной плотностью 270-300 г/м<sup>2</sup> и смеси хлопковых и полиамидных волокон с поверхностной плотностью 240 г/м<sup>2</sup> [85]. Масса защитной ткани должна составлять 350 г/м<sup>2</sup> для первого класса сварки и 450-500 г/м<sup>2</sup> для второго класса сварки с учетом ГОСТ 12.4.250-2019 [86].

В спецодежде строительного комплекса требования не ограничиваются только физико-механическими параметрами, важно учитывать психологические адаптивные характеристики некоторых видов профессиональной одежды. К ним относятся качество используемых МТМС, удобство движений во время работы, максимальная защита травмоопасных частей тела, наличие широких карманов в легкодоступных частях тела для инструментов, удобные застежки без многочисленных пуговиц и мелких петель [87].

Таким образом, униформа строителей может значительно повысить производительность труда и снизить количество несчастных случаев на производстве при соблюдении всех вышеперечисленных требований, предъявляемых к материалам для легкой промышленности [88, 89].

Условия работы специалистов по добыче и разведке нефти и газа определяют требования к защитной одежде и ее материалам [90]. Защитная одежда должна отвечать комплексным требованиям по гигиене, эксплуатационным и эстетическим свойствам [91,92]. В соответствии с требованиями к защитной одежде могут применяться МТМК из натуральных

волокон, смешанных (нефтехимических и натуральных) волокон с кислотоотталкивающей пропиткой [93,94]. Основными характеристиками текстильных материалов для спецодежды нефтяников и газовиков является защита от общих производственных факторов, воды, масла и жира, высокая видимость, защита от сильных брызг, кислот, щелочей и обильных осадков [95, 96].

Защитные свойства МТМС определяют в основном после месячного экспериментального износа и стирки при температуре воды  $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$ , удельном весе ванны 1:30 и синтетическом моющем средстве  $(3 \pm 0,5) \text{ г/дм}^3$ . Стойкость МТМС к агрессивным средам определяется после промывки и оценивается по снижению прочности при воздействии кислоты, которое должно составлять не менее 15 % [97-100].

Важными требованиями к спецодежде, гарантирующими защитную функцию МТМС, должны быть водонепроницаемость материала, устойчивость к органическим растворителям, моющим средствам и истиранию, а также стойкость не более 4-5 баллов. Согласно требованиям стандарта, для МТМС этот показатель не должен опускаться ниже 10 кПа [82] и изменяться более чем на 10-15% после 5-10 стирок при  $40^\circ\text{C}$  [101].

При выборе спецодежды следует учитывать требуемый уровень качества МТМС в зависимости от вида профессиональной деятельности. Выбор МТМС в каждом конкретном случае определяется степенью защиты, требуемой для спецодежды, сохранения защитных свойств после многократной обработки водой (стирки) и достигнутым уровнем физико-механических свойств материала, определяемых прочностью МТМС. Согласно требованиям ГОСТа МТМС должна иметь  $P_n$  по основе не менее 1000 Н и  $P_n$  по утку не менее 800 Н [82].

Важными показателями качества МТМС являются гигиенические свойства, влияющие на воздухопроницаемость, капиллярное действие и гигроскопичность. Изменение показателей качества МТМС возможно за счет изменения состава сырья, параметров конструкции и процессов отделки, а

также широкого совершенствования состава при различных композициях сырья, что позволяет расширить функциональные возможности. Для производства спецодежды следует использовать текстильные материалы с влагопоглощающей способностью более 4% по ГОСТ 3816 [102].

Авторы работ [103,104] установили, что лучшими качественными показателями МТМС считаются защита от высоких температур и агрессивных сред, механическая эффективность, некоторые гигиенические свойства и износостойкость. Кроме того, материалы верха рабочей одежды МТМС должны обладать устойчивостью цвета к физическим и химическим воздействиям и стабильными оттенками, которые не меняются в процессе эксплуатации, стирки и химчистки.

Таким образом, представленные характеристики отвечают требованиям по защите работников от вредного воздействия окружающей среды, способствуют профилактике травм и профессиональных заболеваний.

*Кожевенные материалы.* Кожаная специальная одежда обычно характеризуется высоким потребительским качеством, обеспечиваемым использованием высокогигиеничных материалов, таких как натуральная кожа. Однако этот вид специальной одежды требует наибольших материальных и трудовых затрат и должен отвечать ряду общих специальных требований по сравнению с одеждой для других аналогичных целей. К общим требованиям относятся: долговечность, водонепроницаемость, устойчивость к механическим повреждениям, комфорт, гигиеничность, надежность в использовании, хороший внешний вид и т.д.

Специфические требования обусловлены, прежде всего, условиями эксплуатации, характеризующимися экстремальными значениями параметров воздействия окружающей среды на дубленую одежду (контрастные изменения климата, различные химические воздействия, термохимические воздействия, УФ-излучение и т.д.). К особым условиям эксплуатации специальной одежды для работников промышленных

предприятий оборонно-промышленного и нефтехимического комплекса, также относится более длительный период непрерывного ношения по сравнению с периодом отдыха изделия.

Натуральная кожа защищает от воздействия неблагоприятных внешних факторов (дождя, ветра, не пропускает влагу), за ней легко ухаживать и удобно носить. Кроме того, кожаные куртки имеют долгий срок службы. Рабочая одежда из кожевенных материалов защищает тело от повышенной влажности и низких температур, а также выдерживает кратковременное воздействие открытого огня [105].

Среди натуральных кожевенных материалов из которых изготавливается специальная одежда, самым качественным и незаменимым считается спиллок. Спиллок является вторым или третьим слоем кожи и обладает низкой пластичностью, но при этом не теряет своих главных достоинств - впитывать водяной пар и пропускать воздух. В производстве спецодежды используется необработанный спиллок. Поскольку нанесение лицевого глянца улучшает внешний вид, но скрывает естественную пористость, тем самым переводя ценный материал до уровня качества искусственного аналога [59].

Костюмы из спилка используются в самых разных отраслях. Спиллок часто применяется в производстве спецодежды для работников энергетических организаций и нефтегазовых комплексов [105]. В спецодежде спиллок часто используется в виде усиливающих вставок, вшиваемых в «проблемные» места, такие как локти, колени и запястья; на пошив одного «робы» уходит около 3,5 м<sup>2</sup>, а если изготавливать его целиком со спилком, то изделие получится очень дорогим. Несмотря на обилие особо прочных синтетических материалов, лучшие комбинезоны для металлургов по-прежнему почти полностью изготавливаются из спилковой кожи.

Специфика фактуры материала и легкая рыхлость поверхности придают рабочей одежде строгую элегантность. Спиллок также можно использовать в сочетании с тканями, главное - подобрать толщину деталей.

Костюмы сварщиков из спилка - пример того, как выбранный материал оптимально адаптируется к условиям рабочей среды. Кроме того, применяются овечья или телячья кожа, которые используются в качестве материалов для изготовления кожаных курток спецодежды [106].

Куртки спецодежды из кожи буйвола и быка отличаются особой прочностью и долговечностью. Куртки из свиной кожи относительно недороги, но имеют короткий срок службы и быстро теряют свою рыночную стоимость. В настоящее время для этих целей разработаны различные негорючие материалы: из натуральных волокон со специальной пропиткой и из специальных синтетических волокон и нитей с более высокой степенью защиты. Например, алюминий в расплавленном состоянии, в отличие от стали, может скатываться и прилипать к тканям при креплении к спецодежде, воспламеняясь и вызывая сильные ожоги. Поэтому защитная одежда для работников, работающих с алюминием, должна не только быть негорючей, но и предотвращать прилипание металла к ней [107].

Защитная одежда, такая как костюмы и комбинезоны из термостойких тканей, должна обеспечивать не только безопасность, но и комфорт работы, поэтому такая экипировка выпускается в зимнем и летнем вариантах. Это достигается за счет использования тканей повышенной плотности, цельных костюмов/комбинезонов и вшитых/отстегивающихся подкладок для всех сезонов, а также водоотталкивающей защитной пропитки.

Требования нормативных документов к МТКМС с огнезащитной пропиткой - ГОСТ 12.4.045-87 [108]:

- соответствие гигиеническим и химическим нормативным показателям;
- многослойные ткани, защитные накладные материалы - до 185°C, однослойные - до 265°C, не горят, не дымят, не плавятся;
- защита от контакта с нагретыми рабочими поверхностями - минимум 300°C;
- защита от компактных брызг металла в расплавленном состоянии: Al - до 100 г, Fe - до 60 г.;

- стойкость тканей и защитных материалов к изгибу: более 9 000 циклов; стойкость к разрыву: более 800 кгс;
- усадка при намокании для многослойной защитной одежды до 5%; усадка для однослойной защитной одежды до 10%;
- светоотражение - более 50 %.

Рабочая одежда сотрудников металлургических предприятий должна быть максимально удобной и не стеснять движений. Обычно специальные костюмы (куртки-макинтоши и брюки) шьются из натуральных материалов с мягкой окантовкой изнутри, чтобы повысить комфортные условия сотрудников.

Эффективность защитных функций специальной одежды в равной степени зависит как от характеристик используемых материалов, так и от совершенствования технических процессов в секторе кожевенного производства, где материалы подвергаются сложным механическим, физическим и химическим воздействиям.

Таким образом, МТКМС должны соответствовать национальным санитарно-эпидемиологическим нормам и правилам и не должны разлагаться в прогнозируемых условиях эксплуатации с выделением токсичных, канцерогенных, мутагенных, аллергенных и других вредных веществ, влияющих на репродуктивные функции человека [87, 109]. Проверка должна подтвердить обоснованность утверждения о том, что текстильный или кожаный материал могут быть использованы для изготовления защитной специальной одежды или других средств защиты. Особое внимание должно быть уделено наличию пластификаторов, непрореагировавших компонентов, тяжелых металлов и примесей, а также химическим свойствам пигментов и красителей в текстильном материале.

МТКМС должны отвечать следующим требованиям [110,111]:

- а) значение pH равное  $9,5 > \text{pH} > 3,5$  (EN 1413);
- б) устойчивость окраски материала к поту, которая гарантирует поддержание гигиены пользователя (в частности, предотвращение



окрашивания кожи), должна быть определена в соответствии с EN ISO 105-A02;

с) не должны быть обнаружены азокрасители, выделяющие канцерогенные амины в соответствии с EN 14362-1.

Защитная функция спецодежды зависит, прежде всего, от ГОСТ и ТУ, в которых содержатся показатели качества спецодежды, внешних факторов, механической эффективности и комфортности, сырьевого состава материалов, выбранных для изготовления в эксплуатационную носку [112-114]. Многие МТКМС недостаточно способствуют поддержанию функциональной пригодности спецодежды для производственных условий труда [101]. Поэтому современные МТКМС должны соответствовать и в то же время обеспечивать необходимый уровень безопасности для работников.

Таким образом, одним из основных факторов при определении пригодности спецодежды является оценка уровня качества рабочего процесса МТКМС с точки зрения неблагоприятного воздействия на здоровье пользователя в соответствии с требованиями стандартов качества. Только качественная спецодежда, изготовленная с соблюдением всех вышеперечисленных технических требований, гарантирует безопасность работника [115, 116].

### **1.3 Показатели качества материалов легкой промышленности для специальной одежды**

Показатели качества (ПК) - это наличие или отсутствие определенного количества характеристик в качестве материала. С экономической точки зрения они важны только в том случае, если обеспечивают конкурентное преимущество на рынке. С точки зрения потребителя, качество материалов - это совокупность их характеристик, которые в зависимости от его назначения обеспечивают его способность удовлетворять установленные и предполагаемые потребности людей. Кроме того, качественный товар - это

тот, который изготовлен в соответствии с нормативно-технической документацией и при этом удовлетворяет потребителей и их потребности [117].

Бизнес не сможет выжить в рыночной среде, если не обеспечит конкурентоспособность своей продукции, включая многие ПК. Важно выделить основные показатели, которые отражают наиболее важные стандартные характеристики материалов легкой промышленности.

Иерархия стандартных показателей качества МТКМС представлена на рисунке 1.5. Иерархическая структура объединила стандартные показатели качества МТКМС в несколько групп: показатели эксплуатационные, эргономические, надежности и безопасности спецодежды.



Рис. 1.5 - Иерархическая структура показателей качества МТКМС

Хорошая, качественная спецодежда - это не только забота о внешнем виде сотрудников. Она призвана защищать здоровье людей, а иногда и спасать жизни. Материалы, строчка, цвет и дизайн - все это имеет значение. Покупать качественную спецодежду всегда выгодно, так как позволяет значительно сократить расходы, поскольку одежда служит дольше, а также способствуют повышению производительности труда благодаря высокому уровню комфорта. В принципе, МТКМС с защитными свойствами все чаще

используются в производстве изделий специального назначения, содержащих 60-100% натуральных волокон [118, 119].

Представим номенклатуру показателей качества МТКМС и характеризуемые ими свойств, применительно к условиям эксплуатации спецодежды [120, 121]:

1. *Эксплуатационные (функциональные) ПК* определяют высокую прочность и устойчивость к разрыву; защиту тела человека от климатических условий (холода, жары и осадков).

2. *Эргономические ПК*- удобство в результате носки изделий из МТКМС, степень соответствия материалов условиям жизнедеятельности человека (гигроскопичность, капиллярность, водоупорность и др.).

3. *Показатели надежности*– ключевые показатели изделий специального назначения, с использованием которых оцениваются прочность, удлинение при разрыве, стойкость к истиранию, устойчивость к различным воздействиям, прочность при расслаивании и т.д.

4. *Показатели безопасности* определяют аллергенность, огнестойкость и бактерицидность материалов (степень защиты здоровья человека от агрессивных воздействий и окружающей среды).

Большинство авторов [122-124] в основном используют термины «потребительские свойства» и «эксплуатационные свойства», которые Соловьев А.Н. и Кирюхин С.М. называют показателями назначения материалов [124], в зависимости от области применения МТМС Архангельский Н.А. накладывает показатель износостойкости [125], также физико-механические и физико-химические показатели свойств [126].

МТКМС должны разрабатываться с учетом специфики и характера профессиональной деятельности [127, 128]. Набор показателей качества, характеризующих надежность МТКМС зависит от отрасли, в которой используется текстильный и кожаный материал спецодежды [129]. Особые требования включают устойчивость к кислотам и щелочам, используемым в нефтяной, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, а

также огнестойкость МТКМС, что включает в себя защиту от случайного воспламенения из-за высокой горючести материала [130]. Определяются степенью воздействия внешних факторов на материал в процессе эксплуатации спецодежды [131], эксплуатационными и технологическими характеристиками, возникающими в процессе носки, профилактики, хранения и т.д. [132].

В зависимости от назначения спецодежды и конкретной группы разработана определенная номенклатура общих, основных и специальных (дополнительных) единиц ПК, используемых для оценки МТКМС [133].

Таким образом, разработанные МТКМС должны обладать определенными гигиеническими, физико-механическими и защитными свойствами, предусмотренными соответствующим ГОСТом и рассчитанными на влагопоглощение, воздухопроницаемость («дышащие» свойства), устойчивость к истиранию, повышенным механическим нагрузкам при носке и химической чистке. Применение наноструктурированных МТКМС должно увеличить срок службы изделий.

#### **1.4 Применяемые методы оценки показателей качества материалов легкой промышленности и изделий из них**

Оценка показателей качества МТМКС и изделий из них может проводиться несколькими методами. Распространенными являются методы органолептического тестирования, используемые для выявления ПК по результатам анализа восприятия продукта на глаз, экспертной оценки зрением и на основе имеющегося опыта [134, 135].

Экспертный метод основан на оценке всеми экспертами на основе использования различных технических средств, расчетов или методов измерений, а также ранжированной оценки их весовых коэффициентов. При этом наиболее важные показатели определяются рангом  $R = 1$ , а наименее важные - рангом  $R = n$ , где  $n$  - количество оцениваемых ПК. Показатели

качества для выбора и определения весовых коэффициентов для показателей оценки согласно ГОСТ 23554.0-79 и ГОСТ 23554.1-79 [136, 137].

Метод «медиан» (комбинированный метод) использует 10-балльную матрицу оценок и кодов для ранжирования нескольких вариантов одного и того же названия МТКМС. Представленная матрица используется для нахождения разницы между медианой и весовым коэффициентом ( $g_i$ ).

При построении матрицы кодов ПК определяется в виде среднего значения. –  $Q_i$  :

$$\bar{Q}_i = \frac{\sum_1^m Q_i}{m}, \quad (1.1)$$

где  $m$  - число вариантов оценки ПК.

ПК всех вариантов кодируется символом «+», если значение ПК выше среднего  $\bar{Q}_i > \bar{Q}_i$ , и символом «-», если значение ПК ниже среднего  $\bar{Q}_i < \bar{Q}_i$ .

Для каждого ПК формируется ряд оценок, ранжированных по коду «+», для определения медианы  $M_i^+$ , а затем ряд оценок, ранжированных по коду «-», для определения медианы  $M_i^-$ :

$$M_i^+ = \sum_i^{m1} R_i, \quad (1.2)$$

$$M_i^- = \sum_i^{m2} R_i, \quad (1.3)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  - количество баллов по кодам «+» и «-» для  $i$ -го показателя качества.

Разница между медианами уровней «+» и «-» определяется следующим образом:

$$\Delta_i = |M_i^+ - M_i^-| \quad (1.4)$$

Весовые коэффициенты рассчитываются для всех ПК по формуле:

$$g_i = \frac{\Delta_i}{\sum_1^n \Delta_i}, \quad (1.5)$$

где  $n$  - количество ПК.

Таким образом, математические методы оказывают наибольшее влияние на уровень ПК материала, определяя взаимосвязь между входными параметрами (структура МТКМС, состав волокна) и выходными параметрами (полученные свойства МТКМС).

Социологические методы оценки ПК используются для проведения анкетирования и интервью с потребителями с целью оптимизации или улучшения ассортимента разрабатываемых МТКМС.

Экспериментальный подход - научно обоснованная программа использования эксперимента в виде объективной оценки показателей качества МТКМС [138,139]. Полученные объективные показатели определяют основные функции МТКМС и область его применения. К таким показателям относятся физико-механические, химические и защитные свойства [140,141]. Преимуществами такого подхода являются более полная информация об объекте исследования, возможность количественной оценки влияния отдельных факторов и экономия средств.

При дифференциальном методе оценки уровня качества образцов один ПК рассматриваемого продукта сравнивается с аналогичными базовыми показателями по отдельности. Хотя этот метод не дает однозначного числового значения уровня качества продукта, он широко используется благодаря своей простоте и доступности.

Полная номенклатура материалов по показателям назначения, технологичности и гигиеническим показателям представлены в ГОСТ 12.4.073-79, а МТМ специальной одежды в ГОСТ 12.4.058-84 для материалов с полимерными покрытиями [142, 143].

Анализ литературных источников показывает, что показатели технологичности МТКМС характеризуют способность и эффективность соединения деталей в изделия [144,145]; гигиенические характеристики спецодежды определяют паропроницаемость, воздухопроницаемость, вес и

жесткость изделий спецодежды, которые также считают наиболее важными критериями эффективности [146-148].

Следует отметить, что в литературных источниках и в других информационных ресурсах для объективного и достоверного определения характеристик МТКМС применяются современные измерительные приборы и оборудование, которые осуществляют определение показателей качества материалов, оказывающих существенное влияние на их производство или конечного продукта, с учетом специального назначения одежды, требований потребителя (заказчика) и технических требований МТКМС [149].

Таким образом, при проведении исследований МТКМС целесообразно использовать комбинированные методы исследования, включающие методы измерения физико-механических и физико-нефтехимических свойств. Синтез полученных показателей характеризует качество и общую пригодность МТКМС к использованию по назначению, а также соответствует требованиям ГОСТ 15467-70 [150-153].

Таким образом, в зависимости от условий эксплуатации спецодежды к одному и тому же МТКМС могут предъявляться различные требования, основанные на результатах исследований материалов. МТКМС могут показывать как положительные результаты, так и отрицательное поведение в определенных экспериментальных условиях износа [154]. Поэтому можно сделать вывод, что МТКМС с конкретными обоснованными требованиями к нормам экспериментального износа должны подвергаться качественной оценке только один раз при определенных условиях [155].

### **1.5 Методы повышения показателей качества многофункциональных материалов легкой промышленности для спецодежды**

Решение проблемы улучшения качества МТКМС основано на использовании традиционных и электрофизических технологий управления поверхностной или объемной микроструктурой материалов.

Характерным признаком волокнистых материалов является то, что они имеют капиллярно-пористую структуру, состоящую из микроструктуры волокнистого материала и объемной макроструктуры самого материала. Следует отметить, что существующая макроструктура волокнистых материалов зависит от способа их изготовления: в качестве связующих для формирования МТКМС используются растворы, расплавы и полимерные связующие.

Исследования и анализ объемной микроструктуры волокнистых материалов показал, что они состоят из поверхностной пористости (зазоры и пустоты между волокнами); проникающей пористости (поры между волокнами) и внутренней пористости (пустоты в углублениях или на поверхности волокнистых материалов, образующиеся при изгибе волокон или нитей).

Установлено, что текстильные материалы спецодежды с использованием волокон льна и хлопка обеспечивают доступность растворов или расплавов во внутренний объем волокнистых материалов за счет изменения их геометрических свойств, то есть общей пористости и структуры самого волокнистого материала.

Структура натуральных волокон влияют на пропиточные свойства МТКМС. Известно, что процесс пропитки волокнистых материалов приводит к более прочному удержанию полимерного связующего вещества и снижению пористости за счет усадки материалов [156].

Анализ традиционных методов управления свойствами материалов показал, что основным направлением проектирования новых видов материалов легкой промышленности является метод наноструктурирования с целью повышения гидрофильности МТКМС. Все известные методы химической и физической модификации МТКМС не могут гарантировать производство высококачественных материалов для спецодежды могут увеличить время технологического цикла операций, при этом повысить расход нефтехимических веществ, что может привести к экологическим



проблемам. Кроме этого, повышение одних показателей качества МТКМС приводит к снижению других свойств [157-160].

Проектируемый новый МТКМС основан на наноструктурировании потоком ННТП пониженного давления и наномодификации образцов КРНС с конкретными качественными показателями и целенаправленным воздействием на ряд эксплуатационных и защитных свойств.

### **1.5.1 Традиционные методы управления микроструктурой материалов текстильной и легкой промышленности для повышения качества специальной одежды**

Достаточный ресурс защитных свойств МТКМС, пригодность изделия для работы и обеспечение надежности изделия в процессе носки определяются на этапе проектирования и создания материалов для специальной одежды для отраслей промышленности Российской Федерации (металлургия, авиационная и другие отрасли) и требуют жесткого подхода к выполнению технических и эксплуатационных требований к спецодежде.

В настоящее время существует ряд механических, термических, нефтехимических и электротехимических методов обработки для управления системой материалов и контроля микроструктуры с целью улучшения свойств МТКМС и ускорения технологии пропитки композитов для текстиля и кожаных материалов.

Известные методы управления микроструктуры МТМС не могут быть реализованы без дополнительного оборудования и производственных площадей, трудоемки и сопряжены с трудностями, связанными в основном со спецификой соединения композиционных материалов с полимерными покрытиями. Они токсичны, экологически небезопасны и требуют применения дорогостоящих нефтехимических активаторов.

*МТМС.* В последнее время наблюдается устойчивый интерес к применению метода структурирования композитных МТМС, содержащих

натуральные волокна [161,162]. Первые эксперименты показали, что при нагрузке модифицированные ткани имели ряд преимуществ перед обычными контрольными образцами по физико-механическим свойствам и микродеформации [163-167].

Улучшение внешнего вида и эксплуатационных характеристик МТМС возможно за счет применения технологических операций расшлихтования, крашения и окончательной отделки (с использованием специальных защитных пропитывающих средств). Выбор типа и назначения волокнистого материала, образующего МТМС, определяется наличием загрязнений и гидрофобных примесей на грубоволокнистом материале.

Качество МТМС во многом определяется эффективностью и полнотой протекания основных технологических операций формирования – расшлихтовки, пропитки, сушки. Расшлихтовка природных МТМС позволяет удалить значительное количество целлюлозы и некоторое количество нерастворимых примесей (воскообразные вещества, пектиновые и белковые вещества, лигнин и пигменты). По мере снижения шликты до 15-20% и нерастворимых примесей, которые остаются на волокнах, снижают гигроскопичность и ухудшают внешний вид. Особенно трудно удаляются и ухудшают смачиваемость и капиллярное действие на ткани воскообразные вещества.

Отваривание повышает гидрофильность волокон и улучшает их смачиваемость путем удаления сопутствующих веществ. Увеличение сорбционных свойств облегчает проникновение полимерного связующего в капилляры и поры волокнистого материала. Однако доступность внутреннего объема волокнистого материала к раствору или расплаву полимерного связующего связана с уменьшением размера капилляров и пор в волокнистом материале вследствие усадки [156].

В процессе крашения и отделки прочность адгезии красителей и препаратов общего и специального назначения зависит от прочности волокон МТМС и их фиксации. Присутствие препаратов и красителей на поверхности

МТМС снижает пропитку и адгезию красителей и может быть ингибировано, так как активные центры волокон снижают свою адгезионную активность в результате взаимодействия с веществами препаратов. Наличие разветвленной системы пор в волокнистом материале позволяет красителю и полимерным связующим проникать в систему пор. Полимерные связующие проникают внутрь и площадь контакта за счет адсорбции красителя и препарата увеличивается, что происходит в основном за счет активных центров волокон, при этом адгезионная прочность за счет механической составляющей увеличивается.

Уменьшение смачиваемости за счет полимерного связующего вещества пленки, в результате применения отделочных препаратов, не может быть устранено обработкой, улучшающей внешний вид или придающей особые свойства. Поэтому необходимо разработать рациональные методы достижения эстетических характеристик без ущерба для эксплуатационных показателей качества.

Исследования огнестойкости материалов и их устойчивости к влажной обработке остаются на сегодняшний день на недостаточном уровне, хотя в некоторых исследованиях, представленных в работе [168], реализованы методы обработки с использованием полиуретановых пропиточных составов, содержащих фторполимер на основе политетрагидрофуранового диола и толуилендиизоцианата. В качестве отверждающих агентов применяются органические растворители в присутствии ароматических диаминов, что улучшает водостойкость и механические свойства МТМС.

Для сохранения высоких физико-механических свойств и приобретения водоупорности и огнестойкости при производстве МТМС, осуществляется пропитка органическими растворителями, где применяется толуол, гексан и бензол (20% раствор 4,4'-дифенилметандиизоцианата  $\epsilon$ -капролактамдиизоцианата и 10%-ным раствором фосфор-борсодержащего полиола) [169]. Недостатком пропитки органическими растворителями

является наличие связующих составов, разрушающих окружающую среду, а также ухудшающих экологическую обстановку.

Для получения огнестойких композиционных волокнистых МТМС обладающих физико-механическими свойствами на основе поливинилхлорида с добавлением антипиренов, предварительно была проведена пропитка смесью силиконовой эмульсии, полифосфорной кислоты и мочевины [170].

Для улучшения потребительских показателей качества по водоупорности и огнезащитных свойств МТМС подвергались пропитке, включающей перфторполимеры (Hyflon® AD (Solvay Solexis), Teflon® AF (DuPont) с добавками вспененного графита. В то же время пористая природа графитовой пены препятствовала горению МТМС и предотвращала теплопередачу [171].

Авторы [172] предложили сополимерную композицию, состоящую из наночастиц бентонитового порошка, обработанных полярным растворителем (спиртом) на основе натриевых солей, ионов  $Ag^+$  или / и  $Cu^{2+}$ , что способствовало образованию на волокнах водоотталкивающего пористого «дышащего» слоя. В результате такой пропитки МТМС физико-механические и физико-химические свойства не ухудшились.

В настоящее время накоплены многочисленные эксперименты по регулированию микроструктуры МТМК и приданию им новых уникальных свойств [173-177], и авторами предложены различные антимикробные наполнители из наночастиц на основе монтмориллонита [178] и наполнителей Aerosil [179].

Шерстяные волокна отличаются от растительных тем, что имеют характерную текстуру, биоразлагаемы, впитывают и отдают влагу, сохраняют тепло, огнестойки и поддаются окрашиванию, а также обладают водоотталкивающими свойствами. Шерстяные волокна обладают достаточной прочностью и эластичностью для рабочей одежды и высокой прочностью на трение. Однако истирание во время стирки из-за

поверхностной структуры волокон является негативной характеристикой шерстяных волокон для использования в одежде. Наноструктурирование поверхности волокон в основном направлено на придание им огнестойкости, антимикробных свойств и устойчивости к усадке [180,181].

Промывка шерстяных волокон в водных растворах, содержащих 2-15 масс. % поливинилового спирта (ПВА) или растворах моющих средств, удаляет жиры, масла и другие адсорбированные молекулы, а также различные газы и вещества. Кроме того, удаляются поверхностно-активные вещества, адсорбированные в порах поверхности волокон [180].

С целью придания шерсти устойчивости к биоповреждениям, на поверхности волокон методом двухступенчатой молекулярной сборки синтезированы органосилоксановые покрытия. На первом этапе олиго(хлорметил)этоксисилоксан иммобилизовали на поверхности волокон путем смачивания волокон этанольным раствором олигомера в заданных концентрациях, таких как 0,01; 0,1; 1,0; 2,0%, сушки на воздухе и последующей термообработки при 140°C в течение 10 мин для иммобилизации модификатора [181]. В результате вышеуказанной обработки модификатор ковалентно иммобилизовался на поверхности волокна путем конденсации этоксигрупп модификатора с функциональными группами полимера волокна, образуя микронаноразмерное привитое органосилоксановое покрытие на поверхности.

На втором этапе конденсацию привитого хлорметилсодержащего органосилоксанового покрытия с олигодесметилenguанидингидрохлоридом проводили при комнатной температуре в растворе этанола в присутствии щелочи. Степень превращения хлорметильных групп в олигогексаметилenguанидин гидрохлорид основания достигала устойчивости к биоповреждениям 90% при стехиометрическом соотношении реагентов, что свидетельствует о формировании монофункциональных волокон при использовании двукратного молярного избытка олигогексаметилenguанидин гидрохлорида.

Как показывает анализ литературы [182-184], постоянное воздействие влажности и температуры в условиях производства и эксплуатации спецодежды из натуральных волокон, которое повторяется ежедневно, создает риск биоразрушения под воздействием микроорганизмов (МО). В результате предотвращения этого действия можно не только продлить срок службы спецодежды, но и сделать ее практически незаменимой при определенных условиях эксплуатации.

Устойчивость МТКМС к биоразложению можно повысить защитив его от микроорганизмов и патогенной микрофлоры на предметах, контактирующих с волокнистым материалом. В настоящее время разрабатываются специальные отделочные материалы для защиты волокон от биодegradации. Анализ биологических свойств показывает, что волокна, обработанные Ное Т3544, превосходят другие исследованные волокна с экологической точки зрения [183].

Способ, предложенный в патенте РФ на изобретение № 2401349, исключающий токсичность и повышающий равномерность распределения состава на материале, упрощает процесс антимикробной отделки целлюлозосодержащих волокнистых материалов [184].

В настоящее время большой интерес вызывают антимикробные текстильные материалы, изготовленные на основе наноразмерных металлов, таких как серебро и медь. Известно, что ионы серебра обладают бактерицидными, противовирусными, противогрибковыми и антисептическими свойствами. В присутствии наноразмерных частиц серебра устанавливается химическое равновесие между атомной и ионной формами, благодаря чему концентрация в растворе может поддерживаться постоянной. Различные методы позволяют иммобилизовать стабилизированные наночастицы серебра на волокнах. Кроме того, водная дисперсия частиц серебра может содержать пленкообразующие соединения, такие как поливиниловый спирт и поливинилацетат. Техническим результатом изобретения является повышение экономической

эффективности получения антимикробных серебросодержащих целлюлозных материалов и обеспечение их высокой биологической активности в процессе длительной эксплуатации после влажно-тепловой обработки [185].

Многие исследователи считают прочность, водостойкость, теплостойкость, устойчивость к термоокислительной деструкции и неразрушимость важнейшими показателями качества при разработке защитной спецодежды [186-189]. Поэтому предложены композиционные методы обработки МТМК, сочетающие введение различных наполнителей в виде микродобавок и низкомолекулярных реагентов, являющихся носителями новых свойств, с целью формирования новых структур, улучшающих эти свойства.

Особое место в развитии отрасли занимают инновации, и создание современных материалов с бактерицидными покрытиями основано на восстановлении ионов  $Ag^+$  [190], осуществляемом путем введения восстановителя в раствор нитрата серебра, содержащий стабилизатор. Предложен также новый метод формирования наночастиц серебра, основанный на синтезе солей серебра, обладающих антибактериальными и противогрибковыми свойствами [191]. Предложенный метод считается менее трудоемким и не требует использования сложного оборудования. Кроме того, обеспечивает высокий уровень защитных свойств МТКМС при обработке их раствором препарата с содержанием наночастиц серебра, сохраняет необходимый уровень антибактериальной (противогрибковой) активности в процессе использования средства, включая многократные стирки (20 и более).

Таким образом, анализ имеющихся разработок по управлению микроструктурой МТМ и улучшению эксплуатационных и защитных свойств изделий специального назначения показал, что для реализации этих задач существует множество других экологических методов, в частности, основанных на применении технологии наноструктурирования волокон с использованием методов электрофизической модификации.

*МКМС.* Многообразие показателей качества кожи для спецодежды определяется ее сложной многослойной структурой, в результате управления ее микроструктурой для улучшения комплекса свойств [192-196].

Авторы работы [192] разработали технологию покрывного крашения спилка путем модификации полимера ацетилацетонатами металлов, что позволило получить защитный материал от воздействия нефтепродуктов и морской воды.

Технологии управления микроструктурой многослойных отделочных покрытий на дубленых спилках, представлены в работе [193], где предлагается нанесение на их ворсовую поверхность отделочных составов на основе экологически безопасных, модифицированных, акриловых пленкообразователей отечественного производства. В непигментированную грунтовку добавлен латекс ВАК-100П, в лакокрасочную композицию - латекс ВАК-200М, в фиксирующую композицию - латекс ВАК-201, что обеспечивает получение спилка с улучшенными потребительскими свойствами, в том числе пластическими свойствами на основе полиакриловых покрытий.

Авторы работы [194] предложили ПУ эмульсию на водной основе для отделки спилковой кожи, содержащую полиуретан и воду. В качестве ПУ использован мономерный изоцианат, выбранный из группы, состоящей из гексаметилендиизоцианата, изофорондиизоцианата, метилендициклогексилдиизоцианата и полиэфирдиола со средней молекулярной массой 1500-3200 г/моль. Изоцианаты образуют полимеры и продукты взаимодействия с гликолевыми мономерами в количестве 3-15% по массе относительно полиэфирдиола. Концентрация полиуретана в эмульсии составляет 25-50 масс. Разработка водных полиуретановых эмульсий для отделки спилковой кожи улучшает качество и позволяет получить улучшенные свойства, а также достичь высокой производительности.

В работе [195] предложен способ наноструктурирования велюра из КРС с использованием катионных активных добавок на основе продуктов



конденсации аминов - 9,0-10,0 мас.%, жирных кислот - 18,0-20,0 мас.% и остальное вода, для получения эластичной кожи с высокими эксплуатационными характеристиками. Представлен способ отделки велюра, включающий сушку и растяжение, отличающийся тем, что нанесится пропитывающая грунтовка следующего состава: полиуретановая дисперсия катионного полиуретана.

Авторы работы [196] разработали способ отделки кожевенного спилка для улучшения качества спецодежды, где перед шлифованием – обеспыливанием наносили смесь 18-20% дисперсий, содержащих по 45-50% дисперсии сополимера хлоропрена, дихлорбутадиена и метакриловой кислоты, а также дисперсию сополимера метилакрилата, бутилакрилата и метакрилатовой кислоты, а в качестве пленкообразователей использовали 36-40% смесь дисперсии сополимера хлоропрена, дихлорбутадиена и метакриловой кислоты.

Проведенный анализ результатов экспериментов ТОО «Turan-Skin» показал значительное улучшение физико-механических свойств кожи КРС хромового дубления после отделки травяными экстрактами. В частности, экстракт коры дуба позволил достичь повышение прочности на разрыв на 29,2%, удлинение при разрыве на 45,6%, а также уменьшить среднюю раздирающую нагрузку на 50,4 % [197].

Таким образом, МТКМС всегда востребованы и поиск инновационных способов их обработки может привести к появлению специальной одежды с регулируемым комплексом защитных и эксплуатационных характеристик в соответствии с новыми требованиями потребителей. В результате МТКМС должны быть одновременно биостойкими, а также устойчивыми к образованию плесени, пятен и легко стираться.

Известные методы контроля микроструктуры МТКМС трудоемки, требуют специального оборудования и дополнительных производственных площадей. Традиционные методы не могут комплексно улучшить физико-

механические, эксплуатационные, гигиенические, огнезащитные и антимикробные свойства натуральных МТКМС. Кроме того, в некоторых случаях они могут быть токсичными и экологически небезопасными. Их реализация сопровождается целым рядом проблем, связанных с дезинтеграцией микроструктуры природных материалов в легкой промышленности.

Таким образом, представленный метод имеет много недостатков и не нашел широкого применения, поскольку микроструктурой материалов необходимо управлять традиционными методами модификации с помощью нефтехимических, физических и механических воздействий. Одним из важных направлений производства высококачественных МТКМС является внедрение современного производственного оборудования и современных технологий обработки материалов в трудоемкие технологические процессы.

### **1.5.2 Электрофизические методы управления микроструктурой текстильных и кожевенных материалов для повышения качества специальной одежды**

Качество материалов для спецодежды должно повышаться за счет разработки новых методов контроля микроструктуры МТКМС на основе электрофизического наноструктурирования их поверхностей. Структура материалов легкой промышленности со специфическими качествами поверхности это структура с направленным воздействием на физико-механические, гигиенические, огнестойкие и антимикробные свойства и т.д.

Внедрение наукоемких цифровых технологий и нанотехнологий в легкую промышленность развитых странах Европы, Азии и США, замещающих «умный» текстиль, способствуют повышению качества продукции и конкурентоспособности текстильных компаний [198, 199].

В этом отношении электрофизические методы наноструктурирования МТМС особенно ценны для улучшения качества материалов легкой промышленности [194] путем их обработки потоками плазмы [195] или

химической, механической или термической обработки [196, 197], поскольку они экономически выгодны и эффективны.

Электрофизические методы наноструктурирования МТКМС приводят к усилению их структурных эффектов за счет использования вакуума, электромагнитных волн, термического модифицирования, радиооблучения и плазменных методов модификации [204-207].

*Термомодифицирование.* Термомодифицирование МТКМС приводит к усилению их структурных эффектов за счет использования электромагнитных волн и термического модифицирования. Недостатками термообработки образцов МТМ являются снижение прочности и химическая деструкция, а также снижение разрывной нагрузки [208]. Под влиянием температуры прочность и модуль упругости МТМС необратимо снижаются [209].

*Модификация вакуумированием.* Способ вакуумирования применяется для повышения интенсификации пропитки МТМС, который создается за счет центробежных сил и акустического давления на свободной поверхности связующей пропитки. Неоспоримым преимуществом этого метода является более полное заполнение пор связующим, так как воздух в данных условиях вытесняется из пор и полимерное связующее может полностью заполнить их [171]. Недостатками этого метода является сложность воспроизведения процесса, поскольку требуется специальное оборудование и делает невозможным применение данной технологии в традиционном отделочном производстве текстильного предприятия.

*СВЧ-излучения.* В работе [210] представлены результаты экспериментального исследования процесса модификации структуры льняных волокнистых материалов путем пропитки волокнистого каркаса полимерными композициями под воздействием СВЧ-излучения. Установлено, что под воздействием электромагнитных волн микроволнового диапазона, полимерная композиция в структуре волокна распределяется более равномерно, способствуя формированию однородного состава материала. Воздействие микроволн оказывает положительный комбинированный эффект на качество

получаемого материала и изменение его физико-механических свойств, увеличивая сопротивление истиранию на 78%,  $P_n$  и  $P_y$  на 14% и жесткость на 78%.

*Лазерная модификация.* Наноструктурирование с помощью лазерного облучения с 10%-ной концентрацией раствора ингибитора горения,  $W = 5,3$  Вт/см<sup>2</sup> и временем облучения 2-10 с улучшило защитные свойства МТКМС на 54-68% и увеличило относительное значение  $R_n$  на 8-11%, по сравнению с традиционными методами модификации. Установлено, что нанесенные водоотталкивающие пропитки покрывают и диспергируются на волокнах полотна, что подтверждается электронным микроскопом Olimpus VX-61. Лазерное облучение является очень эффективным и экологически безопасным процессом структурирования шерстяных волокон, которое также может увеличить адсорбционную способность МТКМС [211].

В категорию практических задач входят сложные двойные и тройные воздействия, которые одновременно придают комплекс физико-механических и защитных характеристик за счет обработки веществами с низкой поверхностной энергией (парафины, фторированные силаны, силоксаны и фторированные углеводороды) [212-214] с использованием слабополярной органики или сверхкритического диоксида углерода (СК-СО<sub>2</sub>) [214].

*УФ-облучение* позволяет равномерно распределять пропиточный состав в объеме ткани под воздействием температуры, а также проводить сшивание ПА. Исследования структурных и физических свойств показали, что удельный объем ПА увеличивается на 25 % по сравнению с контрольными образцами [215]. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что облучение натуральных волокон рентгеновскими и ИК лучами увеличивает физико-механические свойства, снижает их усадку при длительном облучении УФ светом. Тем самым сокращается технический процесс отделки МТМ и улучшается качество продукции [216,217].

УФ-облучение улучшает химическую стойкость МТМ, механические свойства и термическую усадку [218,219]. Кроме того, радиационное

наноструктурирование увеличивает когезию ПЭ и ПА, а также повышает прочность полиолефинов [220-224].

*Ультразвуковая (УЗ) модификация.* Применение ультразвука при производстве МТМ обеспечивает многочисленные положительные эффекты. Первое направление применения – это использование ультразвука при синтезе и осаждении наночастиц на поверхность материалов. Второе – это ускорение нефтехимических реакций и процессов тепломассопереноса, которые улучшают физико-механические свойства, контролируют микроструктуру материалов и ускоряют технический процесс пропитки растворов [225-229].

В последние годы ультразвук под воздействием источников энергии позволили реализовать теоретические и экспериментальные исследования в области ультразвуковой кавитации, происходящие под воздействием УЗ в жидкой фазе. Совершенствование процесса карбонизационной очистки волокна состоит в управлении сорбцией серной кислоты – увеличении ее селективности и повышении равномерности обработки шерсти карбонизационным раствором. В настоящем исследовании эта проблема решена с помощью ультразвукового метода модификации шерсти [225].

Воздействие низкочастотного ультразвука на целлюлозу или целлюлозосодержащие МТМ для модификации структуры поверхности волокнообразующими биополимерами используется в отделочном производстве для повышения пропитки и окрашивания волокон [226].

Одним из наиболее перспективных направлений исследований в этой области является ультразвуковая обработка натуральных волокон в процессе карбонизации и их предварительная сушка. Анализируя параметры облучения: частота 20-22 кГц, мощность 1,0-2,5 кВт и время облучения 10-20 мин, авторы работы [227] установили, что сокращение времени сушки, увеличение энергоемкости процесса, а также снижение концентрации серной кислоты в карбонизационном растворе до трех раз и концентрации щелочи на стадии нейтрализации до четырех раз, что приводит к увеличению коэффициента цветового различия с 1,5 до 2,0 единиц. На основании лабораторных и

промышленных исследований установлены равномерное окрашивание и пропитка МТМС, а также увеличение прочности с 8 до 8,6 сН/текс.

Экспериментальные исследования ультразвуковой обработки хлопковых и полиэфирных волокон показали, что капиллярное действие увеличилось на 25% в хлопковых волокнах за счет снижения содержания пектина и воскоподобных веществ на 37%, а также содержание альдегидных и карбоксильных групп [226].

Проведены исследования возможности воздействия ультразвуковой (УЗ) обработки на свойства волокнистых полипропилен-полистирольных (ПП-ППС) материалов на основе применения промышленной технологии отбеливания хлопчатобумажных тканей, так как использование данного метода обработки повлияло на их гидрофильные свойства [231].

Шлам, масло и несвязанные частицы красителя могут быть уменьшены за счет кавитации, инициируемой УЗ колебаниями с частотой 16-20 кГц [232]. В ходе исследований определены такие показатели, как очищающая способность МТМ за счет отрыва жировых загрязнений от поверхности волокон, что приводит к усиленному проникновению минерального раствора в поры [233].

Эксперименты по котонизации и очистке целлюлозных волокон показали, что можно снизить также энергопотребление, расход воды и продолжительность технологических процессов отделки без снижения прочности волокон за счет соответствующего сонирования с ферментами и эмульгаторами [234, 235].

УЗ обработка повышает эффективность гидрофобной пропитки натуральных и синтетических волокон до 7% по прочности, в 1,5-2 раза снижает расход пропиточного препарата, а также в 10-11 раз уменьшает энергию сушки последующего материала [236]. Дифференциальная сканирующая калориметрия установила, что УЗ обработка природных МТМ также приводит к увеличению водопоглощения, не влияя на кристалличность волокон [233,352].

Магнитная, вибрационная и ультрафиолетовая обработка нефтехимических волокон пропитывающими связующими веществами привела к повышению прочности и абсорбционной способности пряжи [237]. Предварительные эксперименты показали, что воздействие высокочастотных электромагнитных полей приводит к конформационным изменениям в структуре полимерных волокон, что улучшает их физико-механические свойства [238-243].

Промышленные эксперименты по ультразвуковой обработке при очистке волокон привели к снижению энергозатрат на 38%, нефтехимических реагентов на 29%, воды на 75%, что способствовало экономии средств в технологии производства ТМСТМС [244- 246].

*Электрохимическая модификация воды* - метод позволяет получить раствор с требуемыми окислительно-восстановительными и кислотно-основными свойствами, интенсифицировать процесс обработки перерабатываемого сырья кожевенного материала, снизить экологическое воздействие производства на окружающую среду за счет изменения химического состава, кислотности и щелочности. В результате электрохимической активации из исходного маломинерального раствора могут быть получены многофункциональные католитические растворы, обладающие дезинфицирующими, стерилизующими и моющими свойствами [247].

*Лазерная модификация.* Анализ литературы по модификации шерстяных материалов антипиренами с помощью лазерного облучения материала показал положительный эффект на физико-механические свойства, при увеличении разрывной нагрузки на 16 % [248, 249]. Для материалов, содержащих синтетические волокна, прочность и устойчивость к истиранию увеличились на 18 % [248].

Лазерное облучение в течение 10 с при  $W = 5,3 \text{ Вт/см}^2$  вымывает до 98% растительных загрязнений с поверхности натуральных волокон, увеличивает выход пряжи из шерстяных материалов и повышает их прочность

на 22% [250, 251]. К сожалению, воздействие интенсивного лазерного излучения на материалы с практической точки зрения модификации поверхности и обработки материалов имеет ряд недостатков, таких как отсутствие возможности селективной и объемной модификации МТМ-структур, высокая энергоемкость оборудования и фактор термической деструкции.

*Плазменный метод модификации.* Методы плазменной модификации являются экономичной и экологически безопасной альтернативой традиционным методам обработки МТМ [252-254]. Плазменная обработка включает в себя методы, изменяющие свойства обрабатываемого материала под воздействием тока и его разряда, а также потока плазмообразующего газа. Этот вид плазменной обработки является одной из наиболее важных технологий и позволяет осуществлять объемную обработку. Альтернативный метод наноструктурирования МТМ заключается в изменении структуры волокнистой составляющей материала, поверхности волокон и эксплуатационных свойств [255,256] для получения материалов с улучшенными физико-механическими и адгезионными свойствами [257,258]. Для решения практической проблемы материала используется плазменная обработка, которая осуществляется потоком ННТП пониженного давления.

*Кавитационный метод модификации* является одним из перспективных методов решения вышеперечисленных проблем. Данный метод «кавитации» относится к процессу обезжиривания МТМ, который позволяет под действием растягивающих напряжений сократить технологический цикл очистки волокон. Оно недостаточно изучено из-за большого количества параметров, влияющих на его воздействие. Метод кавитационной модификации основан на усилении процессов, вызывающих химические и физические изменения в поверхностном слое волокон материала, с целью сокращения времени последующей отделки ткани [259,260]. Активация процесса обработки методом кавитации под воздействием активного гидродинамического поля не привела к объемному



изменению капиллярно-пористого объема материала, но наблюдалось структурное изменение в виде разрушения на поверхности обработанного материала [260].

*Модификация тлеющим разрядом.* Комплексное улучшение технологических, эксплуатационных, гигиенических и защитных свойств материалов легкой промышленности, используемых при изготовлении спецодежды, в зависимости от назначения и условий эксплуатации изделий из них, возможно путем наноструктурирования поверхностей МТМ и их свойств тлеющим разрядом [204, 261]. При плазменной обработке тлеющим разрядом при давлениях порядка 1 мм рт. ст. достигается максимальный электронный и минимальный тепловой эффекты. При увеличении давления наблюдаются смешанные электронные и тепловые эффекты [174-177].

Плазмохимическое травление и графт-сополимеризация улучшают гигроскопичность [262, 263] и капиллярное действие [264] натуральных материалов, гидрофильность [265] и смачиваемость [266] синтетических волокон по сравнению с традиционными методами модификации, что обусловлено изменением структуры и структурной перестройкой поверхностных слоев МТМ.

Однако плазменная обработка привела к почти двукратному снижению набухания волокон МТМ. Это означает, что плазмохимическая обработка натуральных волокон, в том числе хлопка и льна, не ухудшает их адсорбционные свойства, а увеличивает количество красителя, закрепленного в волокне [264]. При этом использование водостойких пропитывающих агентов снижает их смачиваемость водой [267-273].

В ЗАО «НПК ЦНИИШерсти» проведена плазменная обработка шерстяного сырья тлеющим разрядом, которая повысила сцепление и трение волокон между собой, увеличила прядильную способность, нерастяжимость и показатель усадки на 3-5 % (по сравнению с контрольными образцами) [272, 275]. НТП в тлеющем разряде улучшили физико-механические свойства (прочность, удлинение, смачиваемость) волокон и химическую

адсорбционную активность, а также способствовали окрашиванию волокон, повышению износостойкости на 25-30% и снижению жесткости в процессе наноструктурирования материала [276].

Установлено, что при воздействии низкотемпературной плазмы (НТП) в тлеющем разряде с высокой химической активностью кислорода [277-279] происходит разрушение липидов и белков в поверхностной пленке (экзокутикуле), что приводит к снижению гидрофильности, образованию макропор и трещин и изменению поверхностных свойств образца.

Методы термогравиметрического и термического анализа показали, что воздействие плазмы тлеющего разряда на шерстяные волокна улучшает их физико-химические свойства, создает наноструктуры на уровне глубины волокна [276] и увеличивает капиллярное действие, смачиваемость водой и водными растворами [280, 281].

Исследования взаимодействия НТП с шерстяными текстильными материалами и создание на их основе технологических процессов плазмохимической модификации на базе текстильного предприятия ОАО «Павловопосадские платки», позволяет управлять смачиваемостью используемых материалов в соответствии с назначением и условиями эксплуатации изделий, изготовленных из них. При этом обеспечивается контроль показателей свойств, снижение расхода нефтехимических реагентов и энергозатрат, улучшение экологической обстановки в производстве и исключение утилизации токсичных стоков [283].

Таким образом, на основании исследований, проведенных с помощью газоразрядной плазмы, установлено, что объемных изменений в структуре МТМ не происходит, процесс сшивания полимерных молекул распространяется на приповерхностные слои материала, наблюдается изменение механических свойств МТМС, а также интенсивная очистка и травление поверхности.

*Модификация барьерным разрядом.* Исследователи заинтересованы в использовании барьерных разрядов для стимулирования нефтехимических

реакций на поверхности МТМС благодаря возможности получения сверхравновесных концентраций активных частиц (возбужденных молекул, атомов, радикалов и ионов) в объеме плазмы поверхность волокон становится более однородной, гладкой и эластичной, ткань не мнется.

Результаты исследований шерстяных материалов в барьерных разрядах с оптимальным временем воздействия 30 с [284-286] показали увеличение смачиваемости образцов, сокращение времени окрашивания и повышение устойчивости к атмосферным и биологическим воздействиям [287-289]. Как показали микроскопические исследования, при дальнейшем увеличении времени воздействия происходит разрушение поверхности МТМ [286]. Недостатком этого типа разряда является его низкая интенсивность и невозможность реализовать эффект наноструктурирования по всему объему материала [286, 290].

*Магнетронное распыление.* Магнетронное распыление широко используется для нанесения покрытий на архитектурное стекло (низкоэмиссионные покрытия), интегральные схемы (металлические пленки), индикаторные панели (прозрачные проводящие пленки) или износостойкие покрытия (например, TiN) в условиях промышленного производства [291].

Наиболее актуальны дальнейшие исследования, особенно в области нанесения металлов методом магнетронного распыления на поверхности МТКМС, поскольку структурирование происходит в катодной области под действием ионной бомбардировки [292, 293].

Перспективной областью применения магнетронного распыления являются нанотехнологии, например, технология получения наноструктурированных тонкопленочных материалов с защитными слоями со специальными свойствами (проводящими, изолирующими, бактерицидными, отражающими) [294-298]. В то же время магнетронное распыление характеризуется неравномерным распределением удельного сопротивления на подложке из-за попадания на выращенную пленку высокоэнергетических

отрицательных ионов и атомов кислорода, что делает невозможной массовую обработку МТМС.

*Модификация коронным разрядом.* Обработка коронным разрядом широко используется при производстве многослойных пленок для упаковки и печати. Однако конкретные рекомендации по обеспечению требуемого уровня адгезионного взаимодействия с МТМС еще не разработаны или являются предметом «ноу-хау» компаний, производящих соответствующее оборудование [274]. Однако даже при соблюдении рекомендаций часто возникают ситуации, приводящие к нарушению адгезионной прочности. Поэтому актуальной задачей является выяснение взаимосвязи между техническими параметрами и условиями окружающей среды, а также энергетическими свойствами поверхности пленки, определяющими формирование адгезионных взаимодействий.

Полученные в ходе исследования данные о зависимости поверхностной энергии от частоты генератора 45 Гц, температуры воздействия до 100 °С, напряжения на электродах 17,5 кВ и времени воздействия менее 2 с имеют важное практическое значение для обработки поверхности полиэтилена и шерсти при атмосферном давлении, небольших количествах хлорного газа 14:1 и паров воды до 20 мм рт. ст. Практическое значение этого процесса важно для использования его для обработки [299, 300].

Увеличение силы тока и концентрации воды оказывает существенное влияние на эффективность процесса отделки материала [300]. Увеличение количества электродов приводит к повышению эффективности процесса удаления кутикулы, снижению содержания серы и увеличению содержания кислорода, что способствует, во-первых, снижению жесткости шерстяных волокон и, во-вторых, повышению их сорбционных свойств [301-303]. Воздействие коронной плазмы приводит к образованию трещин в поверхностном слое волокон, что снижает их прочностные характеристики [304]. Фотоэлектронная спектроскопия и рентгеновская сканирующая

электронная микроскопия подтвердили наличие кислорода и серы на поверхности волокон [303].

*Наноструктурирование высокочастотным (ВЧ) разрядом.* характеризуется следующими параметрами: температурой электронов в разряде 1-3 эВ, температурой атомов и ионов 0,25 - до 0,35 эВ, давлением в диапазоне 13,3 - 133 Па, что позволяет эффективно обрабатывать внутренние и внешние поверхности волокон, нити, кожу с капиллярно-пористыми и волокнистыми структурами [305-309].

В последние годы решена проблема комплексного изучения ВЧ-разрядов пониженного давления в процессе модификации капиллярно-пористых и волокнистых материалов, а целенаправленное изменение структуры плазмы, поверхностных МТКМС и технических параметров позволило значительно повысить физические и эксплуатационные свойства, улучшить смачиваемость, адгезию и окраску, придать изделиям из этих материалов огнестойкие и антистатические свойства [310].

Проведенные экспериментальные исследования позволили установить, что основными влияющими факторами, способными модифицировать поверхность тела, являются низкоэнергетичная ионная бомбардировка, влияние энергии рекомбинации ионов и термическое воздействие на внешнюю геометрическую поверхность образца, что позволит изменить микрорельеф поверхности МТКМС, повысить его прочность [311]; смачиваемость различными водными растворами ВО и МВО пропитками для придания гидрофобности [312]; снизить удельное поверхностное электрическое сопротивление [313], усадку, решить экологические проблемы [314-317], а также облегчить процесс крашения [318].

Эффект воздействия плазменного потока высокочастотного емкостного разряда (ВЧЕ) пониженного давления в значительной степени зависит от типа волокна и параметров плазменного воздействия (давления в вакуумной

камере, скорости потока газа, вида плазмообразующего газа и других характеристик плазмы) [317-321].

Преимущество ВЧ-разрядов заключается в том, что при объемной модификации МТМ обрабатываются как внешние, так и внутренние поверхности материалов. Режим плазменного наноструктурирования изменяет пористость материалов, что в свою очередь приводит к изменению гидрофильных и гидрофобных свойств МТКМС [322-329]. Наиболее актуальным является применение потока плазмы ВЧ разрядов пониженного давления для одновременного улучшения нескольких свойств, а именно эксплуатационных и защитных свойств, то есть обеспечивая защиты от агрессивных сред и обычных промышленных загрязнителей [330-332].

Новым научным направлением является применение ННТП при пониженном давлении на капиллярно-пористую структуру кож из шкур рыб хромового и растительного дубления, которая приводит к объемной модификации внутренней структуры высокомолекулярного пористого материала, а также повышению их физико-механических и гигиенических свойств [333].

Возможность улучшения прочностных свойств капиллярно-пористых материалов животного происхождения под воздействием ННТП установлена в исследованиях кож из шкур лосося в качестве альтернативы классическим видам кожевенного сырья. По своим физико-механическим свойствам она не уступает таким видам шкур, как овечья, а по эстетическим свойствам даже превосходит [334].

*Плазменное модифицирование раствором МТМ* - это процесс плазменной обработки с использованием разряда атмосферного давления с жидким электролитом в качестве катода, при котором поток активных частиц плазмы воздействует на поверхность обрабатываемого материала [335], достигается максимальный эффект объемной модификации капиллярно-пористых натуральных волокон, способствует улучшению физических свойств [214,215] и снижению полимеризации [336] материалов.

Таким образом, анализ представленных плазменных разрядов является весьма узкоспециализированной темой исследования, поскольку показывает влияние различных МТКМС на улучшение свойств. Следует отметить, что выбранный поток ННТП пониженного давления направленно изменяет микроструктуру МТКМС, зачастую улучшая качественные показатели физико-механических, гигиенических и эксплуатационных характеристик [337]. В большинстве случаев плазменные разряды эффективны на глубине 1-100 нм и, в отличие от традиционных методов обработки, обеспечивают необходимый комплекс свойств упрочненного слоя материала. Однако поддерживать плазменные разряды во внутреннем объеме пор и модифицировать более глубокие слои МТМК с помощью большинства из перечисленных типов разрядов не представляется возможным [338-342].

Согласно результатам исследований [343-355], контролировать показатели качества МТКМС воздействием ННТП разрядом пониженного давления возможно, но необходимы единовременные инвестиции для расширения номенклатуры упрочняемых слоев, требуемых свойств и материалов, подвергаемых наноструктурированию и наномодифицированию материалов, что является актуальной проблемой исследования.

### **Выводы по главе**

Текстильные и кожевенные материалы широко используются в производстве спецодежды. Однако, наряду с многочисленными преимуществами, эти материалы не в полной мере отвечают требованиям потребителей. Потребительский спрос постоянно растет. Этот спрос является стимулом для производителей текстиля. Как показывает анализ научной и патентной литературы, интерес к разработке многофункциональных тканей и кож в последнее время стремительно растет во всем мире. В последнее

десятилетие эти разработки стали приоритетными во всем мире. Исходя из этого, производство конкурентоспособных МТКМС является одной из важнейших задач для компаний текстильной и легкой промышленности.

1. Проведен анализ текущего состояния и уровня качества рынка спецодежды из материалов текстильной и легкой промышленности. Показано, что на сегодняшний день российская текстильная промышленность зависит от импортного сырья и цены на расходные материалы выросли на 20-30%, что является важным показателем крупного промышленного сектора экономики.

2. Представлено обоснование требований к спецодежде из натуральных материалов легкой промышленности, которое включает обеспечение комфортных условий и безопасности труда рабочих в металлургической, строительной, авиационной и оборонной промышленности, повышение гигиенических, эксплуатационных, водоотталкивающих и огнезащитных свойств тканей и кожаных изделий.

3. Установлено, что в последние десятилетия большое внимание уделяется вопросу повышения показателей качества материалов легкой промышленности для специальной одежды, которые изготовлены в соответствии с нормативно-технической документацией и при этом удовлетворяет потребности заказчиков.

4. Выявлены методы оценки показателей качества материалов легкой промышленности и изделий из них, где распространенными методами являются органолептическое тестирование, используемое для выявления ПК по результатам анализа восприятия продукта на глаз, экспертная оценка зрением, а также на основе имеющегося опыта.



5. Проанализированы и систематизированы основные способы улучшения качества МТКМС, которые основаны на использовании традиционных и электрофизических технологий управления поверхностной или объемной микроструктурой материалов. Предложены методы повышения показателей качества многофункциональных материалов легкой промышленности для спецодежды.

На сегодняшний день также стоит задача продления срока службы спецодежды и обеспечения долговременной эффективности МТКМС с точки зрения надежности, устойчивости к агрессивным средам и работоспособности. Интересным вариантом решения этих проблем является использование нанотехнологий для достижения ряда физико-механических и защитных свойств с помощью потока ННТП пониженного давления, который рассмотрен в разделе 1.5. Кроме того, проведен необходимый анализ, систематизация и научное обоснование подходов повышения уровня качества материалов текстильной и легкой промышленности для создания МТКМС на основе комплексной технологии ННТП наноструктурирования потоком пониженного давления и наномодифицирования КРНС.

## **ГЛАВА II ВЫБОР ОБЪЕКТОВ, МЕТОДОВ ОЦЕНКИ УРОВНЯ КАЧЕСТВА МАТЕРИАЛОВ И ОДЕЖДЫ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Рассмотрены текстильные и кожевенный материалы для спецодежды, которые применяли в качестве объектов исследования. Описаны плазменные установки (ПЛУ) и обобщенные параметры наноструктурирования ТМС и КМС, а также их наномодифицирования КРНС. Описаны методики исследования показателей качества надежности, эксплуатационных и защитных свойств МТМС и МКМС и их структурные изменения [6, 332, 349].

### **2.1 Выбор и описание объектов исследования**

В работе использовали следующие объекты исследования: ТМС (Полульняная парусина, сукно шинельное) и КМС (спилок), которые применялись для создания спецодежды строительных, нефтеперерабатывающих и металлургических производств, представленные в таблице 2.1.

Выбранные объекты исследования соответствуют техническим требованиям, установленным в соответствии с ГОСТ 11209-2014 [356], которые обладают необходимыми защитными свойствами. Ткани «Сукно шинельное» содержат как огнестойкую особопрочную (ООП), так и маслородоотталкивающую (МВО) пропитки, а полульняная парусина светопрочную комбинированную пропитку повышенной водоупорности и огнестойкости (СКППВО), которые соответствуют всем требованиям, установленными стандартами для обеспечения максимальной защиты рабочих от различных опасностей (термических, нефтехимических, механических и электрических).

Выбор текстильных и кожевенных материалов для спецодежды строительных, нефтеперерабатывающих и металлургических производств является важным шагом для обеспечения безопасности и защиты рабочих на

производстве. При этом необходимо учитывать все требования и стандарты, установленные для конкретной производственной отрасли, чтобы обеспечить максимальную защиту и предотвратить возможные производственные риски и травмы.

Основное назначение спецодежды для нефтяников - защита работников нефтедобывающих станций от нефти, нефтепродуктов и кислот, с которыми они находятся в постоянном контакте. Защитные ТМС должны быть стойкими к агрессивным средам.

Спецодежда сварщиков и металлургов требуют контакта с горячим металлом. Работая в такой среде, необходима специальная защитная одежда, которая бы надежно защищала от ожогов, возгораний и других опасностей, связанных с работой с металлом. Однако, кроме того, специальная одежда должна быть удобной и не ограничивать движения работников, обеспечивать комфорт во время работы и безопасность, достаточную вентиляцию для предотвращения перегрева.

Работники вредных условий производства должны использовать высококачественную спецодежду, чтобы защитить себя от опасностей, связанных с работой с металлом, включая высокую температуру и химические вещества. Защитная спецодежда для работников горячих цехов, трубопрокатных, литейных и других заводов должна обладать огнестойкостью. Это свойство обеспечивает защиту для сталеваров, горновых, вальцовщиков, прокатчиков и других специалистов от возможных травм и увечий, вызванных попаданием брызг расплавленного металла, искр или воспламенения одежды. Огнестойкость или стойкость к агрессивным средам достигается за счет использования защитных материалов при изготовлении спецодежды.

Текстильные и коженые материалы. Разработанные МТКМС должны выдерживать высокие температуры и не подвергаться воспламенению при контакте с огнем, защищать от агрессивных сред. При выборе спецодежды необходимо обращать внимание на состав материалов. Первый материал - это полульняная парусина. Она является плотным и жестким материалом, который хорошо пропускает воздух. Однако, при

длительном воздействии повышенной температуры существует риск возгорания изделий. Для того чтобы уменьшить этот риск, необходима дополнительная обработка огнеупорным составом. Полульняную парусину рекомендуется использовать при легких сварочных работах.

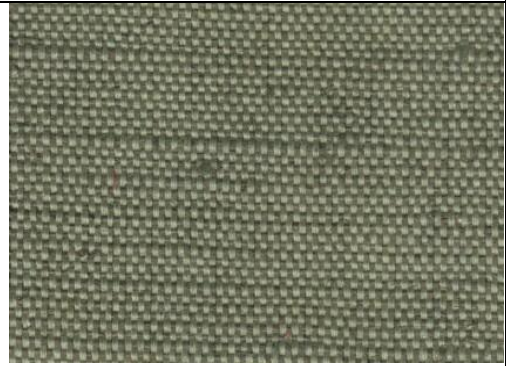

Второй материал - сукно шинельное. Оно представляет собой шерстяную ткань с использованием полиэфирного волокна. Сукно шинельное обладает низкой проницаемостью воздуха, поэтому роба из сукна не подходит для применения летом.

Третий материал - спилкок. Он является натуральной кожей КРС, полученной в результате расслоения шкур, где внешний слой удаляется. Одежда из спилка плотная, при этом обеспечивает вентиляцию. Для обеспечения условий комфорта и удобства спецодежды предусмотрены вентиляционные отверстия. Кожевенный материал хорошо защищает от окалины.

Однако, традиционные ТМС и КМС, как правило, очень дорогостоящие и имеют ограниченный срок эксплуатации в течение года. При воздействии брызг расплавленного металла, искр или возгорания, натуральные волокна и спилкок полностью разрушаются и рассыпаются. Для улучшения стойкости, гигроскопичности и надежности материалов для спецодежды предлагается использовать наноструктурированные материалы (ТМС и КМС), которые создаются в потоке ННТП при пониженном давлении. Это позволит повысить устойчивость, огнестойкость к брызгам расплавленного металла и искрам на поверхности спецодежды, что обеспечит более длительный срок ее эксплуатации. Наноструктурированные материалы для спецодежды могут быть произведены из различных сырьевых материалов, включая до 15% синтетических волокон.

В рамках нашего исследования использовали различные виды образцов ТМС и КМС производства ООО «Башкирский текстильный комбинат» (г.Туймазы), ООО «Владимирский текстиль» (г. Владимир) и ООО «Тамир» (г.Казань). Провели измерения эксплуатационных, гигиенических и защитных характеристик ТМС и КМС (контрольные образцы), которые представлены в таблицах 2.2 и 2.3.

Таблица 2.1 - Общие технические характеристики натуральных ТМС/ КМС

№ образца	Наименование тканей	Артикул	Поверхностная плотность	Состав текстильных материалов				Виды пропиток	Предназначение спецодежды
				Шерсть овечья	Полиэфир	Лен	Хлопок		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ООО «Владимирский текстиль»									
1.	Полульняная парусина	11293	450±40 г/м <sup>2</sup>	-	-	59	41	СКППВО	
2.	Полульняная парусина	11292	550±40 г/м <sup>2</sup>	-	-	50	50	СКППВО	

Продолжение таблицы 2.1


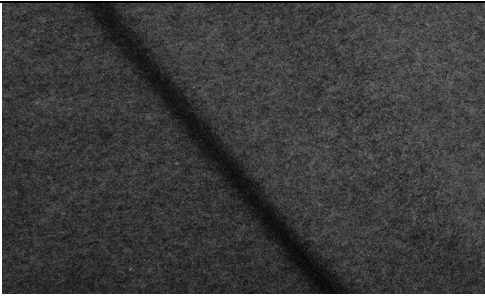

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ООО «Башкирский текстильный комбинат»									
3.	Сукно шинельное серое 2С-4ОП Цвет серый	6425	760 г/м <sup>2</sup>	87	13	-	-	Огнестойкая, особопрочная (ООП)	
4.	Сукно шинельное 2С-4ВО Цвет черный	6425	760 г/м <sup>2</sup>	87	13	-	-	масловодоот- талкивающая (МВО)	
ООО «Тамир»									
5.	Спиллок	301	1,4-1,8 мм для разных образцов	КРС	-	-	-	Полиуретан	

Таблица 2.2 - Эксплуатационные характеристики ТМС

Наименование показателей	Наименование контрольных образцов				
	Образец ГОСТ	Сукно шинельное		Полульняная парусина	
		Образец 1 2С-4ОП	Образец 2 2С-4ВО	Образец 3 арт. 11293	Образец 4 арт. 11292
Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup> , <i>не менее</i>	-	760	760	450	550
Разрывная нагрузка, Н <i>не менее:</i>	600	604	510	810	1110
- по основе	400	412	402	762	978
- по утку					
Относительное удлинение при разрыве, %, <i>не менее:</i>					
- по основе	11	26	24	15	9
- по утку	12	14	10	10	7
Стойкость к истиранию, циклы, <i>не менее</i>	600	27 000	25000	700	750
Жесткость при изгибе (Ei), Н, <i>не более</i>	0,71	0,68	0,66	0,52	0,58
Водоупорность, мм вод. ст., <i>не менее</i>	250,0	21,3	21,4	20,5	21,1
Гигроскопичность, %, <i>не менее</i>	5,0	5,66	5,54	5,73	5,9
Стойкость к воздействию агрессивных сред <i>не менее:</i>					
- щелочь, ч.	-	4,0	4,0	4,0	4,0
- кислота, ч.	-	1,0	1,0	1,0	1,0

Таблица 2.3 - Эксплуатационные характеристики КМС

Наименование показателей	Наименование контрольного образца	
	Образец ГОСТ 1838-91	КМС из спилка
		Образец 5
1	2	3
Предел прочности при растяжении 10МПа, МПа, <i>не менее</i>	1,45	1,7

Продолжение таблицы 2.3

1	2	3
Удлинение при напряжении 10 МПа, %	30	22,5
Стойкость к истиранию, циклы, не менее	6000	6150
Краевой угол смачивания, град. не менее	90	96
Гигроскопичность, не менее %	10	11,9
Массовая доля влаги, не менее %	11	13,0
Влагоотдача, , не менее %	12	12,1
Устойчивость окраски к сухому трению, баллы, не менее	3	3
Устойчивость окраски к мокрому трению, баллы, не менее	3	3

Таким образом изготовленные ТМС и КМС из качественных материалов являются важным аспектом обеспечения безопасности работников в различных отраслях промышленности, таких как строительство, нефтепереработка и металлургия. Правильно выбранные материалы могут защитить работников от различных опасностей, таких как огонь, вода и агрессивные среды. Поэтому исследования в области разработки новых материалов и улучшения существующих являются важными для обеспечения безопасности работников и повышения эффективности работы в различных отраслях промышленности.

Для оценки качества образцов МТКМС проведена опытная носка 24 месяца на контрольных, наноструктурированных и наномодифицированных образцах спецодежды. Исследование проводилось с целью сравнения показателей качества МТКМС.

Предварительные результаты исследования [69,72-74] показали, что наноструктурированные и наномодифицированные образцы спецодежды имели более высокие показатели качества, чем контрольные образцы. Это свидетельствует о том, что использование наноструктурированных и наномодифицированных материалов может повысить качество специальной одежды и обеспечить более высокий уровень безопасности и комфорта рабочих. Исследование также подчеркивает важность проведения экспериментов на длительном периоде времени, чтобы оценить долговечность и качество применяемых материалов. Это поможет



производителям улучшить свои изделия спецодежды и обеспечить их безопасность и комфорт.

## **2.2 Плазменное оборудование для наноструктурирования текстильных и кожевенных материалов**

Наноструктурирование с использованием плазменной обработки является одним из направлений развития науки и технологии, которое имеет большой потенциал для создания новых материалов и модификации существующих. Плазменная обработка используется для очистки поверхности материалов, что может улучшить их свойства и качество. Оно находит широкое применение в текстильной и кожевенной промышленности для улучшения качества тканей и кожи, создания новых материалов с уникальными свойствами, а также используется в производстве электроники, медицинских изделий, пластиковых изделий в других отраслях промышленности.

*Текстильные материалы.* Для создания МТМС проведено наноструктурирование ТМС с применением ПУ «ВАТТ 4000 ПТ ПЛАЗМА», где формировался поток наночастиц ННТП пониженного давления (рис.2.1) [355], которые направлены на образцы ТМС. При помощи плазменной установки можно изменять химический состав, структуру и свойства поверхности материалов, что позволяет улучшить ее эксплуатационные, гигиенические и защитные свойства.

ПУ «ВАТТ 4000 ПТ ПЛАЗМА» функционирует в условиях вакуума и потока ННТП пониженного давления, применяется для обработки рулонных ТМС сукна шинельного и полульняной парусины при рабочей частоте генератора 13,56 МГц, мощности разряда 4,0 кВт и габаритным размером 1700x1200x2000 мм. Установка обеспечена системой охлаждения водой и воздухом, а также системой защиты от перегрузки и короткого замыкания. Температура обработки ТМС в потоке ННТП пониженного давления не превышала 60<sup>0</sup>С.

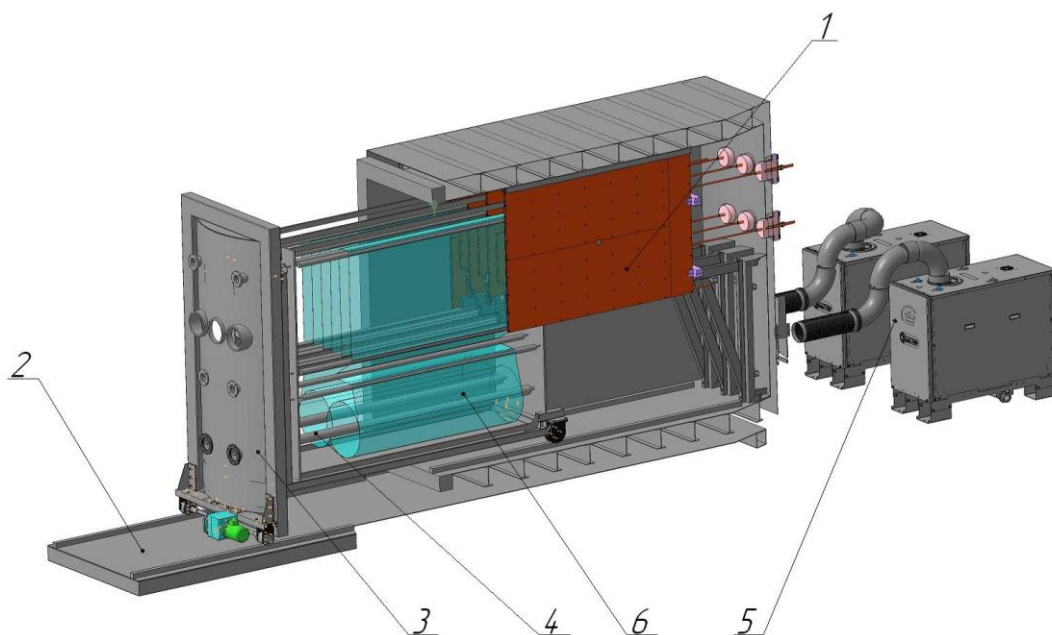


Рис. 2.1 – Плазменная установка «ВАТТ 4000 ПТ ПЛАЗМА»

1 – вакуумная камера, 2 – рамное основание,  
3 – откатная дверь, 4 – перемоточное оборудование, 5 – система  
откачки, 6 – рулон КМС.

Вакуумная камера (1), оснащена откатной дверью (3), где расположены смотровые иллюминаторы и патрубки для подключения датчиков. Оборудование для перемотки тканей (4) состоит из двух плит, между которыми установлены размоточная и намоточная оси. Система откачки вакуума (5) включает вакуумный агрегат, затворы и клапаны, регулятор расхода газа, датчик тепловой, а также систему охлаждения замкнутого типа. Такие вакуумные камеры широко используются в производстве различных изделий, включая процесс нанесения пленок и покрытий на различные поверхности. Вакуумные камеры обеспечивают чистую и контролируемую среду для процессов, которые требуют высокой точности и чувствительности. Они также позволяют уменьшить воздействие окружающей среды на процессы производства и повысить качество конечного продукта.

ПЛУ «ВАТТ 4000 ПТ ПЛАЗМА» в процессе обработки ТМС, представлена на рис. 2.2. Однако при работе с плазменными установками необходимо соблюдать все меры предосторожности и правила безопасности.



Рис. 2.2 – ПЛУ «ВАТТ 4000 ПТ ПЛАЗМА» в процессе обработки ТМС

В данном исследовании необходимо определить режим плазменной обработки ТМС с использованием различных параметров: мощность разряда ( $W_p$ ) от 2,5 до 4,5 кВт, давления в разрядной камере ( $P_k$ ) от 16 до 60 Па, расхода газа ( $G$ ) аргона или воздуха от 0,02 до 0,08 г/с и длительности обработки ( $\tau$ ) от 1 до 3 м/мин с использованием диагностической аппаратуры (вакуумметр «Мерадат ВИТ 14Т1»), где погрешность измерения составила не более 5%.

Таким образом, плазменная обработка тканей позволяет производить высококачественную обработку тканей с высокой эффективностью и точностью, что важно для производителей текстильных изделий, которые стремятся улучшить качество своей продукции и расширить ее функциональные возможности. Это происходит благодаря воздействию на ткани плазменного разряда, который изменяет их поверхность. Также плазменная обработка может использоваться для нанесения различных

покрытий на поверхность тканей, что расширяет их функциональные возможности.

*Кожевенные материал (спилок).* Прецизионная плазменная установка (ППУ) периодического действия по обработке поверхности КМС находится на производственных площадях Индустриального партнера ООО «Тамир», где разрабатывали технологию наноструктурирования кожевенных материалов с целью управления их микроструктурой для повышения прочности и устойчивости к износу. Общий вид установки можно наблюдать на рис. 2.3.



Рис. 2.3 – ППУ по обработке поверхности КМС

Комплекс оборудования ППУ обеспечивает наноструктурирование КМС за счет плазмонефтехимических превращений и синтеза при воздействии ННТП пониженного давления. Специфической частью комплекса является непрерывная подача кожи в камеру в межэлектродное пространство. Общий вид ППУ представлен на рис. 2.4.

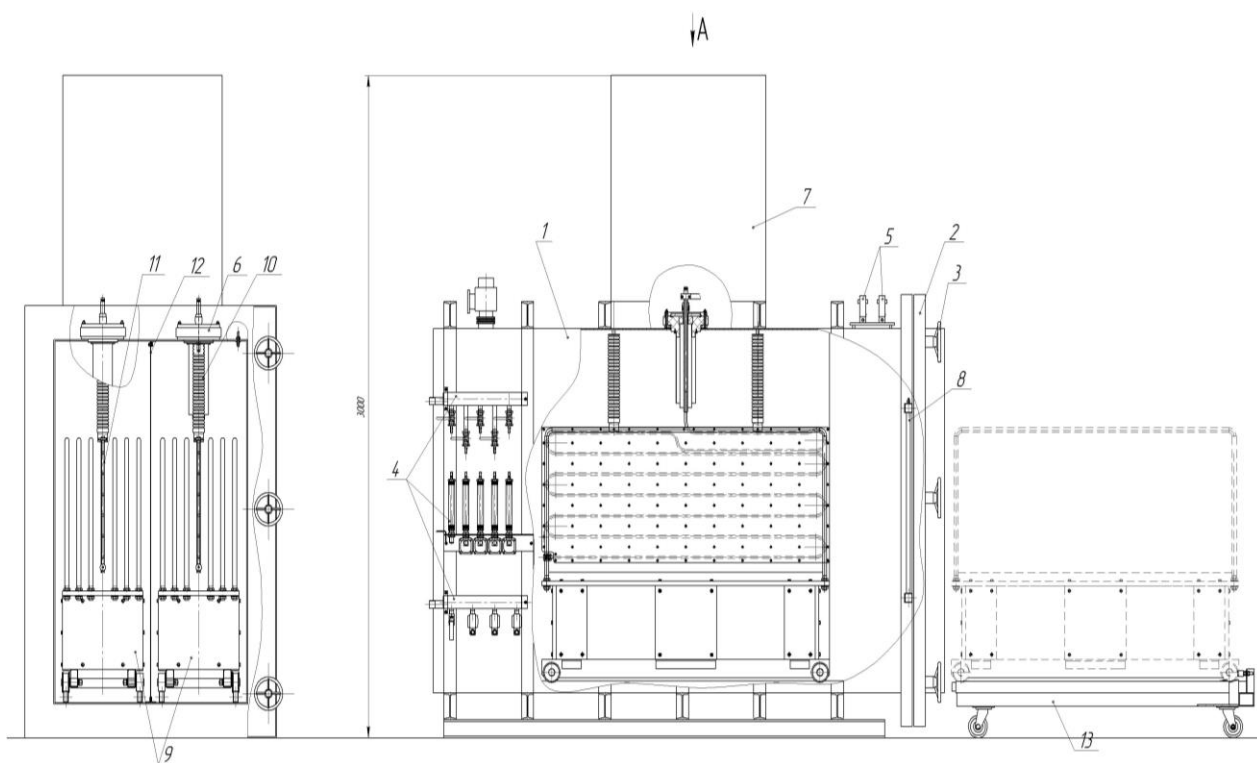


Рис. 2.4 – Общий вид ППУ по обработке КМС

1 – камера; 2 – камера вакуумная; 3 – штурвалы; 4 – коллекторы системы охлаждения; 5 – блок регуляторов расхода газа; 6 – высокочастотные вводы; 7 – блок согласования ВЧ генератора; 8 – коллектор системы напуска рабочих газов; 9 – тележки; 10 – изоляторы; 11 – электроды; 12 – экран; 13 – приемное устройство; 14 – пульт управления

Важным элементом камеры (1) для обработки изделий являются электроды (11), которые используются для создания электрического поля внутри камеры. Это поле может применяться для проведения различных процессов, таких как плазменная обработка, нанесение покрытий и другие. Изготовление корпуса из нержавеющей стали обеспечивает долговечность и стойкость к коррозии, а ребра жесткости повышают прочность. Электроды и экран из нержавеющей меди являются важными элементами внутри камеры, которые обеспечивают эффективность и безопасность процесса.

*Контрольно-измерительный блок.* Вакуумная камера является одним из основных элементов комплекса для обработки материалов. Она используется для различных процессов, например, вакуумного напыления, вакуумной сушки, вакуумной дистилляции и др. Вакуумное напыление - это процесс, при котором тонкий слой материала наносится на поверхность

другого материала путем испарения в вакууме. Вакуумная сушка - это процесс удаления влаги из материалов путем нагрева в вакууме. Вакуумная дистилляция - это процесс разделения смеси на ее компоненты путем нагрева в вакууме. Вакуумные камеры широко используются в различных отраслях, таких как электроника, медицина, авиация, космическая промышленность и др. Они позволяют производить высокоточные и качественные изделия, которые не могут быть произведены другими способами. Вакуумные камеры также используются для исследований в области физики, химии и материаловедения.

*Приборы и автоматика.* Автоматизированный блок должен обеспечить следующие измерения: вакуум в диапазоне 133 – 136 Па с погрешностью не более 5%; температуру излучения в диапазоне 30-80°С с погрешностью не более 1%; термодинамическую температуру излучения в диапазоне 20-180°С с погрешностью не более 1%; расход плазмообразующего газа в вакуумной камере – в диапазоне 0 – 1,0 г/с с погрешностью не более 3%.

*Общий пульт управления* обеспечивает возможность контроля и управления за работой всего комплекса из операторной, расположенной на расстоянии до 100 м от оборудования.

*Вакуумный откачной агрегат* предназначен для удаления газовой или паровой фазы из больших объемов через камеру. Он имеет насосы и способен выдерживать напуск атмосферного давления в вакуумную камеру, не выходя из строя. Этот агрегат имеет несколько характеристик, включая создаваемое разрежение в 10 мм.рт.ст., производительность до 90 м<sup>3</sup>/мин, диапазон откачки от 760 до 10 мм.рт.ст., откачку высоковакуумной ступени без масла, безмасляный выхлоп, диаметр трубопроводов для вакуума 10 - 100 мм.

Преимущества вакуумных откачных агрегатов включают высокую производительность, высокую скорость откачки, возможность работы с реагирующими газами, безопасность и эффективность. Они также могут быть

настроены для различных параметров вакуума в зависимости от конкретных требований процесса. Однако, при работе с вакуумными откачными агрегатами необходимо соблюдать определенные меры предосторожности, такие как правильное обращение с газами, обслуживание и проверка на протечки. Неправильное использование может привести к авариям и повреждениям оборудования, а также порче обрабатываемых материалов. В целом, вакуумные откачные агрегаты являются важным инструментом в промышленности и науке, обеспечивая эффективную откачку газов и паров из больших объемов и обеспечивая безопасность и эффективность процессов.

*Генератор высокочастотный* обеспечивает возбуждение и получение стационарного высокочастотного разряда в газе (газовой плазмы). Он работает в разрешенных диапазонах частот и не создает эфирных и сетевых высокочастотных помех.

Генератор спроектирован для специфических условий работы в составе плазмохимического реактора совместно с блоком согласования нагрузки и имеет следующие характеристики: частота генератора 13,56 МГц; мощность колебательная – не менее 63 кВт; расход воды для охлаждения до 500 дм<sup>3</sup>/час; электропитание до 10кВ, постоянный ток с пульсацией до 5%; выход ВЧ - коаксиальный 50 Ом; выходной ток источника до 100 А; электронная защита от перегрузки по току (1,1-1,5) Jн; электронная защита от перенапряжения (1,1-2,0) Ун; время срабатывания защиты – 20-200 с; установка напряжения – 14 В с током – 200 А и двумя ступенями регулирования 10В, 13В; сетевое питание 3×380 В.

*Плазмотрон* - это специализированное устройство, которое используется для проведения плазмонефтехимических превращений при воздействии потока ННТП пониженного давления. Основные параметры плазменной обработки КМС рабочая частота (f) 13,6 МГц, расход плазмообразующего газа (G) до 0,08 г/с, давление в вакуумной камере (P) 20-60 Па, максимальная температура элементов до 120°С, времени воздействия

плазмы ( $\tau$ ) до 11 минут и мощность разряда ( $W_p$ ) до 2,0кВт. Плазмообразующие смеси газов аргон + пропан-бутан (70:30).

Предложенные плазменные установки для проведения технологических процессов наноструктурирования ТМС и КМС является инновационным подходом, который может привести к созданию новых ТМС и КМС с улучшенными свойствами, позволят управлять их микроструктурой и одновременно повышать комплекс эксплуатационных, гигиенических и защитных характеристик, а также улучшить экологическую ситуацию на производствах текстильной и легкой промышленности. Полученные экспериментальные образцы наноструктурированных ТМС и КМС необходимы для дальнейших теоретических и экспериментальных исследований, которые необходимо реализовать в данной диссертации.

### **2.3 Методики исследования качества многофункциональных текстильных материалов и спецодежды**

Надежность являются ключевым параметром качества ТМС, которая определяется с помощью различных методов испытаний. Этот параметр имеет большое значение для ТМС, которые подвергаются значительным нагрузкам в процессе эксплуатации специальной одежды рабочих. Еще одним важным параметром качества являются защитные свойства. Эти свойства позволяют оценить, насколько хорошо ТМС сохраняют устойчивость к микробиологическому разрушению, к прожиганию, агрессивным средам при эксплуатации спецодежды.

Оценка качества ТМС и изделий из них является важным этапом в процессе производства и продажи продукции. Выбор соответствующих параметров качества позволит улучшить качество продукции и удовлетворить потребности конечного потребителя [357-362].



В работе проанализированы физико-механические, гигиенические и защитные свойства экспериментальных образцов ТМС, с использованием государственных стандартов определения (табл.2.4).

Таблица 2.4 – Номенклатура показателей качества ТМС

№	Наименование показателя качества	Обозначение показателя качества	Наименование характеризваемого свойства
1. Показатели надежности – механические свойства			
1.1	Разрывная нагрузка, Н	ГОСТ 29104.4-91	Прочность
1.2	Удлинение при разрыве, %	ГОСТ 29104.4-91	Удлинение
1.3	Стойкость к истиранию, циклы	ГОСТ 9913-90	Износоустойчивость
1.4	Жесткость при изгибе, $E_I$	ГОСТ 10550-93	Способность материала сопротивляться изменению формы при действии внешней изгибающей силы
2. Эксплуатационные (эргономические) показатели - гигиенические свойства			
2.1	Краевой угол смачивания (контактным способом)	Методика Wrobel A., Kryszewski M., Racowski W.	Смачивание поверхности материала химическими агрессивными средами
2.2	Водоупорность, кПа	ГОСТ Р 51553-99	Способность не пропускать воду
2.3	Гигроскопичность, %	ГОСТ 3816-81	Способность поглощать и отдавать водяные пары
3. Показатели стойкости- защитные свойства			
3.1	Стойкость к щелочной среде NaOH (40%), часы	ГОСТ 12.4.220-2002	Способность сохранять свойства после воздействия щелочной среды
3.2	Стойкость к серной кислоте H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5%), часы	ГОСТ 12.4.220-2002	Способность сохранять свойства после воздействия серной кислоты
3.3	Стойкость к микробиологическому разрушению	ГОСТ Р ИСО 20743-2012	Стойкость к микроорганизмам
3.4	Определение огнестойкости	ГОСТ 11209-2014	Огнестойкость. Способность не воспламеняться и не поддерживать горение

Методы оценки механических свойств ТМС и изделий из них имеют решающее значение для определения показателей качества.

*Разрывная нагрузка и относительное разрывное удлинение.* ГОСТ 29104.4-91 [362] с использованием специальной машины МТ 110-5 (Россия), которая позволяет определить максимальную нагрузку материала до разрыва. Относительное разрывное удлинение также является важным показателем, который характеризует способность материала растягиваться без разрыва.

Степень наноструктурирования ТМС потоком ННТП пониженного давления рассчитали  $\Delta P_n$  и  $\Delta I_o$  по формулам:

$$\Delta P_n = \frac{(P_{нК} - P_{нННТП})}{P_{нК}} \times 100\%, \quad (2.1)$$

$$\Delta I_o = \frac{(l_{oК} - l_{oННТП})}{l_{oК}} \times 100\%, \quad (2.2)$$

где  $P_{нК}$  и  $l_{oК}$  - разрывная нагрузка и относительное удлинение контрольных образцов;

$P_{нННТП}$  и  $l_{oННТП}$  - разрывная нагрузка и относительное удлинение образцов после наноструктурирования потоком ННТП пониженного давления.

*Стойкость к истиранию.* Испытание материалов на стойкость к истиранию является важным этапом в процессе разработки и эксплуатации различных ТМС и помогает определить по ГОСТу 9913-90 с использованием прибора МТ 110-5 (Россия), насколько долго материалы могут выдерживать нагрузки и износ [358].

*Жесткость при изгибе.* Жесткость материала является важным параметром при его выборе для различных инженерных приложений. Жесткость определяет способность материала сопротивляться деформации при воздействии внешних сил согласно ГОСТ 10550-93. Применяемое оборудование МТ 046 (Россия), позволяют проводить точные измерения жесткости, что является важным для обеспечения качественной работы ТМС в различных отраслях промышленности [359].

$$\Delta E_i = \frac{(S_0 - S_1) \times 100}{S_0}, \quad (2.3)$$

где  $S_0$  – значение прогиба пробы при определении жесткости, мм;  
 $S_1$  – значение прогиба пробы после распрямления, мм.

Испытания проводятся в соответствии с международными стандартами и требованиями, где результаты должны соответствовать определенным критериям, чтобы быть признанными действительными и достоверными. Погрешность среднего арифметического значения измерения образцов не превышает 0,1%.

Для гигиенических свойств ТМС используются различные методики и ГОСТы, которые представлены в таблице 2.4. Одной из таких методик является оценка проницаемости материала для водяных паров. Также гигиенические свойства текстильных материалов связаны с их способностью удерживать микробы и бактерии. Для оценки этой характеристики проводятся специальные исследования, которые позволяют определить количество микробов, которые остаются на материале после стирки или дезинфекции. Важно отметить, что гигиенические свойства текстильных материалов могут изменяться в зависимости от условий эксплуатации и ухода за ними. Поэтому при выборе специальной одежды необходимо учитывать не только ее первоначальные характеристики, но и условия ее использования и возможности по уходу за ней [363].

*Краевой угол смачивания ( $\theta$ , град.).* Изучение проницаемости ТМС является важной областью научных исследований, ведущих к разработке более эффективных и безопасных материалов для различных применений. Проведены эксперименты по оценке соответствующего показателя проницаемости капель (агрессивной среды) контактным методом по методике, представленной в работе [364].

*Водоупорность* материалов имеет большое значение во многих областях науки и промышленности. Например, водоупорные материалы

могут использоваться для создания специальных защитных покрытий в ТМС, которые защищают от дождя и влаги.

Методика определения водоупорности представлена в ГОСТ Р 51553-99 с использованием пенетрометра МТ-158 (Россия). Оценка изменения водоупорности ( $\Delta V_y$ ), определяется (2.4).

$$\Delta V_y = \frac{(V_{ук} - V_{уннтп})}{V_{ук}} \times 100\%, \quad (2.4)$$

где  $V_{ук}$  – водоупорность контрольных образцов, кПа;  
 $V_{уннтп}$  – водоупорность образцов после наноструктурирования потоком ННТП пониженного давления, кПа.

*Гигроскопичность* определяли по способности поглощения и отдачи воды ТМС по ГОСТ 3816-81 и рассчитывали по формуле (2.5) [360].

Влажность ( $W_G$ , %) ТМС определяли по формуле:

$$W_G = \frac{100(m_{вэ} - m_c)}{m_c}, \quad (2.5)$$

где  $m_{вэ}$  – масса пробы материала, выдержанной в эксикаторе (при относительной влажности воздуха 98%), г;  
 $m_c$  – масса абсолютно сухого образца, г.

Таким образом, гигиенические свойства позволяют определить насколько эффективной была обработка и как сильно изменились водоупорность, смачиваемость и гигроскопичность ТМС. Важно отметить, что водоупорные свойства материалов могут быть улучшены различными способами. Например, путем использования специальных покрытий ВО, МВО.

Материалы, используемые для изготовления специальной одежды, должны обладать определенными защитными характеристиками. Предложенные методики в таблице 2.4, позволяют оценить, насколько эффективно материал защищает пользователя от воздействия различных агрессивных сред. Важно отметить, что защитные свойства ТМС могут быть различными в зависимости от того, какой вид агрессивной среды на них

действует. Например, материал, который хорошо защищает от кислоты, нефти, может оказаться неэффективным против воздействия брызг расплавленного металла, искр или возгорания. Поэтому при выборе материалов для специальной одежды необходимо учитывать не только общие защитные свойства, но и конкретные условия эксплуатации, в которых она будет использоваться.

*Стойкость материалов к агрессивным средам* - способность ТМС сохранять свои физико-механические свойства при воздействии нефтехимических веществ. Для определения показателей стойкости к агрессивным средам используется коэффициент стойкости ( $C_i, \%$ ), который рассчитывается по формуле 2.6 [332,366]. Среднее арифметическое результатов трех параллельных измерений использовалось в качестве результата испытания  $C_i$  (ГОСТ 12.4.264-2012) [367]:

$$C_i = \frac{P_{n1}}{P_{n0}} \times 100 \% , \quad (2.6)$$

где  $P_{n0}$  – показатель  $P_n$  до воздействия агрессивной среды;

$P_{n1}$  – показатель  $P_n$  после воздействия агрессивной среды;

$i$  – условный индекс, присваиваемый  $P_n$ .

Важно отметить, что каждый материал имеет свои индивидуальные показатели стойкости к различным агрессивным средам. Например, некоторые материалы могут быть устойчивы к воздействию кислот, но при этом не выдерживать воздействия щелочей. Поэтому при выборе материала для конкретной задачи необходимо учитывать условия эксплуатации и характер агрессивной среды.

*Стойкость к микробиологическому разрушению ТМС.* Определяли с применением экспериментальных методов, согласно ГОСТ Р ИСО 20743-2012 [368].

Метод исследований заключался в нанесении тест-культуры *Bacillus subtilis* и *Escherichia coli* O55 на образцы МТКМС, а также исследовали

наномодифицированные образцы, пропитанные КРНС с целью определения устойчивости к микробиологической деструкции.

Отдельно в чашки Петри засевали для микроорганизмов стандартизированные питательные среды двух тест-культур *Bacillus subtilis* и *Escherichia coli* O55, затем укладывали в разные чашки Петри контрольные, наноструктурированные, наномодифицированные образцы ТМС. Чашки Петри с питательными средами помещали в термостатическую камеру при температуре  $28 \pm 2^\circ\text{C}$ . Продолжительность испытаний 15 дней.

После испытаний пробные полоски вынимали, промывали водой и высушивали на воздухе. Через 24-48 часов оценивали величину разрывной нагрузки по ГОСТ 3813-72 [357]. Вычисляли среднюю разрывную нагрузку контрольных, наноструктурированных и наномодифицированных КРНС образцов. Коэффициент устойчивости к микробиологическому разрушению ( $\Pi$ , %), вычисляется по формуле:

$$\Pi = \frac{P_m}{P_o} \times 100, \quad (2.7)$$

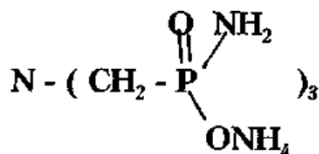
где  $P_m$  – разрывная нагрузка экспериментальных образцов МТКМС;  
 $P_o$  – разрывная нагрузка контрольного образца МТКМС.

Текстильные материалы считаются устойчивыми к микробиологическому разрушению, если  $\Pi=80\pm 5\%$ .

*Определение огнестойкости* проводилось в соответствии с ГОСТ 11209-2014 [356]. Огнестойкость материала верха спецодежды определяли после нахождения в пламени в течение 30 секунд, где ТМС не должен тлеть и гореть.

Пять образцов размером 50x200 мм были вырезаны в продольном направлении. Образцы зажимались в зажимах держателя, находящихся в вытяжном шкафу. Горелку включали и устанавливали высоту пламени на 40-50 мм. Образец ТМС погружали в пламя на высоту 20 мм и выдерживали в течение 30 с. Оставшееся время горения и время тления фиксировали с

помощью секундомера (ГОСТ 8.423). Длину обугленной части образца измеряли линейкой (ГОСТ 427). В качестве замедлителя горения использовали светопрочную комбинированную пропитку на основе аммонийной соли амида аминотрисметилефосфоновой кислоты. Брутто-формула:  $C_3H_{24}O_6N_7P_3$ .



Данное соединение получено на предприятии путем взаимодействия аминотрисметилефосфоновой кислоты с мочевиной в твердой фазе при температуре от 100 до 200°C и прогреве расплава в течение около 12 ч. Соединение предлагалось использовать в качестве эффективного замедлителя горения для полувольной парусины.

Стойкость материалов к агрессивным средам, микробиологическому разрушению и огнестойкости являются важными показателями защитных свойств при проектировании и изготовлении различных изделий спецодежды. Защитные свойства определялись по физико-механическим свойствам ТМС, биоразрушению и огнестойкости. В текстильной промышленности важно знать, какие ТМС будут стойкими к различным химическим веществам, чтобы избежать деформации и разрушения, гарантировать долговечность и безопасность эксплуатации спецодежды.

#### **2.4 Методики исследований показателей качества многофункционального кожаного материала и спецодежды**

В данном разделе осуществляется выбор методов исследования для оценки качества кожаного материала и изделий из них. Существует номенклатура и обозначение показателей качества по ГОСТ 4.11-81 «Система показателей качества продукции. Кожа» [369], которые характеризуют

систему показателей свойств кожевенных материалов для оценки уровня качества спецодежды (табл. 2.5).

Таблица 2.5 – Номенклатура показателей качества КМС [370-375]

№	Наименование показателя качества	Обозначение показателя качества	Наименование характеризуемого свойства
<b>1. Показатели надежности - долговечности</b>			
1.1	Предел прочности при растяжении 10 МПа, Па	ГОСТ 3123-78	Прочность при растяжении
1.2	Удлинение при напряжении 10 МПа, %	ГОСТ 3123-78	Удлинение при напряжении
1.3	Стойкость к истиранию, циклы	ГОСТ Р ИСО 17076-2-2016	Износоустойчивость
1.4	Массовая доля влаги, %	ГОСТ 938.1-67	Влажность
<b>2. Эргономические показатели - гигиенические показатели</b>			
2.1	Гигроскопичность, %	ГОСТ 8971-78	Способность поглощать и удерживать водяные пары из атмосферы
2.2	Влагоотдача, %	ГОСТ 8971-78	Способность отдавать воду
2.3	Массовая доля влаги, %	ГОСТ 938.1-67	Влажность
2.4	Краевой угол смачивания (контактным способом)	Методика Wrobel A., Kryszewski M., Racowski W.	Смачивание
<b>3. Показатели стойкости- защитные свойства</b>			
3.1	Устойчивость окраски к сухому и мокрому трению, баллы	ГОСТ ISO 20433-2011	Маркость
3.2	Стойкость к микробиологическому разрушению	ГОСТ 9.060–75	Стойкость к микроорганизмам

*Стойкость к микробиологическому разрушению КМС.* Антимикробные свойства экспериментальных образцов натуральных кожевенных материалов проверялись с применением согласно ГОСТ 9.060–75. Антибактериальную активность образцов КМС исследовали на тест-культурах *Bacillus subtilis* и



*Escherichia coli* O55 на контрольных и наноструктурированных образцах МКМС, а также исследовали наномодифицированные образцы, пропитанные КРНС с целью определения устойчивости к микробиологической деструкции.

## **2.5 Метод оценки уровня качества текстильных и кожевенных материалов для спецодежды**

Анализируя МТКМС важно учитывать уровень их качества, который основан на количественном измерении относительной характеристики. Экспериментальным методом определяются свойства ТМС и КМС, которые базируются на сравнении значения текущих базовых показателей с определенными показателями, после наноструктурирования потоком ННТП пониженного давления или наномодифицирования КРНС, что дает возможность наиболее объективно оценить уровень качества продукции.

Уровень качества ( $Y_k$ ) позволяет оценить динамику на всех стадиях инновационного процесса по единичным, комплексным или интегральным показателям:

$$Y_k = \frac{I_o}{I_b} \quad , \quad (2.8)$$

где  $I_o, I_b$  – показатели качества контрольного образца и после наноструктурирования потоком ННТП или наномодифицирования КРНС.

Оценивая уровень качества МТКМС, необходимо учитывать такие параметры, как разрывная нагрузка и удлинение, стойкость к истиранию, водоупорность, огнестойкость, стойкость к микробиологическому разрушению и т.д. Сравнивая эти показатели с базовыми значениями, можно определить уровень качества данных МТКМС. Оценка уровня качества является важным шагом при выборе ТМС и КМС. Номенклатура комплекса показателей качества ТМС и КМС представлена на рис. 2.5.

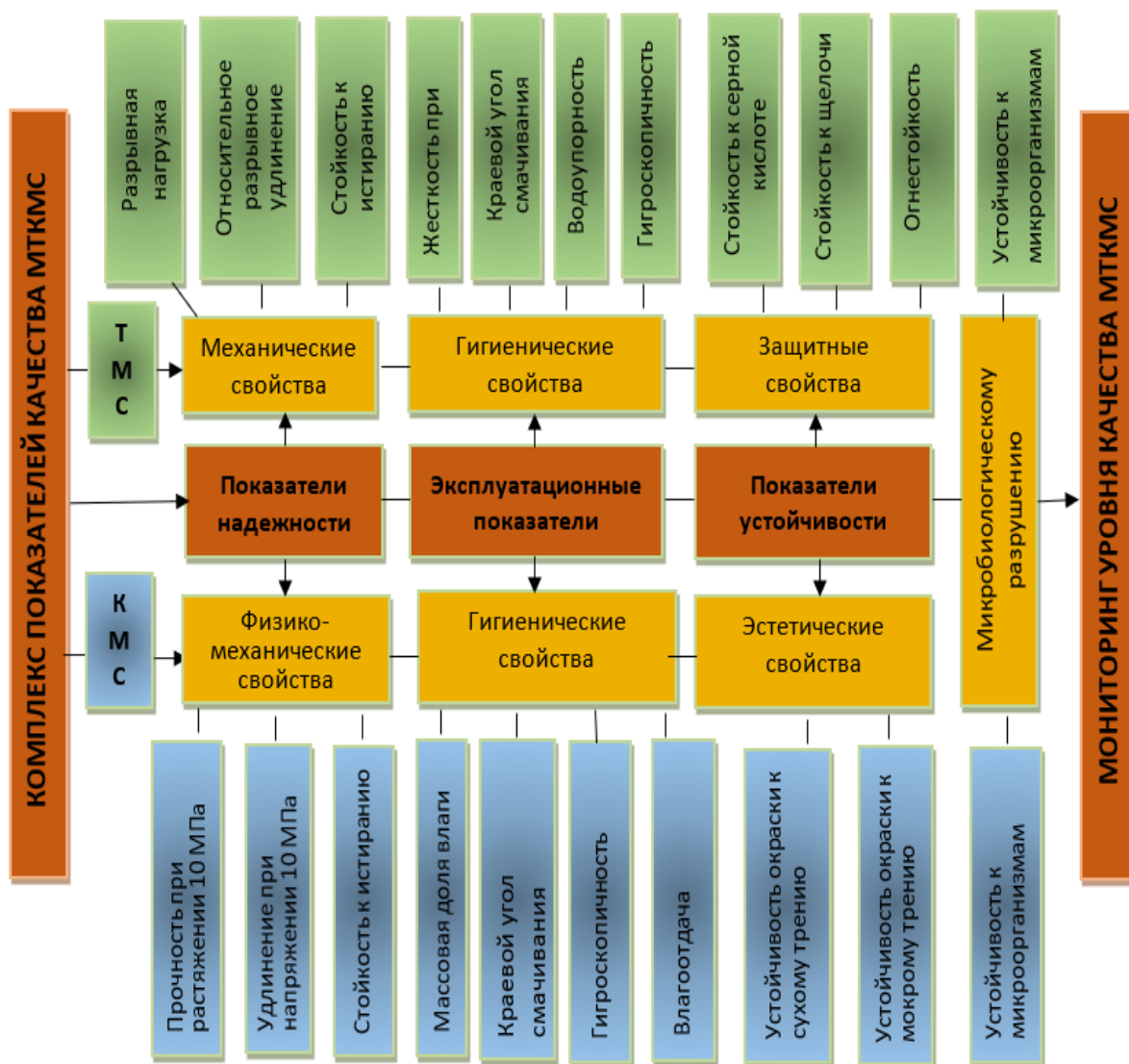


Рис. 2.5 – Номенклатура комплекса показателей качества ТМС и КМС

Высокий уровень качества гарантирует долговечность и надежность продукции, что, в свою очередь, повышает доверие потребителей к бренду и увеличивает продажи. Кроме того, оценка уровня качества позволяет производителям улучшить свою продукцию, идентифицировать слабые места и работать над их устранением. Это может привести к повышению конкурентоспособности и увеличению доли рынка. В целом, оценка уровня качества МТКМС является важным инструментом для производителей и потребителей, позволяющим повысить качество продукции и удовлетворенность потребителей.

Показатели качества надежности, эксплуатационные показатели и показатели устойчивости качества ТМС и КМС характеризуют уровень качества изделий спецодежды [365,376,377].

Уровень качества ТМС и КМС определяются после выбора номенклатуры специальных показателей по физико-механическим и физико-химическим свойствам, которые проявляются непосредственно в процессе эксплуатации спецодежды. Таким образом, при выборе спецодежды необходимо учитывать уровень качества МТКМС, а также функциональность и цену. Важно выбрать спецодежду, которая будет удовлетворять потребности работника и обеспечивать безопасность в процессе работы.

## **2.6 Методы микроскопического исследования структуры текстильных и кожевенных материалов для спецодежды**

Проведение экспериментов по исследованию структуры ТМС и КМС осуществлялось на оборудовании ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии», который является одним из ведущих центров в России, специализирующимся на исследовании и разработке наноматериалов и нанотехнологий. Он оснащен современным оборудованием, которое позволяет проводить различные исследования в области нанотехнологий. Контрольные и наноструктурированные образцы МТМС являются важными материалами в области нанотехнологий и используются в различных отраслях промышленности. Изучение их структуры до и после эксплуатации позволяет определить изменения, происходящие в материале в процессе его использования. Это позволяет разработчикам улучшать свои продукты и создавать более эффективные материалы в будущем.

*Конфокальный лазерный сканирующий 3D микроскоп LEXT4000* обеспечивает высококачественное изображение поверхностей ТМС и КМС с использованием лазера длиной волны 405 нм и с наклоном до 85°.

Проводится сканирование поверхности ТМС и КМС в диапазоне увеличений от  $\times 108$  до  $\times 17280$ , с точностью от 10 до 25 нм и разрешением по горизонтали (0,12 мкм). Этот инструмент является важным для научных исследований и практических приложений в текстильной и легкой промышленности. Он позволяет получать более точные и детальные данные о структуре материалов, что может быть полезно для улучшения их качества и производительности. Например, можно изучать структуру волокон и тканей, чтобы определить их прочность и эластичность. Это может быть полезно при создании новых видов тканей и материалов для различных промышленных приложений, таких как производство одежды, автомобильных шин, медицинских материалов и многих других.

*Диаметр волокон ( $d\phi$ )* - является важным процессом, который позволяет определить свойства материалов, измеряется на конфокальном лазерном сканирующем 3D микроскопе.

*Атомно-силовая микроскопия (АСМ)* - это метод исследования нано- и микроструктуры поверхности объектов. В данном исследовании использовался АСМ NTEGRA Prima от компании NT-MDT, который представлен на рисунке 2.6 [385].



Рис. 2.6 – АСМ «NTEGRA Prima» (Россия)

Исследования проводились в Центре композитных материалов и полимерных нанокомпозитов РГУ им.А.Н.Косыгина. АСМ является важным инструментом для исследования наноструктурных материалов, таких как текстильные материалы. Это позволяет увидеть поверхность объекта на микро- и наноуровне при разработке новых материалов и улучшении существующих. Также этот метод может использоваться для контроля качества продукции, так как он позволяет выявлять дефекты на поверхности объектов. Исследование нано- и микроструктуры поверхности материалов является важным шагом в развитии новых материалов и технологий. Атомно-силовая микроскопия является одним из методов, которая позволяет получать информацию о поверхности объектов на микро- и наноуровне. Это может быть полезно в различных областях, таких как материаловедение, биология, медицина и электроника.

Программное обеспечение NOVA (NT-MDT) предоставляет широкий спектр методов обработки данных, что позволяет получить более точные результаты исследований. Точность измерений линейных размеров в плоскостях X,Y Z составляет  $1,0\pm 0,1$  мкм.

**Краевой угол смачивания** – определяется на оптическом анализаторе OSA 15 Pro (Германия), позволяет проводить с 6-ти кратное увеличение (рис.2.7).



Рис. 2.7 – OSA 15 Pro (Германия) оптический анализатор

Таким образом, изучение структуры ТМС и КМС микроскопическим методом исследования является важным направлением научных исследований, который позволит изучить изменения структуры и свойств контрольных и наноструктурированных ТМС, а также наномодифицированных КРНС. Точность измерения видеосистемы  $\pm 0,1^\circ$ .

## **2.7 Физико-химические методы анализа микроструктуры текстильных и кожевенных материалов для спецодежды**

**ИК-спектроскопия.** Она позволяет быстро и точно определить состав образцов и выявлять наличие примесей. Этот метод анализа является незаменимым инструментом для многих исследований и процессов производства. Используется ИК-просвечивающий спектрометр Nicolet iS10, с помощью метода Фурье-преобразования в области  $400-5000 \text{ см}^{-1}$ , разрешение прибора  $0,5 \text{ см}^{-1}$ , скорость сканирования - 2-20 с. Встроен высокомонокроматический источник излучения (He-Ne лазер).

ИК-спектроскопия широко используется в различных областях, включая химию, материаловедение и другие. Точность измерения по волновому числу  $0,01 \text{ см}^{-1}$ , разрешение не ниже  $0,4 \text{ см}^{-1}$ .

**Рентгеноструктурный анализ (РСА)** – это метод, который используется для изучения структуры материалов на молекулярном уровне. В данном исследовании применяется дифрактометр порошковый D2 Phaser (Bruker AXS GmbH), используется для исследования кристаллической структуры материалов и определения их механических свойств, согласно ГОСТ 16865-79 [378]. Результатом исследования является рентгендифрактограмма, которая показывает зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния.

Одним из преимуществ порошковой рентгеновской дифракции является возможность исследования образцов в порошкообразном состоянии, что позволяет получать информацию о структуре материала без необходимости

его кристаллизации. Кроме того, этот метод позволяет исследовать образцы различной формы и размера, что делает его универсальным инструментом для исследования материалов. В целом, порошковая рентгеновская дифракция является мощным методом исследования структурных характеристик материалов, которые находят широкое применение в различных областях науки и техники. Точность измерения прибора  $\pm 0,02^\circ$  во всем диапазоне измерений.

**Пористость.** Пористость ТМС и КМС является важным параметром, которая влияет на их свойства и применение. Определяется на автоматическом анализаторе удельной поверхности (АУП) для измерения размера пор «Nova 1200e» (рис. 2.8).

Перед выполнением анализа, необходимо выполнять очистку поверхности ТМС и КМС от частиц загрязнителей (например, воды и/или масел). Очистка поверхности (удаление газов) чаще всего выполняется путем помещения образца твердого тела в стеклянную камеру с последующим нагревом образца в вакууме или потоке газа. После выполнения очистки температура образца доводится до  $104^\circ\text{C}$  с применением внешней ванны. Затем из камеры для образца при необходимости откачивается воздух, после чего в камеру малыми порциями подается газ (адсорбат). Молекулы газа, оставшиеся на поверхности материалов (адсорбента) считаются адсорбированными. Адсорбированные молекулы чаще всего формируют тонкую пленку на поверхности всего образца адсорбента. Количество молекул, необходимых для создания монослоя на всей поверхности адсорбента, обозначаемое  $N_m$ , можно приближенно рассчитать при помощи широко известной модели Брунауэра-ЭмметаТеллера (БЭТ). Одновременно с данным процессом происходит процесс капиллярной конденсации, который определяется между остаточным давлением газа (или его давлением равновесия) и размером капилляров, способных конденсировать газ внутри себя.

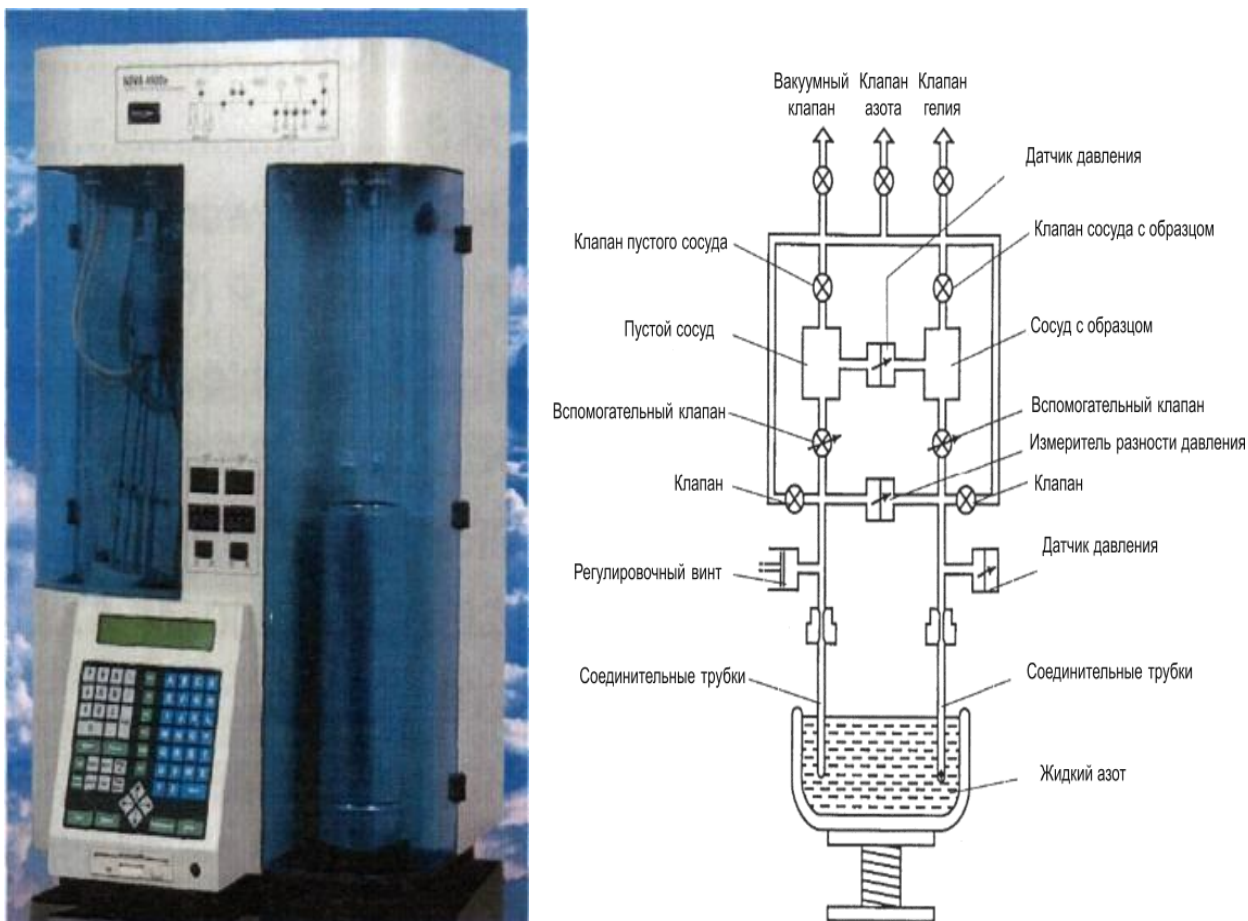


Рис. 2.8 – АУП NOVA 1200e (Quantachrome Instruments, США)

Оценка пористости ТМС исследовалась на газовом сорбционном анализаторе NOVA 1200e, как объемно-весовым определением кажущейся плотности материалов, так и флотационным методом нахождения истинной плотности и методом низкотемпературной (77К) адсорбции и десорбции паров азота. Для определения экспериментальным путем, образцы ТМС и КМС выдерживали в течение 2 часов в сушильном шкафу при 104°C. Для удаления сорбированной влаги, образцы ТМС и КМС помещались в эксикатор с хлористым кальцием на 24 часа. После этого образцы взвешивались на аналитических весах с точностью 0,0001 г для определения массы.

В объемно-весовом методе кажущейся плотности образцов ТМС и КМС применяли линейные размеры, с использованием индикаторного толщиномера TP 25-100. Толщина образцов измерялась с точностью до 0,01



см в трех точках точечной пробы до и после наноструктурирования и наномодифицирования КРНС. Наноструктурированные ТМС и КМС обладают более высокой поверхностной активностью и могут использоваться в качестве катализаторов, сорбентов и других функциональных материалов. Контроль пористости ТМС и КМС позволило оптимизировать их свойства и улучшить их производительность в различных приложениях. Пределы допустимой относительной погрешности измерений диаметра пор и удельного объема пор составляет  $\pm 10\%$ .

*Ионопучковый метод диагностики* проводился на уникальной установке «Ионопучковый аналитический комплекс (ИАК) «Сокол-3» (Черниголовка), которая представлена на рис.2.9.

Схематическое изображение камеры резерфордовского обратного рассеяния ионов УНУ Сокол-3, располагающий двухдетекторной системой сбора информации ионного рассеяния и регистратором выхода рентгенофлуоресценции при ионном возбуждении, представлен на рисунке 2.10. В качестве источника ионов  $H^+$  и  $He^+$  комплекс располагает электростатическим генератором Ван де Граафа горизонтального типа с максимальной генерируемой энергией ионных пучков 2.0 МэВ в условиях среднего вакуума ( $10^{-6}$ Тор,  $10^{-4}$ Па). Для проведения измерений комплекс оснащен экспериментальной камерой с вакуумным гониометром, снабженным полосковым образцедержателем, и набором детектирующих устройств. Рентгенофлуоресцентные исследования производятся при рентгеновском возбуждении на воздухе.

Образцедержатель изолирован от корпуса гониометра, что позволяло фиксировать суммарный заряд потока ионов, рассеянных исследуемой мишенью в процессе экспериментальной экспозиции. Перед интегратором установлен резистор, позволяющий поддерживать на образце избыточный положительный потенциал порядка 100 вольт, предотвращающий ошибки, связанные с выходом электронов, выбиваемых ионным потоком из мишени.

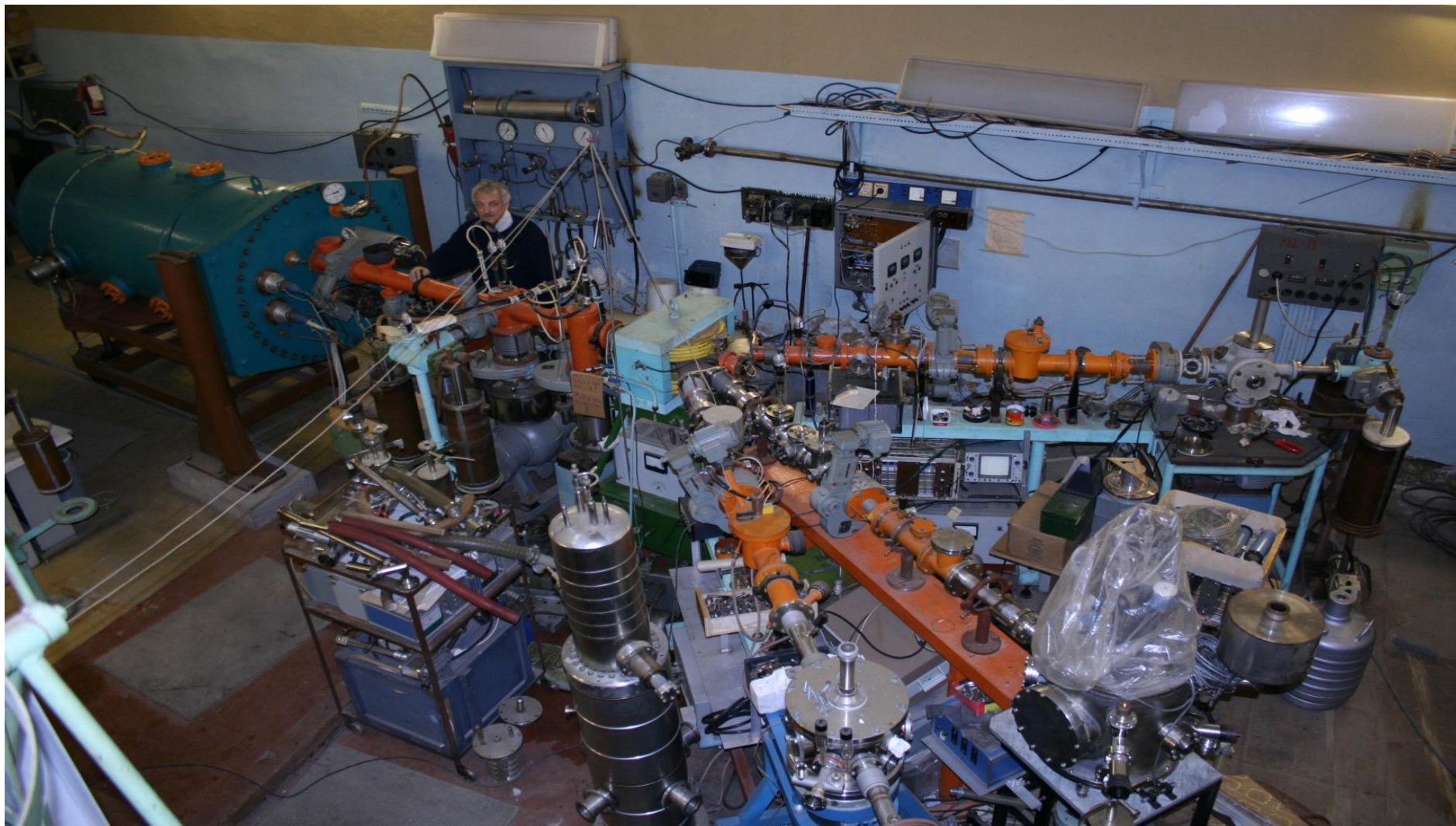


Рис. 2.9 – Уникальная установка ИАК «Сокол-3»

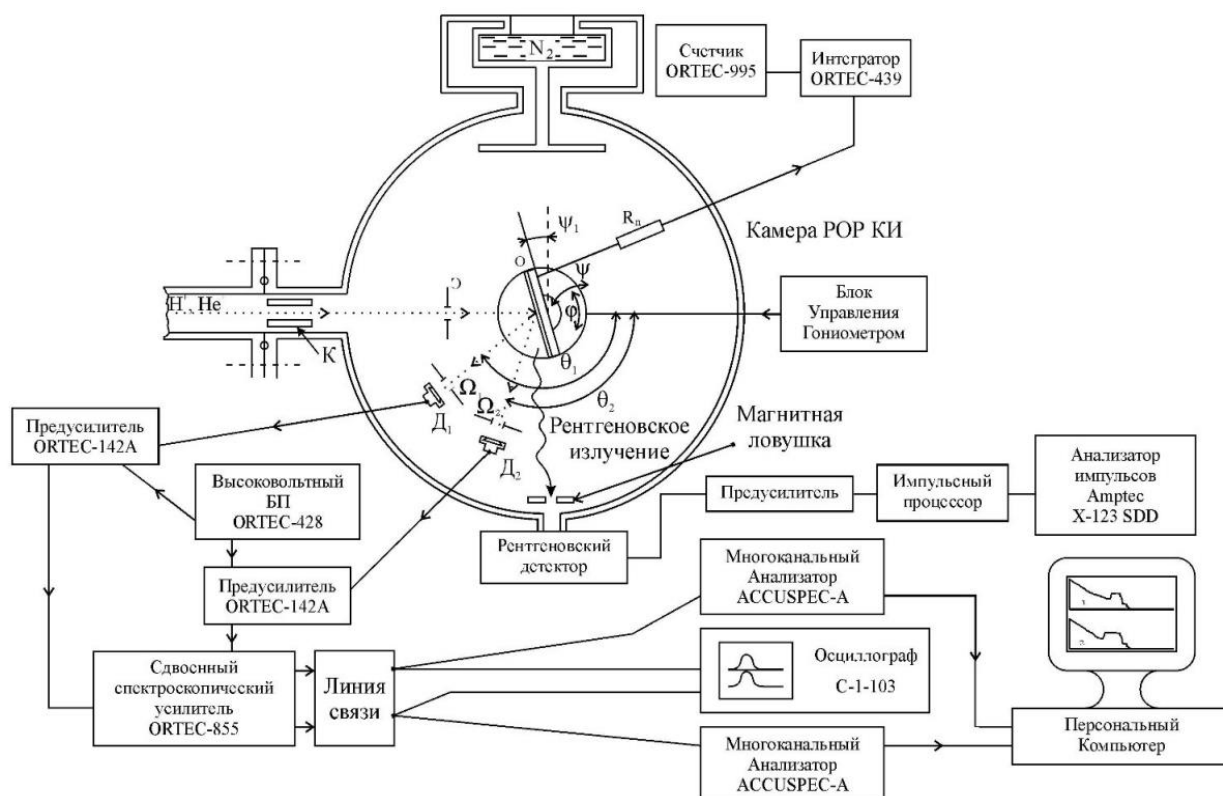


Рис. 2.10– Схематическое изображение камеры резерфордского обратного рассеяния ионов УНУ Сокол-3

В камере имеются два детектора, фиксирующих выход рассеянных ионов, установленные под углами к направлению распространения исходного ионного потока  $\theta_1=160^\circ$  и  $\theta_2=120^\circ$ . Там же расположен детектор рентгеновского излучения, снабженный разрезным коллиматором с магнитной ловушкой, обеспечивающим защиту детектора от рассеянных ионов. Сборка конструкции вакуумного размещения детектора SDD в экспериментальной камере ионно-пучкового комплекса Сокол-3, представлен на рис. 2.11. Этот детектор установлен по отношению к направлению распространения исходных ионных потоков под углом  $\theta_3=90^\circ$ . Использование двухдетекторной регистрации рассеянных ионов в параллельном режиме имеет важное аналитическое значение, поскольку в этом случае реальный концентрационный профиль распределения элементов по толщине мишени

будет охарактеризован двумя независимыми спектрами РОР, полученными в условиях, отличающихся только углом рассеяния ионов. Использование двухдетекторной схемы регистрации спектров обратного рассеяния позволяет полностью избежать интерпретационных ошибок при расшифровке глубинных профилей распределения элементов в материалах.

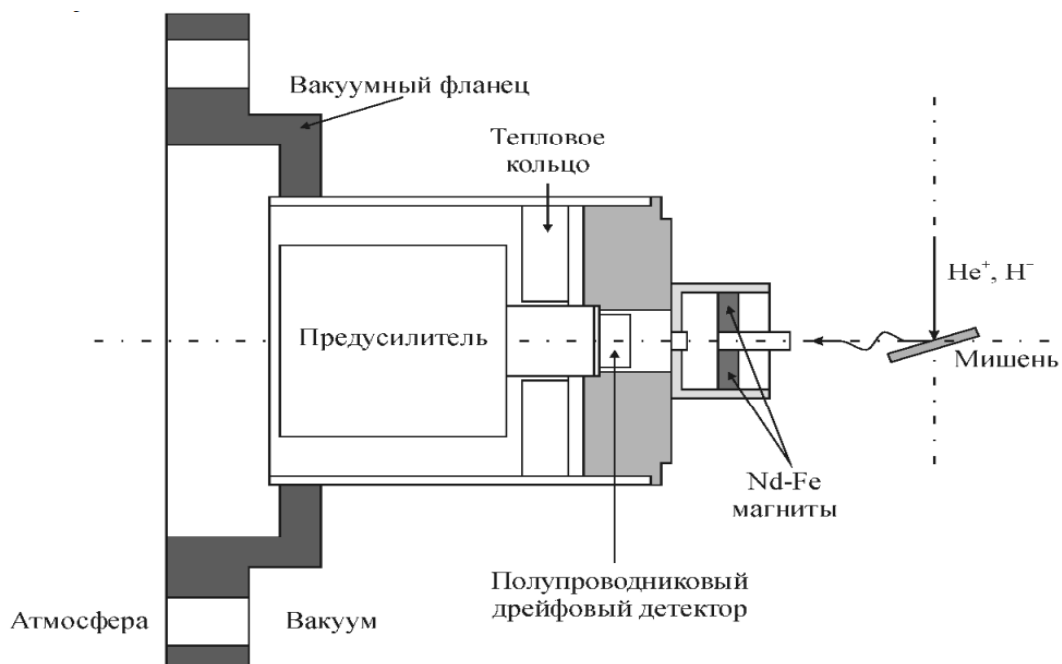


Рис. 2.11– Сборка конструкции вакуумного детектора SDD в ионно-пучковом комплексе «Сокол-3»

Рентгенодиагностики ТМС и КМС проводили на экспериментальном стенде с использованием ионоаналитического метода диагностики, которая содержит источник рентгеновских лучей (1); формирователь рентгеновского потока (2); изучаемый объект (3); рентгеновский спектрометр X-123 (4); гониометр HZG-4 (5); сцинтилляционный детектор (6) (рис. 2.12). Предложенный метод диагностики является одним из наиболее точных методов анализа структуры различных типов текстильных материалов, включая материалы для спецодежды. Он основан на использовании ионных пучков для сканирования поверхности образца и измерения распределения элементов в нем. Этот метод также может быть использован для изучения структуры материалов на микро- и наноуровне, что позволяет получить более

точные данные о свойствах материалов и их поведении в различных условиях. Таким образом, ионопучковый метод диагностики является важным инструментом для исследования структуры и свойств текстильных материалов, включая материалы для спецодежды.

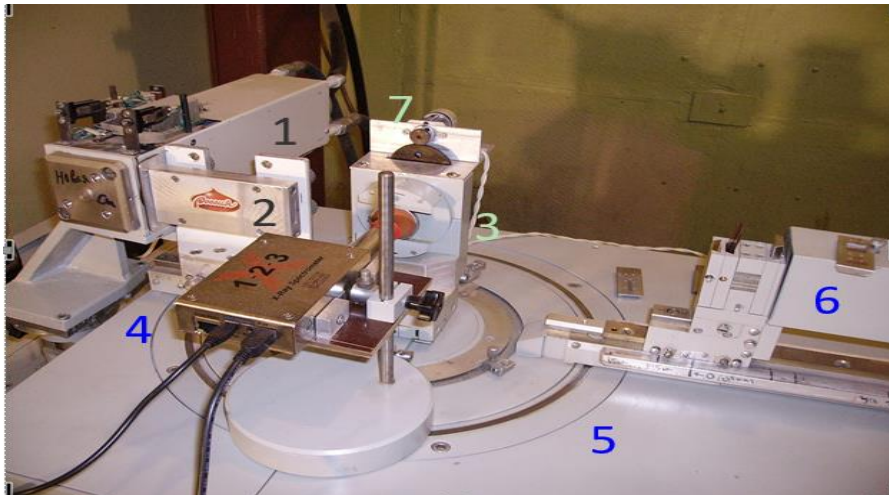


Рис. 2.12– Экспериментальный стенд

Полученные данные могут быть использованы для анализа ТМС и КМС, а также определения их состава. На рисунке 2.13 приведены экспериментальные данные, полученные для сечения возбуждения характеристической рентгеновской флуоресценции в условиях использования пучка протонов различной энергии.

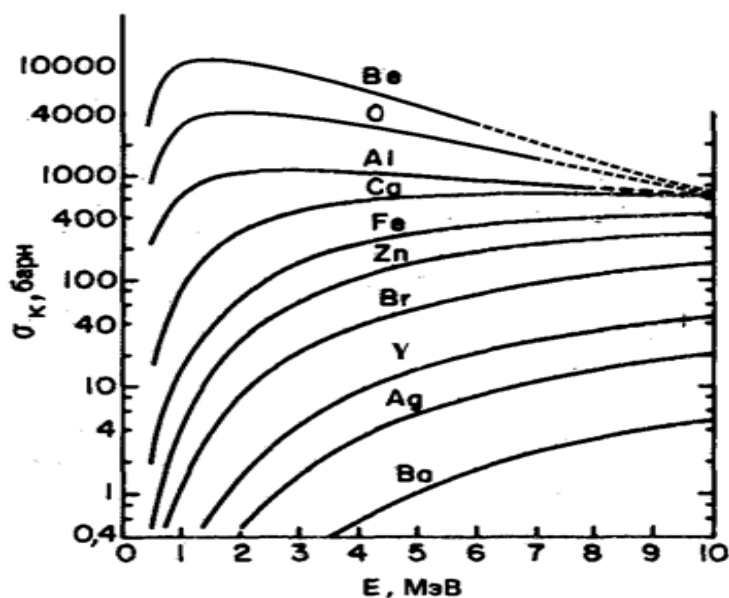


Рис. 2.13 - Сечение возбуждения рентгенофлуоресценции пучком протонов различных энергий

В результате экспериментов установлено относительно высокое значение этого параметра для возбуждения флуоресценции легких элементов, особенно при использовании протонных пучков с энергией 0.5-2.0 МэВ. Представленные данные показывают, что при использовании, например, пучка протонов с энергией 1 МэВ, сечения возбуждения рентгенофлуоресценции линии  $YK\alpha$  и  $BeK\alpha$  отличаются на 5 порядков. К сожалению, имеются ограничения, не позволяющие в полной мере воспользоваться фактором высокой эффективности возбуждения выхода рентгенофлуоресценции легких элементов высокоэнергетическими протонными пучками вследствие некоторых трудностей, возникающих при детектировании мягкого рентгеновского излучения. Эти трудности связаны с поглощением излучения окном рентгеновского детектора.

Все типы ионопучковых исследований на установке «Сокол-3» проводились в условиях среднего вакуума ( $10^{-6}$ Тор,  $10^{-4}$ Па), а рентгенофлуоресцентные исследования при рентгеновском возбуждении проводились на воздухе. На рисунке 2.14 представлены экспериментальные данные по эффективности регистрации рентгеновских квантов разной энергии, полученные для стандартных рентгеновских детекторов, укомплектованных разными типами входных окон. В системе регистрации рентгеновского излучения применялись детекторы с  $Be$  окном толщиной 8 мкм (в условиях ионопучкового возбуждения) и толщиной 12 мкм (в условиях возбуждения рентгеновским излучением  $MoK\alpha$  и  $AgK\alpha$ ).

При использовании детектора с толщиной активной зоны 8 мкм относительная эффективность регистрации линий  $YK\alpha$ , в этом случае возможности РФА диагностики в условиях ионно-пучкового возбуждения с низкоэнергетической стороны ограничены регистрацией лишь присутствия атомов кислорода в изучаемом объекте. С подобными детекторами метод позволяет диагностировать присутствие атомов фтора в материале на уровне не хуже 1 ppm.

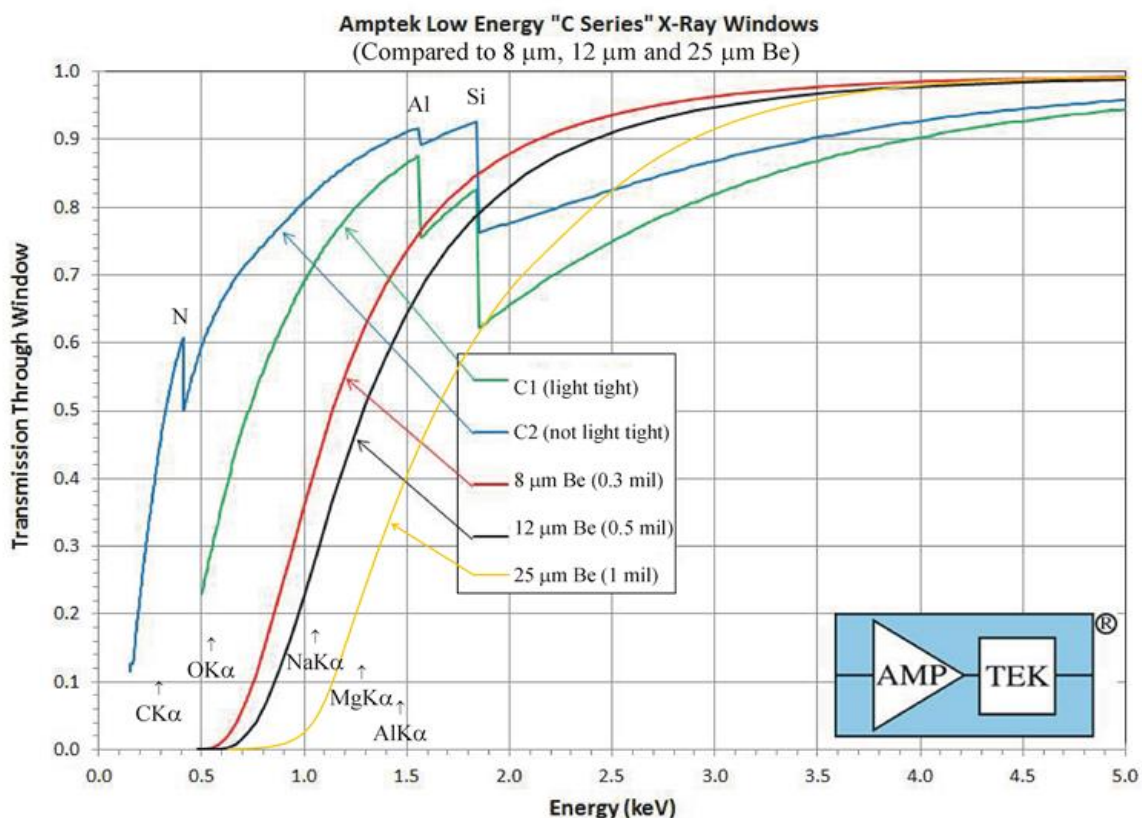


Рис.2.14 - Функции зависимости эффективности регистрации рентгеновских квантов разной энергии детекторами, снабженными разными типами ВХОДНЫХ ОКОН

Таким образом, для реализации методов ионно-пучковой диагностики материалов, необходимо наличие источника ионных пучков, с энергией 1-2 МэВ, вакуумная система с безмаслянной откачкой с величиной разряжения на уровне  $10^{-6}$  Тор ( $0.7 \cdot 10^{-3}$  Па), аналитический магнит со щелевой структурой, позволяющей формировать квазимоноэнергетический ионный пучок и экспериментальную камеру, оснащенную системой регистрации полного числа рассеянных ионов и набор детектирующих устройств для фиксирования спектров РОР и ядер отдачи, продуктов ядерных реакций и выхода характеристической рентгеновской радиации. Примером такой установки для ионно-пучковых аналитических измерений является выбранный комплекс Сокол-3, установленный в ИПТМ РАН и зарегистрированный в качестве Российской уникальной научной установки как УНУ №45.

## **2.8 Получение коллоидного раствора наночастиц серебра для наномодифицирования многофункциональных текстильных и кожевенных материалов**

Коллоидный раствор серебра предложен в качестве антимикробного средства. КРНС получали с использованием нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ , водного аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$ , бидистиллированной воды, полиакриловой кислоты и полиакрилата натрия. Растворяли навески нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  в 1000 мл бидистиллированной воды при помощи магнитной мешалки на протяжении 8 часов. Добавляли гидроксид натрия  $\text{NaOH}$  до полного осаждения оксида серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Полученный осадок промывали и отфильтровывали, затем растворяли в водном аммиаке (0,4 масс. %) с образованием бесцветного прозрачного раствора комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , добавляли полиакриловую кислоту и натриевую соль.

Каждый час осуществлялась УЗ-обработка синтезируемой дисперсии в течение 3 мин, а затем при помощи анализатора 90Plus/BI-MAS отбиралась проба для определения размерного распределения образующихся наночастиц и снятия спектра экстинкции. Реакция протекала при комнатной температуре. После 8 часов действия УФ-света образовывались прозрачные окрашенные дисперсии наносеребра.

*Определение размера наночастиц серебра в растворе.* Для определения размеров наночастиц серебра использован анализатор частиц 90Plus/BI-MAS и дзета-потенциала ZetaPlus с помощью метода фотонно-корреляционной спектроскопии (ФКС) квазиупругого светорассеяния. Этот метод основан на корреляции флуктуаций интенсивности рассеянного света лазера вокруг среднего значения. С помощью этих приборов определены размеры частиц в диапазоне от 0,5 нм до 6 мкм на 90Plus/BI-MAS и от 10 нм до 30 мкм на ZetaPlus с погрешностью 1%. Угол рассеяния света составлял  $90^\circ$ , погрешность  $0.01^\circ$ . При исследовании КРНС получен средний размер наночастиц в размере 15,11 нм. Гистограмма размерного распределения



показала унимодальное распределение частиц в растворе, что указывает на содержание в суспензии изолированных наночастиц данного размера. Размерное распределение основной фракции лежит в пределах 8,72–28,21 нм, что говорит о том, что в растворе присутствуют только наночастицы данного размера, а более крупные частицы или агрегаты более мелких не были обнаружены. Наночастицы серебра широко используются в медицине, электронике и других отраслях. Они обладают уникальными свойствами, такими как высокая поверхностная энергия, высокая каталитическая активность и антибактериальные свойства. Однако, из-за их маленького размера, наночастицы могут иметь негативное воздействие на здоровье человека и окружающую среду. Поэтому, исследование размеров наночастиц и их распределения в растворах является важным шагом в области нанотехнологий и безопасности (рис.2.15).

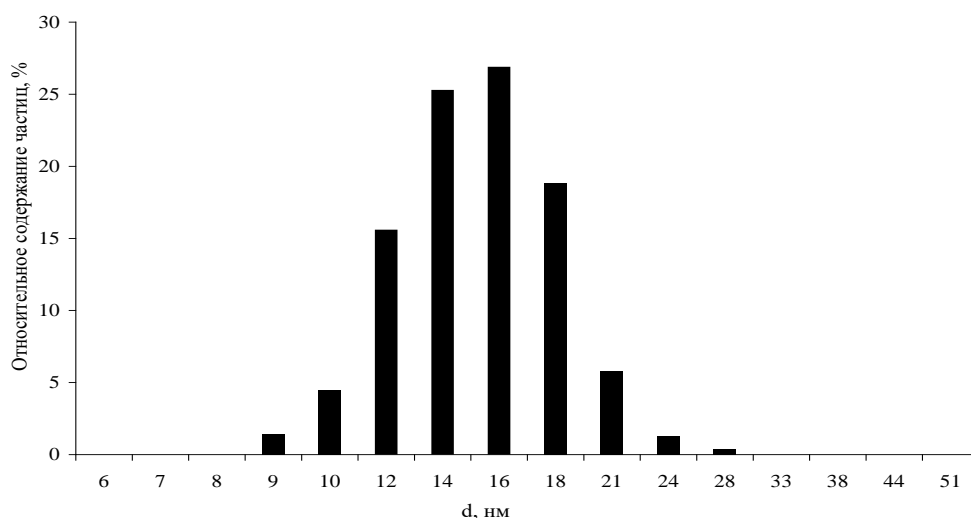


Рис. 2.15 – Гистограмма распределения наночастиц серебра при помощи анализатора 90Plus/BI-MAS

Таким образом, произведен водный КРНС, отвечающий требованиям:

- концентрация по металлу – 12,655 мг/мл;
- размер наночастиц – 15,11 нм;
- $\zeta$ -потенциал – 44,5 мВ (по ТЗ от 40 до 50 мВ);
- содержание стабилизирующих добавок – 2 %.

## **2.9 Математическое моделирование многофакторного планирования эксперимента для оптимизации режимов плазменного наноструктурирования текстильных и кожевенных материалов**

Для идентификации объектов исследования необходимо провести математическое моделирование многофакторного планирования эксперимента на основе изучения свойств МТКМС и уточнить значение параметров воздействия потока ННТП пониженного давления на основе результатов специальных экспериментов.

Для идентификации динамических объектов может быть использован метод планирования эксперимента (МПЭ). Под планированием эксперимента понимается процесс определения числа и условий проведения экспериментов, необходимых и достаточных для решения поставленной задачи с требуемой точностью. Этот метод позволяет определить необходимое количество исследований и воспроизводить их в ходе экспериментов. Эффективность использования МПЭ при исследовании плазменных процессов в различных объектах исследования объясняется тем, что их наиболее важные характеристики являются случайными величинами, распределение которых близко к нормальному.

В таблице 2.6 представлен план четырехфакторного планирования эксперимента по наноструктурированию ТМС, который включает в себя уровни исследуемых факторов и интервалы их варьирования. Уровни исследуемых факторов осуществлялось на основании анализа априорной информации. Как правило, основной уровень располагается в области наилучших условий протекания эксперимента. После выбора основного уровня исследуемых факторов, выбрали интервалы варьирования факторов, то есть это некоторое число, прибавление которого к основному уровню дает верхний, а вычитание – нижний уровни фактора. Верхний и нижний уровни варьирования представляют собой соответственно верхнюю и нижнюю

границы локальной подобласти планирования эксперимента. В таблице указываются основной уровень (0), верхний уровень (+1) и нижний уровень (-1). По горизонтали обозначаются основные параметры плазменной обработки: расход газа ( $G$ , г/с), давление в рабочей камере ( $P_k$ , Па), мощность разряда ( $W_p$ , кВт) и продолжительность плазменной обработки ( $\tau$ , м/мин).

Таблица 2.6 – Уровни факторов и интервалы варьирования параметров обработки МТКМС

Факторы	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$
ТМС «Сукно шинельное» с водоотталкивающей отделкой 2С-4ВО»				
Нижний уровень $X = -1$	0,02	13	2,5	0,5
Основной уровень $X = 0$	0,04	25-27	4,0	1
Верхний уровень $X = +1$	0,06	40	4,5	2
Размерность	г/с	Па	кВт	м/мин
ТМС «Полульняная парусина» с водоупорной и огнестойкой отделкой				
Нижний уровень $X = -1$	0,02	13	2,5	0,5
Основной уровень $X = 0$	0,04	20-21	3,5	1
Верхний уровень $X = +1$	0,06	45	4,5	3
Размерность	г/с	Па	кВт	м/мин
КМС «Спиллок КРС»				
Нижний уровень $X = -1$	0,02	13	2,5	4
Основной уровень $X = 0$	0,04	26,6	1,5	7
Верхний уровень $X = +1$	0,06	33	4,5	10
Размерность	г/с	Па	кВт	мин

Задача МПЭ включает в себя подбор необходимых для эксперимента опытов, то есть построение матрицы планирования и выбор методов математической обработки результатов экспериментальных данных.

Перед проведением эксперимента выполнен этап сбора и анализа априорной информации, представленной на рисунках 2.16-2.20. Физико-механические ТМС и КМС могут быть определены путем исследования влияния плазмообразующего газа на мощность разряда ( $W_p$ ), давление в разрядной камере ( $P_k$ ), расход газа ( $G$ ), время обработки ( $\tau$ ) [380-384].

Комбинация входных параметров наноструктурирования ( $G$ ,  $P_k$ ,  $W_p$ ,  $\tau$ ) выбрана таким образом, чтобы один параметр варьировался, а остальные – оставались неизменными. Интервалы значений каждого параметра выбраны на основании ранее проведенных экспериментов [385-387].

Далее проведено исследование объемной обработки образцов ТМС и КМС с использованием соответственно плазменного аппарата «WATT 4000 PT PLASMA» и «Прецизионной плазменной установки периодического действия».

Результаты показали, что прочность ТМС «Сукно шинельное» с водоотталкивающей обработкой 2С-4ВО (87% шерсть, 13% п/э) и «Полульняная парусина» с водо- и огнестойкой обработкой (50% лен, 50% хл.50%) увеличивалась при скорости потока воздуха плазмообразующего газа 0,03-0,06 г/с и времени обработки от 1 м/мин до 2 м/мин. При дальнейшем увеличении параметров обработки прочность образцов на разрыв снижается (рис. 2.16-2.19).

По результатам исследования режимов обработки ННТП кожевенного материала «Спилок из шкур КРС», представленного на рис. 2.20, выделены следующие оптимальные диапазоны параметров наноструктурирования КМС:  $W_p=1,2-1,6$ кВт;  $G_{\text{Ag+пропан/бутан}}=0,04$  г/с;  $\tau=7-11$ мин. Данный диапазон включает в себя режим плазменной обработки, найденный экспериментальным путем при  $W_p=1,5$ кВт,  $\tau=7$ минут.

Предложенный метод исследования может быть использован для более точного определения оптимальных параметров плазменной газовой

обработки для улучшения свойств материалов, которые могут быть использованы для производства МТКМС.

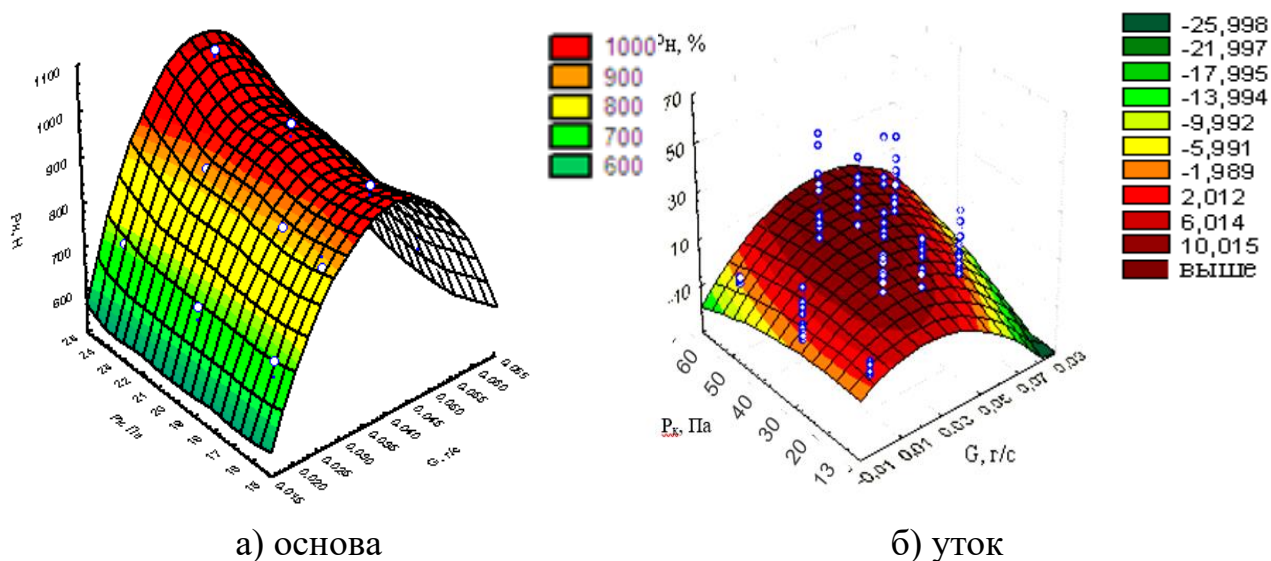


Рис. 2.16 – Разрывная нагрузка ТМС «Сукно шинельное» в зависимости от давления в вакуумной камере и расхода плазмообразующего газа воздух ( $W_p = 4,0 \text{ кВт}$ ,  $\tau = 1 \text{ м/мин}$ ;  $f = 13,56 \text{ МГц}$ )

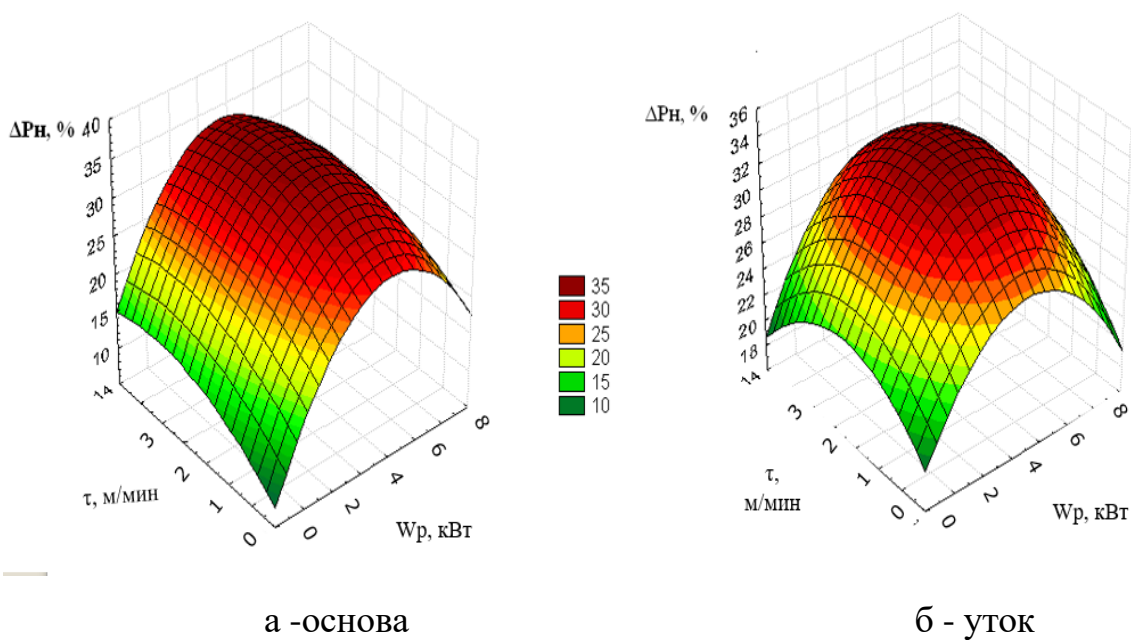


Рис. 2.17 – Разрывная нагрузка ТМС «Сукно шинельное» с водоотталкивающей отделкой 2С-4ВО» в зависимости от продолжительности обработки и мощности разряда (воздух,  $f = 13,56 \text{ МГц}$ ;  $P_k = 25-27 \text{ Па}$ ;  $G_{\text{возд.}} = 0,04 \text{ г/с}$ )

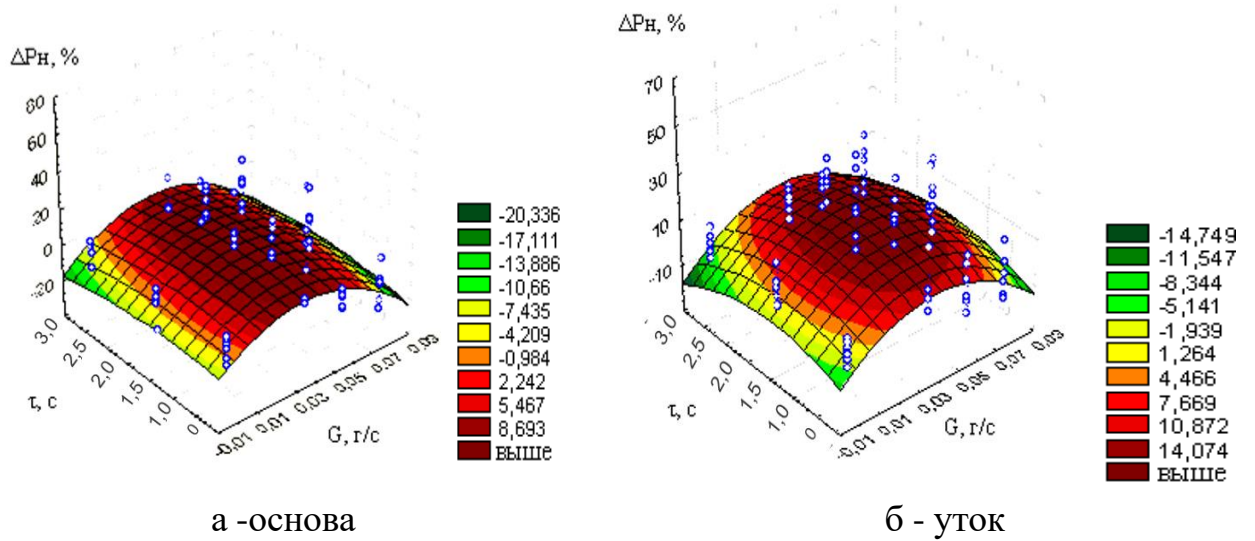


Рис. 2.18 – Разрывная нагрузка ТМС «Полульняная парусина» с водоупорной и огнестойкой отделкой (лен 50%, хл.50%)» в зависимости от продолжительности обработки и расхода плазмообразующего газа воздух ( $W_p = 3,5$  кВт,  $P_k = 20-21$  Па;  $f = 13,56$  МГц)

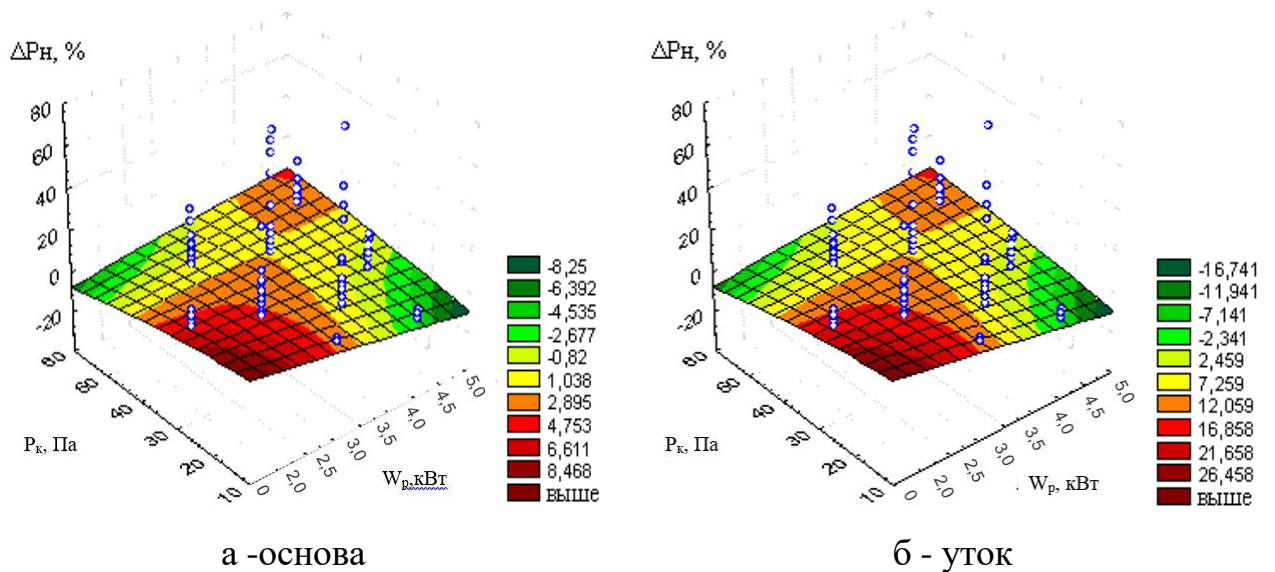
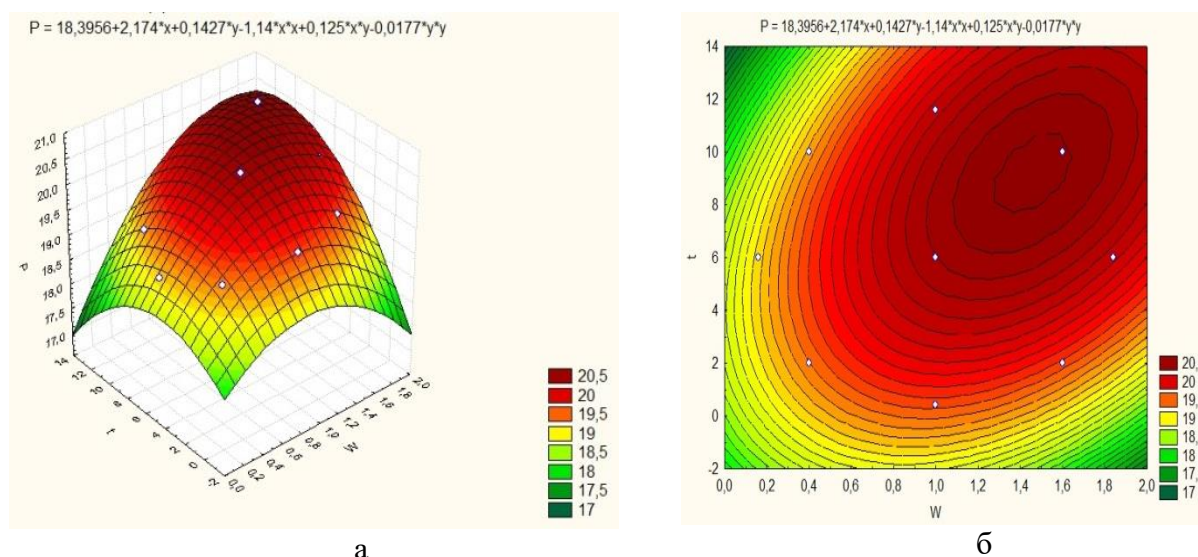


Рис. 2.19 – Разрывная нагрузка ТМС «Полульняная парусина» с водоупорной и огнестойкой отделкой (лен 50%, хл.50%)» в зависимости от давления в вакуумной камере и мощности разряда (воздух,  $G = 0,04$  г/с,  $\tau = 1$  м/мин;  $f = 13,56$  МГц)



а, б – Спилек КРС

Рис. 2.20 – Предел прочности при растяжении КМС «Спилек КРС» в зависимости от время обработки и мощность разряда (аргон+пропан/бутан,  $G = 0,04$  г/с,  $P=26,6$  Па;  $f = 13,56$  МГц)

В данном исследовании выбраны оптимальные параметры для обработки текстильных материалов в потоке ННТП с пониженным давлением. При тестировании различных параметров, таких как скорость материала, расход газа, мощность и давление, увеличение разрывной нагрузки наблюдалось при  $W_p = 4,0$  кВт;  $P_k = 25-27$  Па и  $\tau = 1$  м/мин для текстиля 2С-4ВО с водоотталкивающей обработкой «Сукно шинельное» и при  $W_p = 3,5$  кВт и  $P_k = 20-21$  Па;  $\tau = 1$  м/мин для ТМС водо- и огнестойкой обработки «Полульняная парусина». Увеличение предела прочности при растяжении КМС «Спилек из шкур КРС» наблюдалось при  $W_p = 1,5$  кВт и  $P_k = 26,6$  Па и  $\tau = 7$  мин. Эти параметры могут быть использованы для дальнейших исследований свойств ТМС.

Наноструктурирование ТМС и КМС с пористой структурой имеет большое значение для эффективных ВО, МВО, бактерицидных и огнестойких пропиток. Например, пористые материалы могут использоваться

в качестве спецодежды для различных отраслей промышленных предприятий, что повышает их эффективность и длительность работы. Также, наноструктурирование пористых материалов может улучшить их водоотталкивающие, огнестойкие и грязеотталкивающие свойства, что может привести к более эффективному промышленному производству подобных тканей. Кроме того, наноструктурированные пористые материалы могут использоваться для создания спецодежды сварщиков и металлургов, которые требуют высокой поверхностной активности. Таким образом, плазменные методы наноструктурирования пористых материалов имеют большой потенциал для улучшения показателей качества и расширения области их применения в различных отраслях промышленности и технологий.

Важно отметить, что МПЭ является ключевым этапом в научных исследованиях, поскольку позволяет получить точные и надежные результаты. Правильно спланированный эксперимент может существенно сократить время и затраты на исследования и улучшить качество обработки материалов.

В таблице 2.7 представлена матрица планирования эксперимента, где строки соответствуют номеру опыта, а столбцы - значениям факторов и параметрам обработки, которые затем обрабатываются с помощью метода регрессионного анализа [379].

Таблица 2.7 – Матрица МПЭ разрывной нагрузки ТМС «Сукно шинельное» с водоотталкивающей отделкой 2С-4ВО»

№ п/п	Кодированные и натуральные значения факторов X							
	X <sub>1</sub>		X <sub>2</sub>		X <sub>3</sub>		X <sub>4</sub>	
	Гаргон, г/с		Рк, Па		W <sub>р</sub> , кВт		τ, м/мин	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	-1	0,02	-1	13	-1	3,0	-1	0,5
2	-1	0,02	-1	13	0	4,0	0	1



Продолжение таблицы 2.7

1	2	3	4	5	6	7	8	9
3	-1	0,02	-1	13	0	4,0	-1	0,5
4	-1	0,02	-1	13	+1	5,0	+1	2
5	-1	0,02	0	25	-1	3,0	0	1
6	-1	0,02	0	27	0	4,0	-1	0,5
7	-1	0,02	0	25	+1	5,0	0	1
8	-1	0,02	+1	40	-1	3,0	+1	2
9	-1	0,02	+1	40	+1	5,0	-1	0,5
10	0	0,04	-1	13	-1	3,0	0	1
11	0	0,04	-1	13	+1	4,5	0	1
12	0	0,04	-1	13	0	4,0	+1	2
13	0	0,04	-1	13	-1	3,0	0	1
14	0	0,04	-1	13	0	4,0	+1	2
15	0	0,04	0	25	0	4,0	0	1
16	0	0,04	0	27	-1	3,0	-1	0,5
17	0	0,04	0	25	+1	5,0	+1	3
18	0	0,04	0	27	+1	5,0	-1	0,5
19	0	0,04	0	25	-1	3,0	+1	2
20	0	0,04	+1	40	0	4,0	-1	0,5
21	0	0,04	+1	40	-1	3,0	0	1
22	0	0,04	+1	40	0	4,0	+1	3
23	0	0,04	+1	40	+1	5,0	0	1
24	+1	0,06	-1	13	-1	3,0	+1	2
25	+1	0,06	-1	13	+1	5,0	0	1
26	+1	0,06	0	25	0	4,0	+1	3
27	+1	0,06	0	27	+1	5,0	0	1
28	+1	0,06	+1	40	-1	3,0	-1	0,5

Окончание таблицы 2.7

1	2	3	4	5	6	7	8	9
29	+1	0,06	+1	40	+1	5,0	+1	3
30	+1	0,06	+1	40	0	4,0	0	1

Таблица 2.8 – Матрица МПЭ разрывной нагрузки ТМС «Полульняная парусина» с водоупорной и огнестойкой отделкой»

№ п/п	Кодированные и натуральные значения факторов X							
	X <sub>1</sub>		X <sub>2</sub>		X <sub>3</sub>		X <sub>4</sub>	
	Гаргон, г/с		Рк, Па		W <sub>p</sub> , кВт		τ, м/мин	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	-1	0,02	-1	13	-1	2,0	-1	0,5
2	-1	0,02	-1	13	0	3,5	0	1
3	-1	0,02	-1	13	0	3,5	-1	0,5
4	-1	0,02	-1	13	+1	4,0	+1	2
5	-1	0,02	0	20	-1	2,0	0	1
6	-1	0,02	0	21	0	3,5	-1	0,5
7	-1	0,02	0	21	+1	4,0	0	1
8	-1	0,02	+1	53	-1	2,0	+1	2
9	-1	0,02	+1	53	+1	4,0	-1	0,5
10	0	0,04	-1	13	-1	2,0	0	1
11	0	0,04	-1	13	+1	4,0	0	1
12	0	0,04	-1	13	0	3,5	+1	2
13	0	0,04	-1	13	-1	2,0	0	1
14	0	0,04	-1	13	0	3,5	+1	2
15	0	0,04	0	21	0	3,5	0	1
16	0	0,04	0	20	-1	2,0	-1	0,5
17	0	0,04	0	21	+1	4,0	+1	3

Продолжение таблицы 2.8

1	2	3	4	5	6	7	8	9
18	0	0,04	0	20	+1	4,0	-1	0,5
19	0	0,04	0	21	-1	2,0	+1	2
20	0	0,04	+1	43	0	3,5	-1	0,5
21	0	0,04	+1	43	-1	2,0	0	1
22	0	0,04	+1	43	0	3,5	+1	3
23	0	0,04	+1	53	+1	4,0	0	1
24	+1	0,06	-1	13	-1	2,0	+1	2
25	+1	0,06	-1	13	+1	4,0	0	1
26	+1	0,06	0	20	0	3,5	+1	3
27	+1	0,06	0	22	+1	4,0	0	1
28	+1	0,06	+1	53	-1	2,0	-1	0,5
29	+1	0,06	+1	53	+1	4,0	+1	3
30	+1	0,06	+1	53	0	3,5	0	1

Таблица 2.9 – Матрица МПЭ разрывной нагрузки КМС «Спилек из шкур КРС»

№ п/п	Кодированные и натуральные значения факторов X							
	X <sub>1</sub>		X <sub>2</sub>		X <sub>3</sub>		X <sub>4</sub>	
	Гаргон, г/с		Рк, Па		W <sub>p</sub> , кВт		τ, мин	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	-1	0,02	-1	13,3	-1	1,0	-1	4
2	-1	0,02	-1	13,3	0	1,5	0	7
3	-1	0,02	-1	13,3	0	1,5	-1	4
4	-1	0,02	-1	13,3	+1	3,0	+1	10
5	-1	0,02	0	26,6	-1	1,0	0	7
6	-1	0,02	0	26,6	0	1,5	-1	4

Продолжение таблицы 2.9

1	2	3	4	5	6	7	8	9
7	-1	0,02	0	26,6	+1	3,0	0	7
8	-1	0,02	+1	40	-1	1,0	+1	10
9	-1	0,02	+1	40	+1	3,0	-1	4
10	0	0,04	-1	13,3	-1	1,0	0	7
11	0	0,04	-1	13,3	+1	3,0	0	7
12	0	0,04	-1	13,3	0	1,5	+1	10
13	0	0,04	-1	13,3	-1	2,0	0	7
14	0	0,04	-1	13,3	0	1,5	+1	10
15	0	0,04	0	26,6	0	1,5	0	7
16	0	0,04	0	26,6	-1	2,0	-1	4
17	0	0,04	0	26,6	+1	3,0	+1	10
18	0	0,04	0	26,6	+1	3,0	-1	4
19	0	0,04	0	26,6	-1	2,0	+1	10
20	0	0,04	+1	43	0	1,5	-1	4
21	0	0,04	+1	43	-1	2,0	0	7
22	0	0,04	+1	43	0	1,5	+1	10
23	0	0,04	+1	40	+1	3,0	0	7
24	+1	0,06	-1	13,3	-1	2,0	+1	10
25	+1	0,06	-1	13,3	+1	3,0	0	7
26	+1	0,06	0	26,6	0	1,5	+1	10
27	+1	0,06	0	26,6	+1	3,0	0	7
28	+1	0,06	+1	40	-1	2,0	-1	4
29	+1	0,06	+1	40	+1	3,0	+1	10
30	+1	0,06	+1	40	0	1,5	0	7

В процессе изучения характеристик МТКМС решена четырехмногочасовая задача, заключающаяся в том, что исследовательские характеристики предмета зависят от четырех факторов. Здесь характеристики объекта исследования ( $Y$ ) зависели от четырех факторов ( $X_1, X_2, X_3$  и  $X_4$ ), а результаты оценивались с помощью статистического анализа в программе «Statistica 10.0» с доверительной вероятностью 0,97.

Порядок статистической обработки результатов эксперимента МТКМС при МПЭ состоял из нескольких этапов. Однако, для достижения оптимальных показателей свойств МТКМС, необходимо проводить эксперименты и анализировать данные. Полный факторный эксперимент позволяет изучать взаимодействие различных факторов на свойства МТКМС. Это важно для определения оптимальных параметров плазменного воздействия на МТКМС, что может повысить их показатели свойств.

Метод регрессионного анализа, используемый для обработки данных, позволяет определить зависимости между различными факторами и свойствами МТКМС. Это позволяет определить оптимальные параметры для достижения желаемых показателей свойств МТКМС. В итоге, полный факторный эксперимент и метод регрессионного анализа являются важными инструментами для исследования свойств МТМС и определения оптимальных параметров наноструктурирования плазмой.

При многофакторном планировании эксперимента необходимо провести статобработку полученных показателей качества, который состоит из нескольких этапов:

1. Определить коэффициенты уравнения регрессии, которые будут использоваться для оценки влияния факторов ( $X_1, X_2, X_3, X_4$ ) на показатели качества. Находим свободный член уравнения регрессии ( $b_0$ ) по формуле:

$$b_0 = (\Sigma Y_i - \Sigma b_1 X_{i1} - \Sigma b_2 X_{i2} - \Sigma b_3 X_{i3} - \Sigma b_4 X_{i4}) / n \quad (2.9)$$

где  $Y_i$  - значение зависимой переменной,  
 $X_{ij}$  - четыре значения независимых переменных,  
 $b_1$  - четыре коэффициента уравнения регрессии,  
 $n$  - количество наблюдений.

2. Необходимо найти коэффициенты  $b_{1-5}$ , используя метод наименьших квадратов, затем записывается уравнение регрессии:

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_4 X_4 \quad (2.10)$$

Также на этом этапе проводится анализ дисперсии для определения значимости каждого фактора. После того, как определены коэффициенты уравнения регрессии и проведен анализ дисперсии, можно перейти к оценке точности уравнения регрессии и определению значимости полученных результатов.

Важно отметить, что при многофакторном планировании эксперимента необходимо учитывать взаимодействие факторов между собой, что может существенно влиять на получаемые результаты. Поэтому, при проведении статистической обработки результатов эксперимента необходимо учитывать все возможные взаимодействия между факторами.

3. Определяем свободный член уравнения регрессии ( $b_0$ ) по формуле:

$$b_0 = \frac{1}{n} \sum_1^N \bar{y}_u, \quad (2.11)$$

где  $n$  – число опытов;  $N$  – повторяемость опытов;  $\bar{y}_u$  – средний результат в каждом опыте.

3. Линейные коэффициенты находятся по формуле:

$$b_i = \frac{1}{n} \sum_1^N x_{iu} \bar{y}_u, \quad (2.12)$$

где  $x_{iu}$  – кодированное значение  $i$  – го фактора в каждом отдельном опыте.

4. Изменение качественных показателей материалов при изменении факторных признаков оценивается с использованием коэффициентов уравнения регрессии. Исследования показали, что большой потенциал для улучшения свойств ТМС и КМС оказывают выбор режимов их наноструктурирования потоком ННТП пониженного давления. Это означает, что правильный выбор режима обработки может значительно повысить качество исследуемых материалов. Для улучшения свойств материалов используется множество методов, включая плазменную модификацию. Этот метод позволяет улучшить многие свойства материалов, такие как прочность, твердость, устойчивость к коррозии и т.д. Однако, чтобы достичь максимального потенциала улучшения свойств материалов, необходимо правильно выбирать режим обработки. Результаты оценки значимости коэффициентов уравнения регрессии подтверждают, что выбор режима наноструктурирования потоком ННТП пониженного давления имеет большое значение для улучшения свойств материалов. Поэтому, при разработке новых методов обработки материалов, необходимо учитывать этот фактор и стремиться к максимально эффективному использованию методов наноструктурирования ТМС и КМС.

4.1. Нахождение ошибок экспериментальных данных:

$$S^2 \{y\} = \frac{\sum_1^N \sum_1^n (y_{uj} - \bar{y}_u)^2}{n(N - 1)}, \quad (2.13)$$

где  $\sum_1^N \sum_1^n (y_{uj} - \bar{y}_u)^2$  – сумма среднеквадратических отклонений результатов эксперимента от среднего значения в каждом определенном опыте.

4.2 Определение ошибок коэффициентов уравнения регрессии:

$$S_{\{b_i\}}^2 = \frac{S^2 \{\bar{y}\}}{N - n_0}, \quad (2.14)$$

4.3 Нахождение доверительного интервала для коэффициентов уравнения:

$$\Delta b_i = \pm t_T \cdot S_{\{b_i\}} \quad (2.15)$$

где  $t_T = 3,18$  – табличное значение критерия Стьюдента для  $n=4$ .

После того как доверительные интервалы определены, их значения сравнивались с коэффициентами регрессии. Важно, чтобы значение доверительного интервала было меньше (по модулю), чем значение коэффициента. Затем оценили значимость коэффициентов и составили уравнение регрессии и провели проверку достоверности уравнения регрессии. Доверительный интервал - это диапазон значений, в котором находится истинное значение параметра с определенной вероятностью. Коэффициенты регрессии используются для описания связи между двумя переменными в модели регрессии. Оценка значимости коэффициентов помогает определить, какие переменные вносят наибольший вклад в модель.

5. Составляли уравнение регрессии:

$$\hat{y}_u = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_i x_i + b_{12} x_1 x_2 + \dots + b_{ij} x_i x_j. \quad (2.16)$$

Адекватность уравнения регрессии позволяет убедиться, что модель регрессии достаточно точна для использования в предсказаниях. Если уравнение регрессии неадекватно, то оно может давать неточные или ненадежные результаты. В целом, анализ регрессии является важным инструментом для изучения связей между переменными и предсказания будущих значений.

Адекватность уравнения регрессии определялась с помощью программы «Statistica 6.0» на основе применения критерия Фишера. Критерий Фишера используется для проверки гипотезы о том, что уравнение регрессии является адекватным. Он основан на сравнении дисперсии объясненной переменной (которую можно объяснить с помощью уравнения



регрессии) с дисперсией остатков (которые не объясняются уравнением регрессии). Если дисперсия объясненной переменной значительно больше дисперсии остатков, то уравнение регрессии считается адекватным. Использование критерия Фишера является важным инструментом для оценки адекватности уравнения регрессии в научных исследованиях. Он позволяет убедиться в том, что уравнение регрессии достаточно точно описывает зависимость между переменными и может быть использовано для прогнозирования будущих значений.

Для расчета значения критерия Фишера использовалось уравнение регрессии, в которое вместо  $\bar{Y}_u$  подставлялось кодированное значение фактора. Затем определялся квадрат отклонения между расчетным и экспериментальным значениями. Полученные результаты представлены на примере исследования разрывной нагрузки текстиля ТМС «Сукно шинельное» с водоотталкивающей отделкой 2С-4ВО» (табл.2.10).

Таблица 2.10 – Квадраты отклонений между расчетными и экспериментальными значениями  $R_n$  текстильных материалов «Сукно шинельное»

№ опыта	Экспериментальные показатели $\bar{Y}_u$	Расчётные показатели $\hat{Y}_u$	Критерий Фишера $\bar{y}_u - \hat{y}_u$	Квадрат отклонений $(\bar{y}_u - \hat{y}_u)^2$
1	2	3	4	5
1	17,600	16,523	1,077	1,15
2	16,560	15,350	1,210	1,46
3	12,680	11,676	1,004	1,00
4	17,600	16,502	1,098	1,20
5	12,700	11,603	1,097	1,20

Продолжение таблицы 2.10

1	2	3	4	5
6	10,760	9,757	1,003	1,00
7	14,780	13,684	1,096	1,20
8	12,820	11,811	1,009	1,01
9	13,560	12,462	1,098	1,20
10	17,140	16,135	1,005	1,00
11	21,140	20,136	1,004	1,00
12	18,445	17,440	1,005	1,00

Для оценки точности эксперимента важно учитывать случайные ошибки. Для этого используется дисперсия адекватности, которая характеризует остаточные ошибки опыта. Чем меньше значение остаточной дисперсии, тем меньше случайных ошибок в эксперименте и тем более точными будут полученные результаты. Для расчета дисперсии адекватности используется специальная формула, в которую входят число опытов и количество факторов. Эта величина позволяет оценить качество проведенного эксперимента и сделать выводы о его достоверности. Дисперсию адекватности определили по формуле:

$$S_{ад}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N n(\bar{y}_u - y_u)^2}{N - k - 1}, \quad (2.17)$$

где  $n$  – число опытов;  $k$  – количество факторов.

В выборочных совокупностях вариации могут значительно отличаться друг от друга. В таких случаях различия между выборками определяли с помощью критерия Фишера (F положительного асимметричного распределения). Расчеты осуществлялись по формуле:

$$F_p = \frac{S_{ад}^2}{S^2\{\bar{y}\}}, \quad (2.18)$$

При проведении экспериментов невозможно точно измерить погрешности, поскольку существует широкий спектр их источников. Однако можно определить среднюю частоту возникновения таких ошибок при определенных условиях. Это дает представление о точности эксперимента и надежности его результатов. Для статистической обработки первичных экспериментальных данных используются классические методы. Это позволяет получить ответы на вопросы о точности эксперимента в целом и надежности результатов. Важно отметить, что статистические методы не гарантируют абсолютной точности и надежности экспериментальных результатов. Они лишь помогают узнать о возможных ошибках и различиях между выборочными совокупностями. Поэтому при проведении эксперимента необходимо учитывать все факторы, которые могут повлиять на результаты. Среднеарифметическое значение  $a_{cp}$  находится по формуле:

$$a_{cp} = \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n}, \quad (2.19)$$

где  $n$  – число параллельных определений.

*Возможные отклонения:*

Абсолютное отклонение  $\Delta$ :

$$\Delta = \pm (a_i - a_{cp}), \quad (2.20)$$

Относительное отклонение  $\delta$ , %:

$$\delta = \frac{\Delta}{a_{cp}} \times 100, \quad (2.21)$$

Среднеквадратичное отклонение  $\sigma$ :

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta_i^2}{n}}. \quad (2.22)$$

Коэффициент вариации  $\varepsilon$ , % рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon = \pm \frac{\sigma}{a_{cp}} \times 100 . \quad (2.23)$$

В данной работе будут проводиться исследования возможности применения плазменных технологий для наноструктурирования ТМС и КМС в потоках ННТП пониженного давления с целью управления их микроструктурой и создания из них новых высококачественных материалов спецодежды. Результаты исследований будут сравниваться и сопоставляться с известными теоретическими и экспериментальными данными. Полученные результаты позволят найти научно обоснованные решения и внести вклад в повышение конкурентоспособности отечественной продукции легкой промышленности.

Как известно, одним из преимуществ плазменной технологии является ее экологичность, а поскольку отделочные процессы требуют использования различных нефтехимических реагентов или удаления токсичных веществ, что делает его более безопасным для окружающей среды.

В рамках данной работы разработаны техпроцессы наноструктурирования и наномодифицирования новых текстильных и кожевенных материалов с использованием нового комбинированного метода наноструктурирования с использованием плазмы и КРНС. Эти материалы имеют более высокие показатели качества, что повышает их конкурентоспособность на рынке легкой промышленности. Таким образом, исследования, проведенные в данной работе, доказывают, что применение плазменной технологии наноструктурирования материалов необходимы для создания новых высококачественных материалов. Это позволит повысить конкурентоспособность отечественной продукции на рынке и улучшить показатели качества материалов и изделий из них.

На основе представленных данных можно сделать вывод о высокой степени совпадения результатов экспериментальных исследований по основным техническим характеристикам коллоидного раствора наночастиц серебра, полученных в Центре коллективного пользования научным оборудованием по получению и исследованию наночастиц металлов, оксидов металлов и полимеров «Наноматериалы и нанотехнологии» (ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии»).

Таким образом, текстильные материалы для спецодежды должны отвечать высоким требованиям к качеству и безопасности. Они должны быть прочными, износостойкими, устойчивыми к воздействию различных факторов, таких как высокие температуры, влага, механические повреждения и химические вещества. Кроме того, они должны обладать антистатическими свойствами и защищать от воздействия радиации.

Плазменное наноструктурирование может улучшить свойства текстильных материалов для спецодежды. Наноструктуры поверхности материалов могут увеличить их прочность, износостойкость, антистатические свойства и защитные свойства. Кроме того, плазменное наноструктурирование может улучшить внешний вид и эстетические свойства текстильных материалов.

### **Выводы по главе**

1. В качестве объектов исследования выбраны ТМС производства ООО «Владимирский текстиль», ООО «Башкирский текстильный комбинат» из натуральных волокон (хлопок, лен, шерсть), а также спилки КМС производства ООО «Тамир» и ООО «Рыбинский кожевенный завод».

2. Описаны и представлены плазменные установки для наноструктурирования ТМС и КМС, экспериментальные методы и оборудование для исследования параметров воздействия потока ННТП пониженного давления.

3. Установлен перечень наиболее значимых показателей качества новых видов наноструктурированных текстильных и кожевенных материалов, предназначенных для производства спецодежды. Составлена номенклатура показателей их качества с указанием свойств и их классификации по группам.

4. Проведена систематизация параметров плазменного воздействия потоком ННТП пониженного давления для наноструктурирования ТМС и КМС на основе математического моделирования многофакторного планирования эксперимента.

5. Оптимизация режимов плазменного наноструктурирования текстильных и кожевенных материалов потоком ННТП пониженного давления, стало важным шагом в разработке новых материалов для безопасности и защиты работников в различных отраслях промышленности.

### **ГЛАВА III РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯМИ СВОЙСТВ И ПОВЫШЕНИЯ УРОВНЯ КАЧЕСТВА СПЕЦОДЕЖДЫ**

В данной главе описываются результаты экспериментов, которые проведены для изучения изменения показателей свойств ТМС и КМС после наноструктурирования потоком ННТП пониженного давления, используемых в легкой промышленности. В рамках исследования выявлены закономерности управления физико-механическими, гигиеническими и эксплуатационными свойствами ТМС и КМС. Проведены исследования поверхности и структуры ТМС и КМС. Разработка экспериментальных образцов наноструктурированных ТМС и КМС необходима для проверки их работоспособности и обеспечения эксплуатационных и защитных свойств при различных условиях потребления.

Для достижения поставленных целей необходимо решить проблемы с технологической точки зрения для производства экспериментальных образцов, в том числе использовать поток ННТП пониженного давления. Кроме того, производство экспериментальных образцов должно соответствовать оптимальным технологическим процессам заключительной отделки. Исследования, описанные в данной работе, могут быть полезными для текстильных и кожевенных отраслей промышленности, где выпускаются натуральные материалы. Полученные результаты исследований могут быть использованы в производстве специальной одежды для работников, которые работают в условиях строительных, нефтеперерабатывающих и металлургических комплексов. Также результаты могут быть полезными для производителей мебели, автомобилей и других изделий, которые изготавливаются из натуральных материалов [380-410].

### **3.1 Разработка технологических процессов наноструктурирования натуральных текстильных материалов для повышения эксплуатационных и защитных свойств**

В последнее время все больше внимания уделяется разработке новых материалов, которые могут обладать различными свойствами и функциями. Такими материалами являются МТКМС. Они могут применяться в качестве материалов для спецодежды, которые применяются во многих областях промышленности. Однако, чтобы этот материал мог быть использован в различных областях промышленного производства, необходимо обеспечить их высокое качество [332, 391].

Одним из способов улучшения качественных характеристик материалов для спецодежды является наноструктурирование потоком ННТП пониженным давлением. Изготовление экспериментальных образцов позволяет убедиться в том, что наноструктурированные ТМС и КМС обладают необходимыми эксплуатационными и защитными характеристиками при различных условиях носки, а также определить характер воздействия отделочных материалов и степень проницаемости для воды, масла, искр металла и других нежелательных внешних факторов [206,380].

Следует отметить, что для повышения показателей качества ТМС и КМС предлагается в технологический процесс включить операцию наноструктурирования ТМС и КМС потоком ННТП пониженного давления [388]. Такой технологический процесс отличается от традиционного производственного процесса и предполагает достижение лучших результатов. Для получения экспериментальных образцов, наноструктурирование осуществляли на ПЛУ «ВАТТ 4000 ПТ ПЛАЗМА», где изменяли входные параметры:  $W_p$  от 2,5 до 4,5 кВт,  $\tau$  от 0,5 до 3 м/мин,  $G$  от 0 до 0,08 г/с и  $P_k$  от 20 до 29 Па. В качестве плазмообразующего газа использовали для ТМС аргон и воздух, а для КМС смесь газов аргон+пропан-бутан. Эта установка обеспечивала высокую эффективность очистки поверхности материалов и изменения их свойств. Установка позволяла



получать материалы с новыми свойствами и улучшать их эксплуатационные и защитные характеристики [386].

Пропитывали материалы различными пропитками, такими как огнестойкая особопрочная (ООП) и масловодотталкивающая (МВО), а полульняную парусину - светопрочной комбинированной пропиткой повышенной водоупорности и огнестойкости (СКППВО) для придания им определенных свойств, соответственно в производственных условиях текстильных предприятий ООО «Владимирский текстиль» («Полульняная парусина»), ООО «Башкирский текстильный комбинат» («Сукно шинельное»), а спилки КРС обрабатывали в производственных условиях на ООО «Тамир», ЗАО «Серпуховский кожевенный завод «Труд» и ООО «Рыбинский кожевенный завод». Это позволило улучшить показатели качества, определяющие свойства ТМС и КМС (физико-механические, гигиенические и защитные), а также сделать их более устойчивыми к неблагоприятным воздействиям.

### **3.1.1. Технологический процесс наноструктурирования полульняных текстильных материалов**

Производство экспериментальных образцов наноструктурированных ТМС и КМС с повышенными показателями качества является важным этапом в разработке новых материалов для специальной одежды. Оптимизированные методы получения таких материалов позволяют достичь лучших результатов и улучшить их физико-механические, гигиенические и защитные свойства [392,393].

Общая технологическая блок-схема производства экспериментальных образцов ТМС «Полульняная парусина» представлена на рисунке 3.1. Технологическая последовательность предложенного метода наноструктурирования экспериментальных образцов суровых ТМС специального назначения представлена в таблице А.1 (прил. А).



Рис. 3.1– Блок - схема производства экспериментальных образцов наноструктурированных ТМС «Парусина полульняная»

Для наноструктурирования объектов исследования применяли экспериментальную партию ТМС после технологического процесса ткачества, как в суровом, так и расшлихтованном виде:

- Полульняная парусина с водоупорной и огнестойкой пропитками, (лен 59% + хл. 41%) п/плот. 450 г, артикул 11293;
- Полульняная парусина с водоупорной и огнестойкой пропитками, (лен 50% + хл. 50%), п/плот. 550 г, артикул 11292.

Экспериментальные суровые ткани не подвергались отделке и окраске, обрабатывались в потоке ННТП пониженного давления для удаления остатков шлихты, химикатов, моющих средств и т.д.

*Наноструктурирование ННТП* - это технологическая операция, необходимая для активации поверхности опытных образцов ТМС. В процессе наноструктурирования и химической реакции между плазмообразующим газом и поверхностью экспериментального образца ТМС происходит удаление органических загрязнений. Кроме того, наноструктурирование потоком ННТП пониженного давления улучшило поверхностные свойства ТМС без изменения его объемных характеристик,

способствуя повышению гидрофильности материала по отношению к пропитываемому раствору и адгезии к различным красителям.

Следует отметить, что за счет активации поверхности ТМС потоком ННТП пониженного давления, можно получить экспериментальные образцы наноструктурированных тканей с новыми физико-химическими и физико-механическими характеристиками. Вместе с тем, плазменное воздействие требует высокой технической подготовки, чтобы достичь желаемых результатов. Общий вид и схема ПЛУ описана в разделе 2.2.

Метод наноструктурирования разработан для улучшения эксплуатационных и защитных свойств ТМС. В данном методе использовались суровые или расшлихтованные ткани, которые подвергались наноструктурированию ННТП пониженного давления, усовершенствовали технологии получения материалов за счет регулирования режимов их обработки ТМС.

*Расшлихтовка.* Суровая ткань подвергалась расшлихтовке, чтобы удалить крахмальную пасту, нанесенную на нити основы перед ткачеством, и улучшить пропитку. Этот процесс позволил удалить крахмал, а также другие компоненты, содержащиеся в суспензии. Кроме того, из хлопковых и льняных волокон удалялись различные природные примеси; ТМС расшлихтовывали с помощью нефтехимических реагентов, при окислительной деструкции, проводимой в пропиточном баке с добавлением рН-регуляторов, смачивателей, ферментов и комплексообразователей, а также 1-2% растворов  $H_2O_2$ , содержащих 5-7 г/л NaOH.

Метод наноструктурирования ННТП пониженного давления позволил улучшить качество текстильных материалов, делая их более гигиеничными и гидрофобными, что особенно важно для производства одежды и других текстильных изделий, которые должны быть комфортными и безопасными для использования. Кроме того, этот метод позволял использовать натуральные материалы, что являлось экологически более безопасным вариантом, чем использование синтетических материалов.

В ходе эксперимента обнаружено, что обработка льносодержащих текстильных материалов плазменным потоком способствует удалению крахмала за счет воздействия активных частиц (электронов, возбужденных молекул, атомов газа, различных ионов) для улучшения смачиваемости волокон и облегчения процесса МВО и ООП пропиток. Они становятся более мягкими и обладают повышенной влагопоглощаемостью, что обуславливается повышением гигроскопических свойств. В качестве объектов исследования использовались ТМС после промывки, предварительно пропитанные специальным составом при температуре 20-40°С и отлежавшиеся в течение 1,5-2 часов.

Таким образом, плазменная обработка ТМС является эффективным способом улучшения их свойств, особенно полезна в текстильной промышленности, где смачиваемость и гигроскопичность играют важную роль в производстве качественных тканей.

*Пропитка.* В данном исследовании проведена пропитка экспериментальных образцов полульняных тканей с использованием СКПВО. Для обеспечения огнезащиты особое внимание уделялось огнеупорным труднорастворимым фосфоросодержащим соединениям, которые не образовывали разводов и не меняли оттенки ТМС. Технологический процесс пропитки проводился в условиях ООО «Владимирский текстиль» с использованием машины «Бен-Импакта», где производилась интенсивная пропитка и сушка тканей.

Для водоотталкивающего покрытия использовались фторполимеры, защищающие изделие от грязи, пыли, влаги, масла и соли. Оказалось, что наноструктура этих волокон позволяет пропускать воздух и водяной пар, а гидрофобизаторы (кремнийорганические, фторсодержащие органические полимеры и фторсиликоновая смола) легко соединяются с волокнами ТМС в результате предварительной активации поверхности образцов.

Предполагается, что молекулы гидрофобного вещества присутствуют по всей внутренней поверхности ТМС, образуя непрерывный барьер и создавая новую гидрофобную поверхность. Это свидетельствует о

присутствии прочных связей между гидрофобным агентом и полимерами целлюлозы, хлопка и льна, что способствует придает волокнам ТМС гидрофобное непрерывное покрытие.

Максимальная скорость потока препарата составляла 78 л/мин при температуре 40-80°C, а остаточное содержание влаги в экспериментальных образцах ТМС установлено на уровне 60-70% на входе и 130% на выходе. После пропитки экспериментальные образцы ТМС промывались в водной среде и проходили термофиксацию на прессе.

Таким образом, пропитка является важным процессом для обеспечения различных свойств тканей ТМС, таких как водоотталкивание, нефтемаслостойкость и огнезащита. Различные типы пропиток используются для достижения этих свойств, и технологический процесс пропитки проводится с использованием специальных машин и растворов.

*Заключительная отделка.* В процессе производства ТМС проводилась окончательная отделка, которая необходима для выравнивания перекосов ткани с использованием специальной сушильно-ширильной машины для стабилизации ТМС при температуре 140-150°C в течение 3-5 минут. Кроме того, в результате такой термообработки получены экспериментальные образцы наноструктурированного ТМС с улучшенными гидрофобными и гигиеническими свойствами. Обволакивание волокон гидрофобной пленкой предотвращает проникновение воды в ТМС и делает их водоупорными, а также увеличивает их впитываемость огнестойкими и маслородоотталкивающими пропитками.

Экспериментальные образцы наноструктурированных ТМС показали, что выше отмеченные процессы реализуются и на поверхности полульняных образцов, что было доказано микроскопическим методом исследований. Улучшение комплекса поверхностных свойств ТМС позволило интенсифицировать процесс их пропиток с сохранением физико-механических и защитных характеристик.

Таким образом, заключительная отделка является важным этапом производства текстильных материалов, которая позволяет получить ТМС с

улучшенными гидрофобными и гигиеническими свойствами, что делает их более удобными в эксплуатации и повышает качество.

Полульняные ткани спецодежды, изготовленные с использованием предложенной технологии, обладают гидрофобными и маслосталкивающими свойствами, а также огнестойкостью. Достижение этих свойств осуществляется за счет используемых пропиток, которые отталкивают воду или масло.

### **3.1.2 Технологический процесс наноструктурирования сукна**

Процесс изготовления суконных ТМС достаточно трудоемкий. Сукно шинельное вырабатывалось из смешанной пряжи, шерстяных и полиэфирных волокон, которые используются для специальной одежды. После создания экспериментальных образцов сукна на ткацких станках, получилось текстильное полотно без отделки и окраски, содержащее остатки пуха, земли, нефтехимических веществ, а также примеси [377, 390].

Процесс изготовления ТМС из сукна отличался от традиционного тем, что использовался поток ННТП пониженного давления, который усиливал процесс очистки поверхности экспериментальных образцов. Затем, с помощью активации плазменного потока, производилось управление микроструктурой этих образцов. После операции наноструктурирования ННТП, экспериментальные образцы ТМС в рулонах «Сукно шинельное» отправляли на текстильное предприятие ООО «Башкирский текстильный комбинат», где в условиях производства осуществляли как процесс валяния, так и процесс огнестойкой и водомаслосталкивающей пропитки ТМС, которая способствовала целенаправленному повышению их гидрофобных свойств для защитной спецодежды, которая обеспечивала защиту от воды, масел, вредных веществ и бактерий, а также защиту от искр и пламени.

Общая технологическая блок-схема производства экспериментальных образцов ТМС «Сукно шинельное» приводится на рисунке 3.2.



Рис.3.2 – Блок - схема изготовления экспериментальных образцов наноструктурированных ТМС «Сукно шинельное»

В качестве образцов для наноструктурирования применяли партию сукна для спецодежды после технологического процесса ткачества:

- сукно шинельное серое 2С-4ОП (шерсть овечья 87% + полиэфир 13%), п/пл. 760 г/м<sup>2</sup>, артикул 6425;
- сукно шинельное черное 2С-4ВО (шерсть овечья 87% + полиэфир 13%), п/пл. 760 г/м<sup>2</sup>, артикул 6425.

*Наноструктурирование ННТП* образцов ТМС также осуществляли на ПЛУ «ВАТТ 4000 ПТ ПЛАЗМА 3», которая необходима для очистки поверхности сукна от примесей, удаления органических загрязнений и изменения их поверхностных свойств. Во время наноструктурирования потоком ННТП изменялись поверхностные свойства материалов, что также способствовало улучшению гидрофильности материалов к пропиточным растворам и повышению адгезии к различным покрытиям. Предложенный процесс наноструктурирования позволяет придать сукну новые свойства и улучшить ее качество. Наноструктурирование в плазме способствует

созданию микро- и наноструктур на поверхности шерсти, что может повлиять на ее прочность, устойчивость к загрязнениям и водоотталкивающие свойства.

*Валяние.* Процесс валяния необходим для переплетения волокон таким образом, чтобы переплетение ткани не было заметно и для получения ТМС высокой плотности. Шерстяные волокна имеют чешуйчатый слой, который позволяет волокнам лучше скрепляться между собой после наноструктурирования ННТП, делая связи между волокнами более прочными. Процесс валяния позволяет повысить прочность изделия и его плотность.

*Крашение.* Красильная ванна состоит из красителя для образцов ТМС из сукна, вспомогательных веществ и воды. В процессе крашения кубовыми и дисперсными красителями, экспериментальные образцы ТМС получили равномерную окраску черного цвета при температуре 100-120°C.

В процессе крашения образцов ТМС наблюдалось снижение воздухопроницаемости за счет увеличения плотности ткани. Повышенная плотность ткани в процессе крашения может быть обусловлена использованием различных неорганических и органических связующих. Способ крашения ткани не оказывает влияния на гигроскопические свойства ТМС.

Общее количество гигроскопической воды, поглощенной на изнаночной стороне наноструктурированного ТМС, достигало 600-800 граммов, что, как было установлено опытными методами, составляло 10% от веса материала.

*Пропитка* растворами МВО, ООП и СКПВО проводилась в зависимости от вида ТМС и наносилась на поверхности «Сукно шинельное» и «Полульняная парусина» в соответствии с технологическим режимом производства. При этом пропитанные ТМС притягивали лишь более слабые молекулы масла, воды, а также служили хорошей защитой от жары, открытого огня, брызг расплавленного металла и жидкого стекла, искр и окалины, образующихся при сварке металла, от ожогов кожи, возможных при



соприкосновении с раскаленными поверхностями и веществами, увечий, тепловых ударов, профессиональных заболеваний, чем традиционные ТМС.

*Композиция МВО* (далее МВО) - маслородоотталкивающая пропитка, которая обеспечивает сукну высокую степень защиты от масел и влаги. состоит из пленкообразующих (полиизобутиленовой дисперсии и латекса фторкаучука), а также алюмометилсиликоната натрия, катализатора стеариламид и воды. Пленкообразующая композиция создает поверхность, на которой капли воды и масло не задерживаются, а скатываются. Это делает ТМС непромокаемыми и предотвращает проникновение влаги в их структуру.

Огнезащитная пропитка придает ТМС способность снижать распространение огня. Благодаря этому свойству ТМС с огнезащитной пропиткой являются безопасным материалом для использования в условиях повышенного риска возгорания.

*Композиция ООП* (далее ООП) для огнезащитной обработки ткани сукна включает аллантоин и буферный раствор лимонной кислоты, а в качестве фосфорсодержащего соединения содержит гидроортофосфат натрия, которые замедляют горение и уменьшают вероятность возникновения пожара.

*Композицией СКППВО* пропитывается полульняная парусина, которая содержит нитрилотрисметилефосфовую кислоту, бикарбонат аммония с кислотой и ацетат цинка.

Таким образом, ТМС с водоотталкивающей или огнезащитной пропиткой обеспечивают надежную защиту от внешних воздействий и повышают долговечность материалов.

*Заключительная отделка* являлась последним этапом при изготовлении сукна (прессование, складывание и упаковка), которая необходима для придания нужного внешнего вида.

Таким образом, технологический процесс изготовления ТМС является важным шагом в развитии текстильной промышленности, который позволит

создавать материалы с уникальными свойствами и расширять область их применения.

### **3.2 Исследование влияние плазменного наноструктурирования на интенсификацию и управление показателями качества текстильных материалов для производства спецодежды**

Анализ литературно-патентной проработки выявил, что в настоящее время контроль качества спецодежды включает в себя контроль технических характеристик текстильных материалов, из которых изготовлена спецодежда (далее контрольный образец), так и после наноструктурирования потоком ННТП пониженного давления (далее наноструктурированный образец) [393-395].

В последние годы предложенная технология наноструктурирования потоком ННТП пониженного давления является важным инструментом в производстве тканей для спецодежды. Он позволяет управлять качеством текстильных материалов и повышать их технические характеристики, что в свою очередь улучшает качество производимой спецодежды и сохраняет ее защитные свойства.

В этой связи рассматривается возможность управления показателями качества ТМС путем изменения режимов плазменной обработки. Изучили влияние мощности разряда, времени обработки, расхода газа, состава плазмообразующего газа, давления в вакуумной камере и частоты генератора на показатели качества волокнистых материалов. В качестве плазмообразующих газов использовались аргон и воздух; варьируя режимы плазменной обработки при  $W_p = 2,5-4,5$  кВт,  $\tau = 1-3$  м/мин,  $G = 0,02-0,08$  г/с,  $P_k=13,3-60,0$  Па и  $f= 13,56$  МГц, можно регулировать показатели качества ТМС, как эксплуатационные, так и защитные свойства [395, 397, 398].

Таким образом, плазменная обработка может быть использована для получения многофункционального текстильного материала с заданными свойствами. Важно отметить, что данное исследование проводилось при

определенных условиях воздействия ННТП пониженного давления, поэтому для получения оптимальных показателей качества материала необходимо проводить дополнительные исследования и оптимизировать режимы плазменной обработки. Установлено, что плазменная обработка является эффективным методом контроля показателей качества многофункциональных текстильных материалов, открывая новые возможности для их применения [349].

### **3.2.1 Исследование влияние плазменного наноструктурирования на показатели механических свойств текстильных материалов**

В последнее время ТМС получили широкое применение в качестве спецодежды в различных отраслях промышленности. Однако, для обеспечения качества и надежности ТМС необходимо оценивать их механические свойства. Среди показателей качества, наиболее важными из них являются разрывная нагрузка, относительное разрывное удлинение, стойкость к истиранию и жесткость при изгибе [404-407].

*Разрывная нагрузка* является важным показателем качества текстильных материалов для защитной одежды. Для определения устойчивости ТМС к многоцикловым нагрузкам используются стандартные методы экспериментальной оценки разрывной нагрузки [389]. Этот метод используется для определения прочности на разрыв нитей основы и утка экспериментальных образцов специализированных одежных тканей, содержащих натуральные волокна. Однако, для повышения качества ТМС, их необходимо модифицировать потоком ННТП пониженного давления. Этот процесс позволяет улучшить механические свойства ТМС, такие как  $R_n$  и  $\Delta l$ .

Оценка механических свойств является важным этапом при разработке и создании ТМС различных отраслей. Наноструктурирование в потоке ННТП при пониженном давлении может стать эффективным способом улучшения механических свойств ТМС и повышения их качества.

Разрывные нагрузки по основе и утку экспериментальных ТМС, содержащих натуральные волокна, были измерены для контрольных образцов и наноструктурированных образцов после плазменной обработки [396].

На рисунках 3.3-3.6 представлены результаты экспериментов с разрывной нагрузкой ( $P_n$ ) тканей суровье «Сукно шинельное» с водоотталкивающей отделкой 2С-4ВО, состоящей из 87% шерсти и 13% полиэстера, полученные в ходе ННТП пониженного давления. Зависимости  $P_n$  от времени обработки ( $\tau$ ) и от мощности разряда ( $W_p$ ) имеет ярко выраженный максимум  $P_n$  от 600Н до 782Н в диапазоне времени обработки 0,5-1,5 м/мин, далее с увеличением времени обработки до 2,5 м/мин значения  $P_n$  плавно уменьшаются за счет снижения сцепляемости волокон в данных режимах.

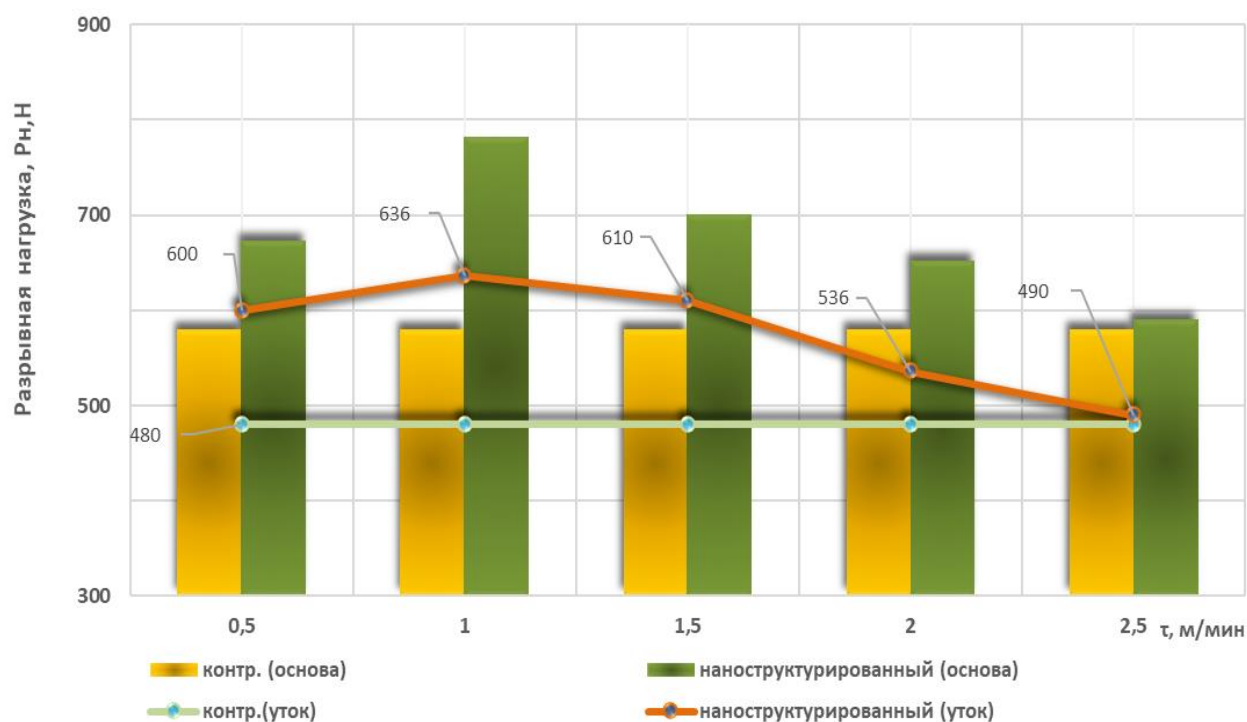


Рис. 3.3 – Зависимость разрывной нагрузки суровой ткани «Сукно шинельное» от времени ННТП в режиме:  $f=13,56$  МГц;  $P_k=25-27$  Па;  $W_p=4,0$  кВт;  $G_{возд}=0,04$  г/с.

Изучение  $P_n$  является важным параметром при определении прочности материалов и может быть использовано для улучшения качества тканей. В данном случае наноструктурирование ННТП позволяет достичь увеличение показателя  $P_n$  на 34,9% по основе и 32,5% по утку в диапазоне

времени обработки от 0,5 до 1,5 м/мин. Эти результаты могут быть полезны при проектировании и создании материалов спецодежды для различных промышленных целей.

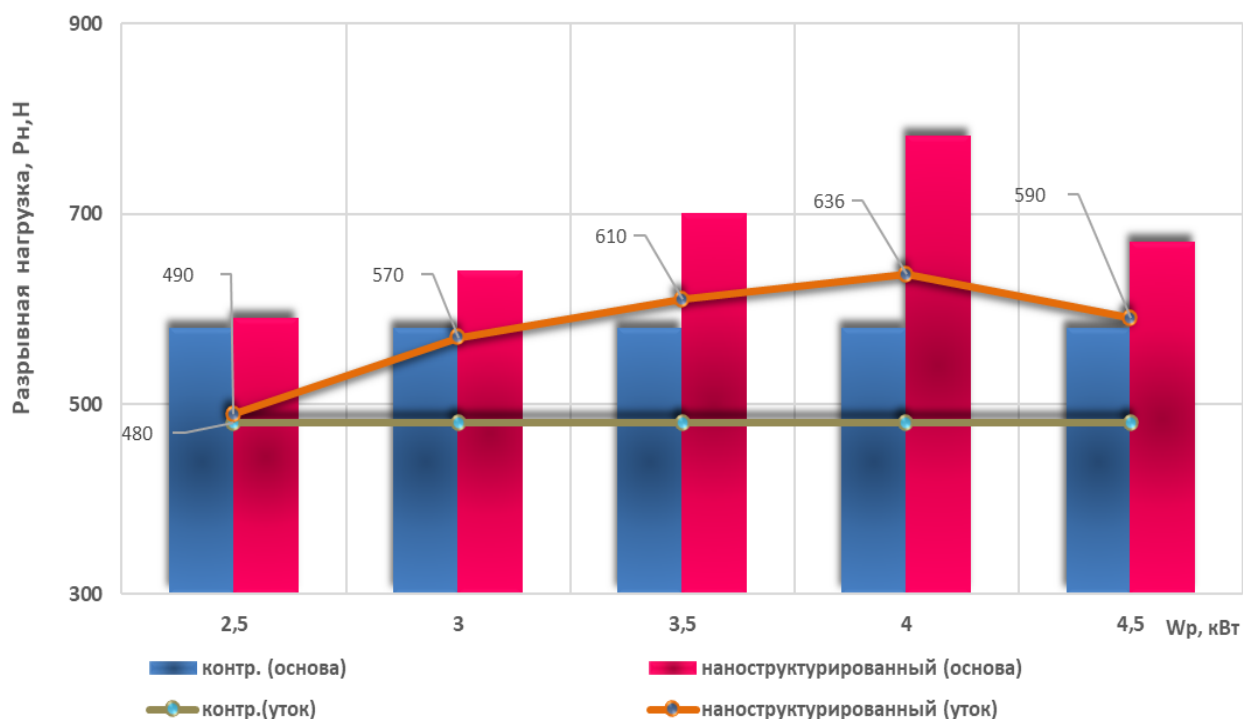


Рис. 3.4 – Зависимость разрывной нагрузки суровой ткани «Сукно шинельное» от мощности разряда ( $W_p$ ) ННТП в режиме:  $f=13,56$  МГц;  $P_k=25-27$  Па;  $\tau=1$  м/мин;  $G_{\text{возд}}=0,04$  г/с

Характер зависимости  $P_n = f(W_p)$  (рис. 3.4) изменяется в диапазоне от 2,5 до 4,5 кВт и носит экстремальный характер:  $P_n$  увеличивается до максимума при мощности разряда 4,0 кВт, после чего  $P_n$  немного снижается. Это объясняется тем, что концентрация электронов увеличивается с ростом мощности разряда, и в этом режиме происходит разрушение кератина шерсти.

Полученные результаты серии экспериментов убедительно показывают, что вид и расход плазмообразующего газа оказывают существенное взаимное влияние на  $P_n$  (рис. 3.5-3.6). Результаты тестирования зависимости  $P_n = f(G)$  (рис. 3.5) суровой ткани «Сукно шинельное» с водоотталкивающей отделкой 2С-4ВО аналогичен зависимости от мощности разряда. Минимальное значение  $P_n$  ткани составляет 782 Н по основе и 636 по утку при поддержании постоянного давления в вакуумной камере в пределах 25-27 Па,

времени обработки плазмой  $\tau = 1$  м /мин и мощности разряда  $W_p = 4,0$  кВт, расхода плазмообразующего газа 0,01-0,02 г/с (рис.3.5).

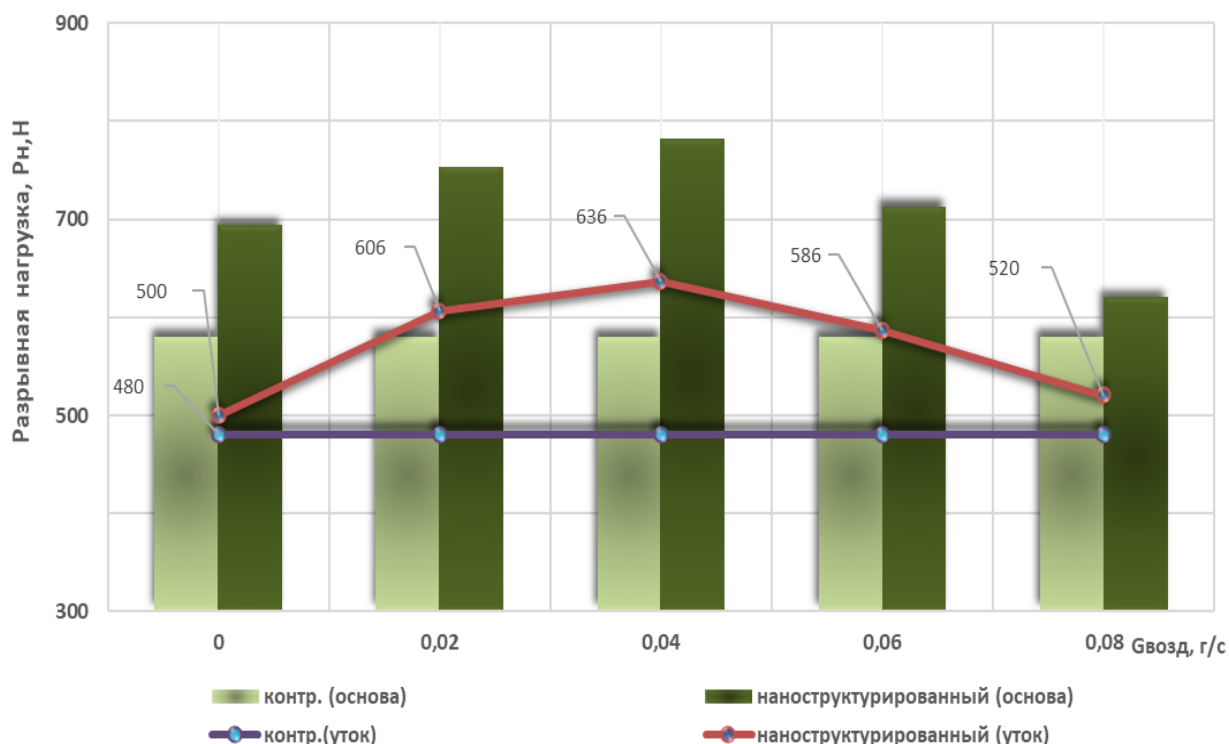


Рис. 3.5 – Зависимость разрывной нагрузки суровой ткани «Сукно шинельное» от расхода плазмообразующего газа ( $G_{\text{возд}}$ ), в режиме ННТП: ( $f$ )=13,56 МГц;  $W_p$ =4,0кВт;  $P_k$  =25-27 Па;  $\tau$ =1м/мин

Увеличение  $P_n$  до максимального значения 782 Н наблюдается в плазмообразующем газе воздух при  $G$  до 0,04 г/с. Дальнейшее увеличение  $G$  до 0,06-0,08 г/с, приводит к снижению  $P_n$ . В результате плазменного воздействия на ТМС «Сукно шинельное» с водоотталкивающей отделкой 2С-4ВО, разрывная нагрузка на 10–12 % выше в аргоне ( $P_n = 860$  Н), чем в воздухе ( $P_n = 782$  Н), что свидетельствует о влиянии вида плазмообразующих газов (рис.3.6).

Одной из характеристик для анализа полученных данных является вид используемого плазмообразующего газа. Поскольку разница в показателях  $P_n$  текстильных материалов невелика, технологический процесс наноструктурирования ТМС в основном предполагает использование воздуха в качестве плазмообразующего газа.

Измерение средних значений показателя качества  $P_n$  проводилось на ТМС «Сукно шинельное, серое» (87% шерсть, 13% п/э) с

водоотталкивающей обработкой 2С-4ВО для контрольного и наноструктурированного образцов по выбранному режиму ННТП:  $P_k = 25-27$  Па;  $W_p = 4,0$  кВт;  $\tau = 1$  м /мин;  $G_{\text{возд}} = 0,04$  г/с (рис. 3.7).

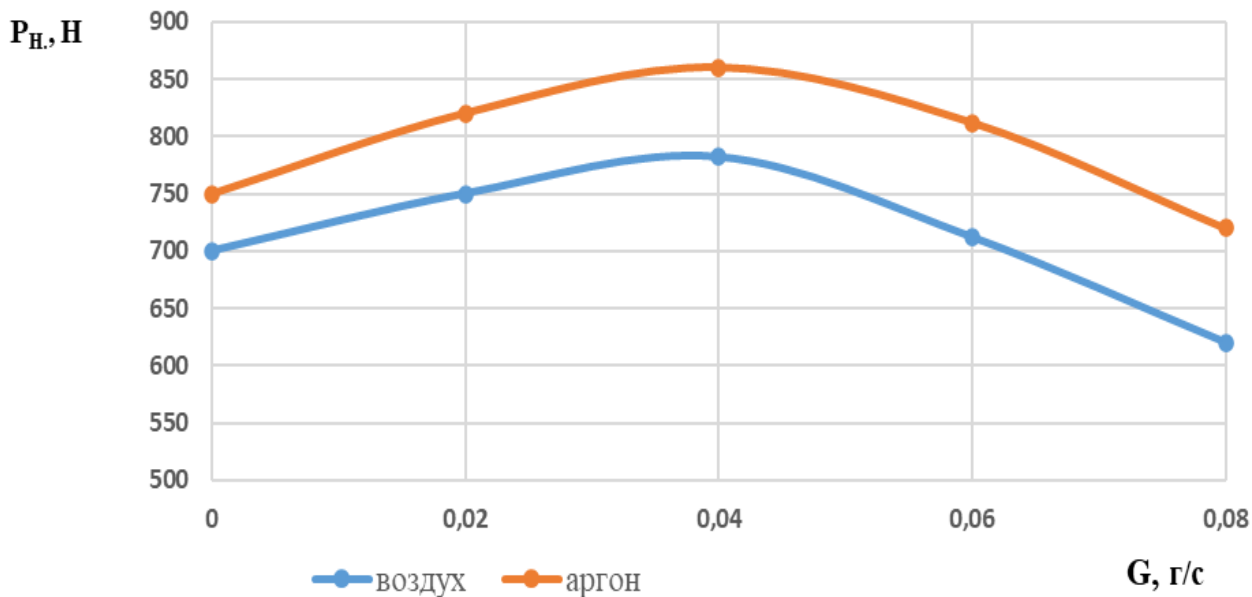


Рис. 3.6 – Зависимость разрывной нагрузки суровой ткани «Сукно шинельное» от видов плазмообразующих газов при ННТП в режиме:  $f=13,56$  МГц;  $W_p=4,0$ кВт;  $P_k = 25-27$  Па;  $G = 0,04$ г/с;  $\tau = 1$ м/мин.

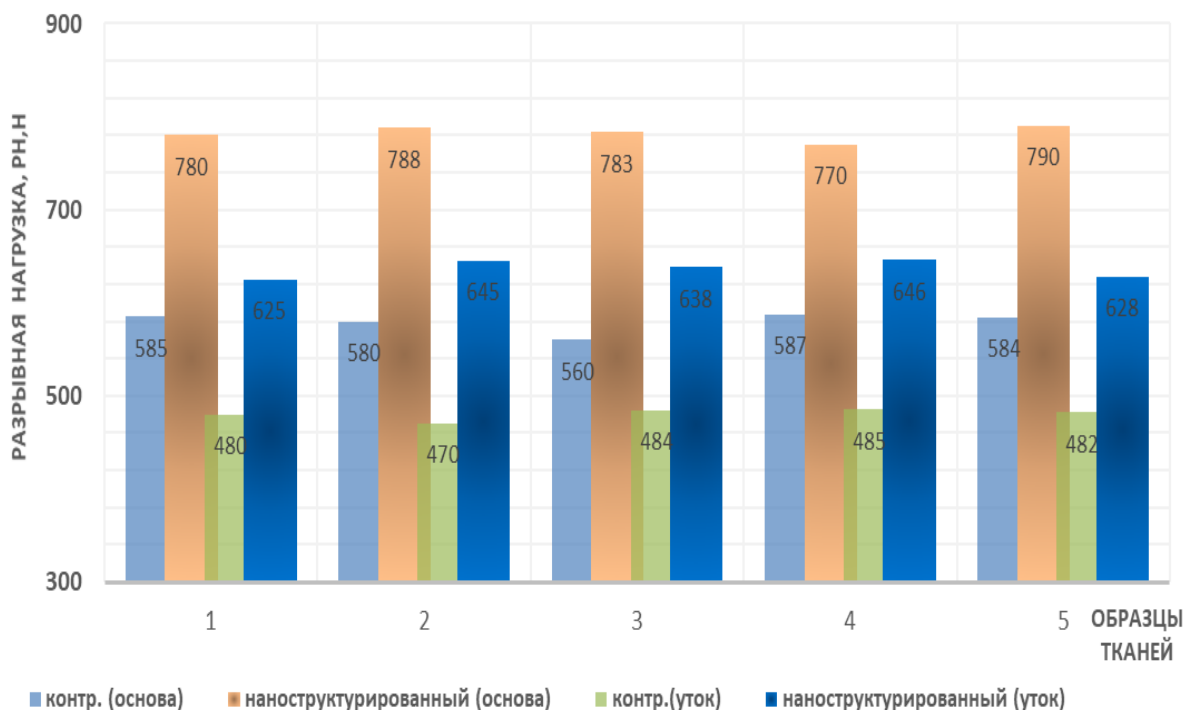


Рис. 3.7 – Гистограмма показателя разрывной нагрузки образцов суровой ткани «Сукно шинельное», режим ННТП:  $f=13,56$  МГц;  $P_k = 25-27$  Па;  $W_p=4,0$ кВт;  $\tau=1$ м/мин;  $G_{\text{возд}}=0,04$ г/с.

Полученные результаты серии экспериментов из пяти контрольных образцов убедительно показывают, что  $P_n$  ТМС «Сукно шинельное» с водоотталкивающей обработкой 2С-4ВО в среднем по основе составил 580 Н, а  $P_n$  уточной нити - 480 Н (рис. 3.7). ННТП суровых ТМС «Сукно шинельное» в режиме  $f=13,56$  МГц;  $P_k = 25-27$  Па;  $W_p=4,0$ кВт;  $\tau=1$ м/мин;  $G_{\text{возд}}=0,04$ г/с привел к повышению разрывной нагрузки по основе до 782 Н, а по утку до 636 Н. Средние значения  $P_n$  наноструктурированного образцов «Сукно шинельное» с водоотталкивающей обработкой 2С-4ВО в сравнении с контрольным образцом по основе увеличились на 34,9%, а по утку на 32,5%. Далее проведены исследования на образце «Сукно шинельное» с огнезащитной обработкой 2С-4ОП и построена гистограмма  $P_n$  по количеству образцов (рис.3.8).

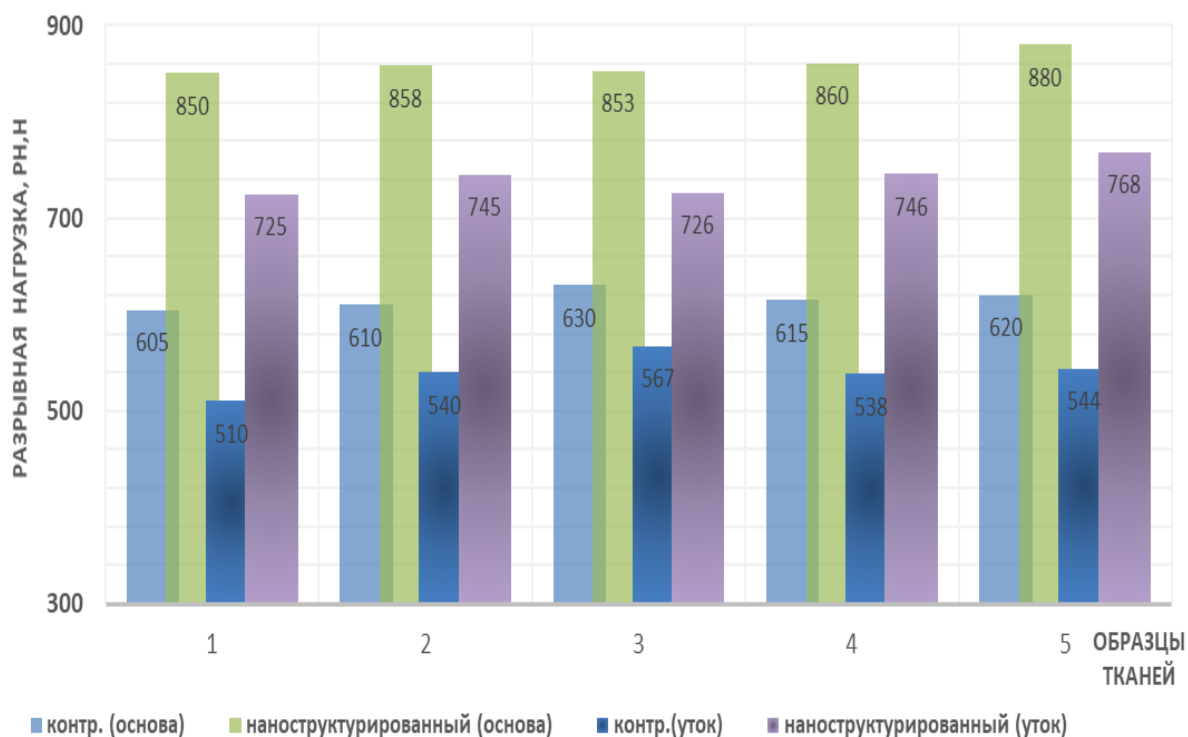


Рис. 3.8 – Гистограмма показателя разрывной нагрузки образцов суровой ткани «Сукно шинельное», режим ННТП:  $f=13,56$  МГц;  $P_k = 25-27$  Па;  $W_p=4,0$ кВт;  $\tau=1$ м/мин;  $G_{\text{возд}}=0,04$ г/с.

Экспериментальная гистограмма показателя качества  $P_n$  суровой ткани «Сукно шинельное» с огнезащитной обработкой 2С-4ОП представлена на рисунке 3.8. Используемые режимы обработки ННТП повлияли на возникновение локальных экстремумов (максимальных и минимальных



значений), из представленных гистограмм можно наблюдать, что прочность ткани ТМС «Сукно шинельное» увеличивается как по основе, так и по утку.

После пяти испытаний с фиксированными значениями  $W_p$  и  $G$ ,  $P_n$  увеличилось до 853 Н по основе и до 742 Н по утку, по сравнению с контрольным образцом, увеличение  $P_n$  составило в среднем 38,5% для основы и 34,5% для утка.

Максимальные показатели качества ТМС получили на тканях с огнестойкой пропиткой. В процессе производства ТМС «Сукно шинельное» особопрочный огнестойкий препарат PyrovatexT проникает внутрь наноструктурированного волокна и за счет образования прочных связей с шерстяным волокном не исключено их упрочняющее воздействие.

В результате выполнения значительного комплекса экспериментов по исследованию показателей качества ТМС в зависимости от расхода плазмообразующего газа ( $G_{\text{возд.}}$ ), времени воздействия и мощности разряда на образцах суровых и расшлихтованных тканей «Полульняная парусина», которые представлены на рисунках 3.9-3.12, удалось получить инновационные технические решения.

При постоянном  $P_k = 20-21$  Па,  $G_{\text{возд}} = 0,01-0,02$  г/с и  $W_p = 3,5$  кВт, соответственно, минимальные значения  $P_n$  контрольных полульняных тканей варьировались от 978 Н до 1100 Н. Как видно из рисунка 3.9, в наноструктурированных полульняных тканях  $P_n$  увеличивается при повышении  $W_p$  и  $G_{\text{возд}}$  до 0,04 г/с, достигая максимума 1300-1390 Н по основе и утку. Дальнейшее увеличение  $G_{\text{возд}}$  от 0,06 г/с до 0,08 г/с, расхода теплового потока, мощности разряда, наблюдается снижение  $P_n$  по основе до 1200 Н и по утку до 1060 Н.

При этом в расшлихтованных полульняных тканях показатели  $P_n$  варьировались от 835 Н до 950 Н в контрольных образцах и в наноструктурированных образцах от 1100 Н до 1320 Н (рис.3.10).

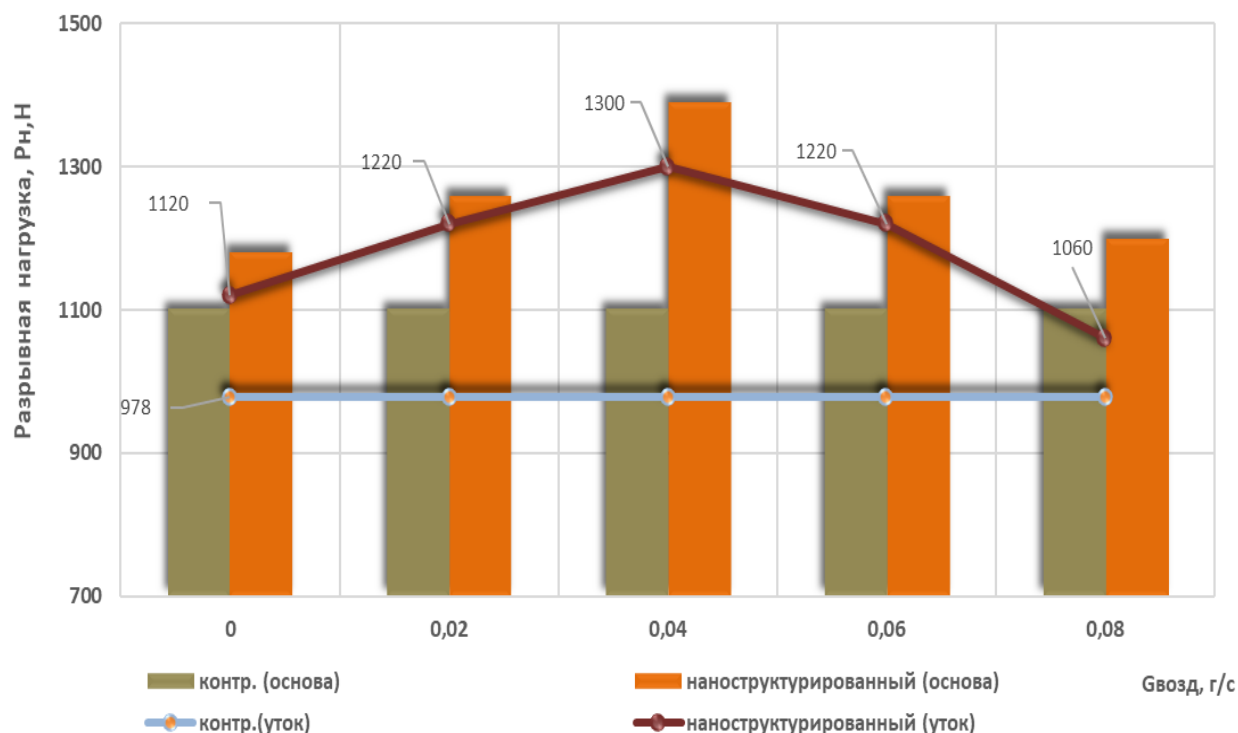


Рис. 3.9 – Гистограмма показателя разрывной нагрузки суровой ткани «Полульняная парусина» (лен 50%, хл. 50%) от расхода плазмообразующего газа ( $G_{\text{возд}}$ ), в режиме НТПП:  
 $f=13,56$  МГц;  $P_{\text{к}}=20-21$  Па;  $W_{\text{р}}=3,5$  кВт;  $\tau=1$  м/мин

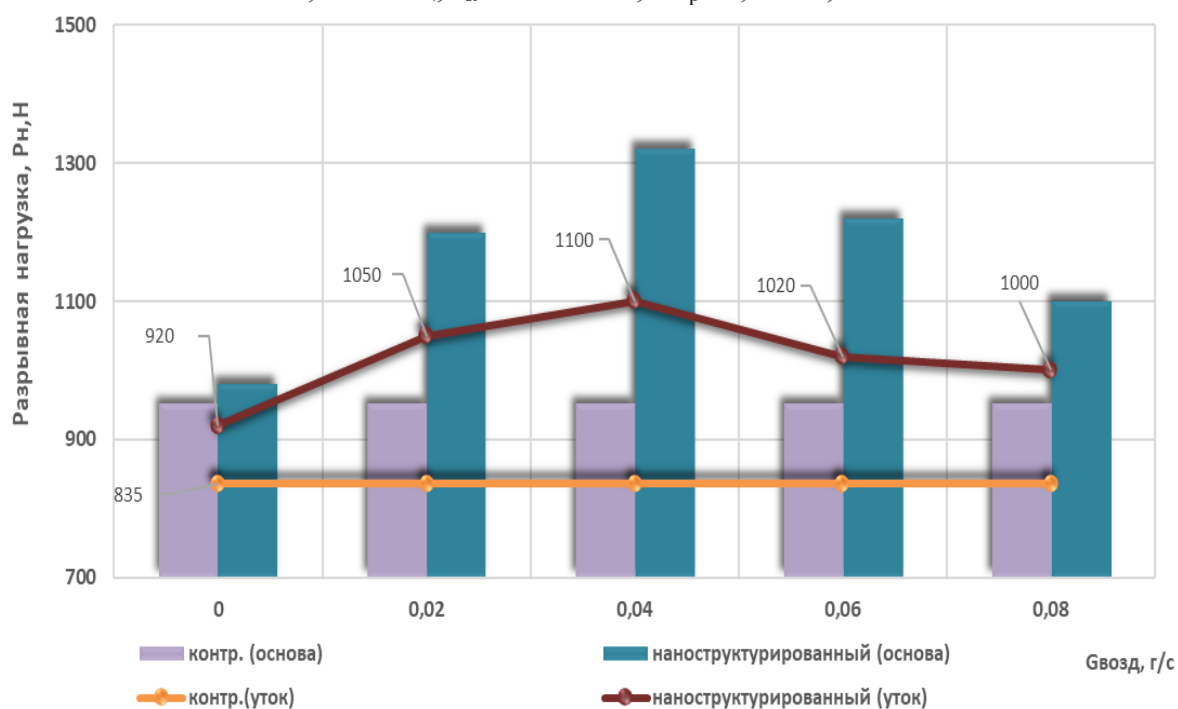


Рис. 3.10 – Гистограмма показателя разрывной нагрузки расшлихтованной ткани «Полульняная парусина» (лен 50%, хл. 50%) от расхода плазмообразующего газа ( $G_{\text{возд}}$ ), в режиме НТПП:  
 $f=13,56$  МГц;  $P_{\text{к}}=20-21$  Па;  $W_{\text{р}}=3,5$  кВт;  $\tau=1$  м/мин

Исследования  $P_{\text{н}}$  расшлихтованной ткани «Полульняная парусина» с водоупорной и огнестойкой отделкой (лен 50%, хл. 50%) от времени

воздействия ННТП пониженного давления и мощности разряда, представлены на рис. 3.11-3.12, где наглядно можно увидеть, что максимальный показатель  $P_n$  расшлихтованной ткани достигается при  $\tau$  обработки 1 м/мин и  $W_p$  равное 3,5 кВт.

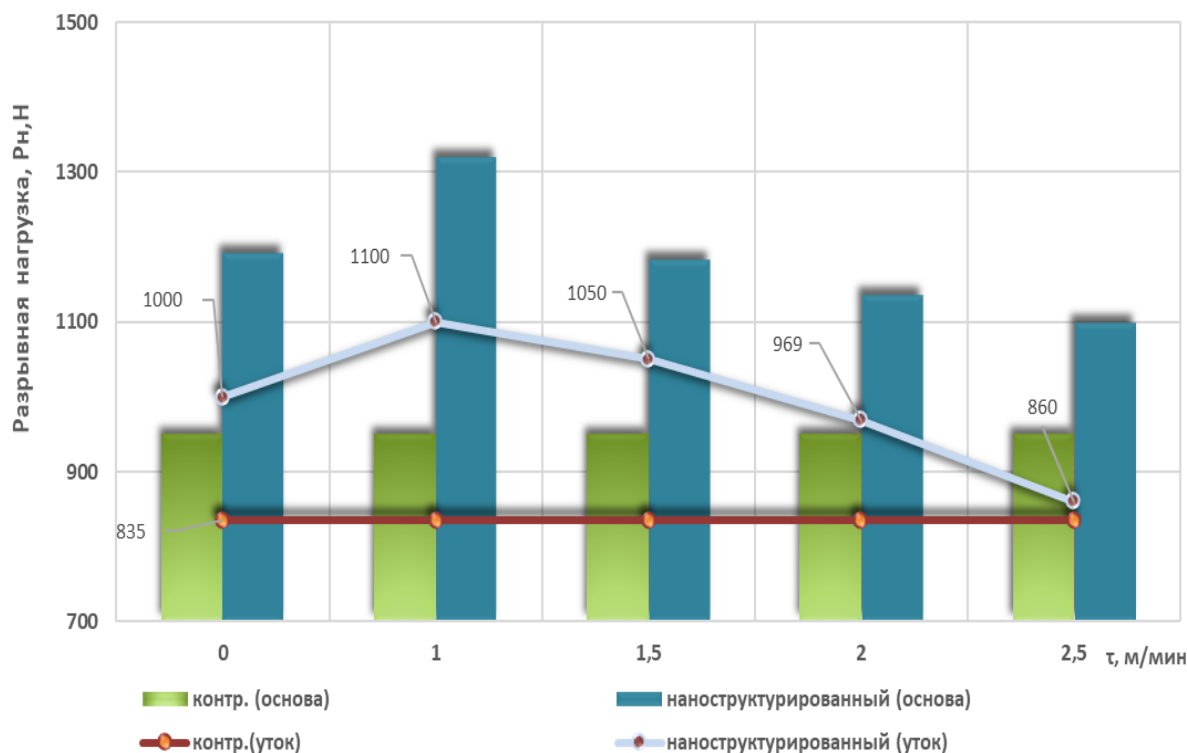


Рис. 3.11 – Гистограмма показателя разрывной нагрузки расшлихтованной ткани «Парусина полульняная» (лен 50%, хл.50%) от времени ННТП, в режиме:  $f=13,56$  МГц;  $P_k=20-21$  Па;  $W_p=3,5$ кВт;  $G_{\text{возд}}=0,04$ г/с.

Как видно из рисунков 3.11, в наноструктурированной расшлихтованной ткани «Полульняная парусина» (лен 50%, хл 50%), показатели  $P_n$  уменьшились по основе на 5,3%, а по утку на 18% по сравнению с суровыми ТМС, так как по основе располагаются более прочные льняные нити, а по утку хлопковые. Следует отметить, что в ТМС «Полульняная парусина» локальные максимумы 24,9% и 31,6% разрывной нагрузки наблюдались в расшлихтованных нитях основы и утка соответственно, которые возникали после наноструктурирования ННТП при увеличении  $W_p$  до 3,5 кВт в плазмообразующем газе воздух. При этом  $P_k$  и  $G$  оставались постоянными (рис. 3.12). Тепловой поток оказывал влияние больше при  $W_p = 4,5$  кВт, что привело к термическому разрушению образцов.

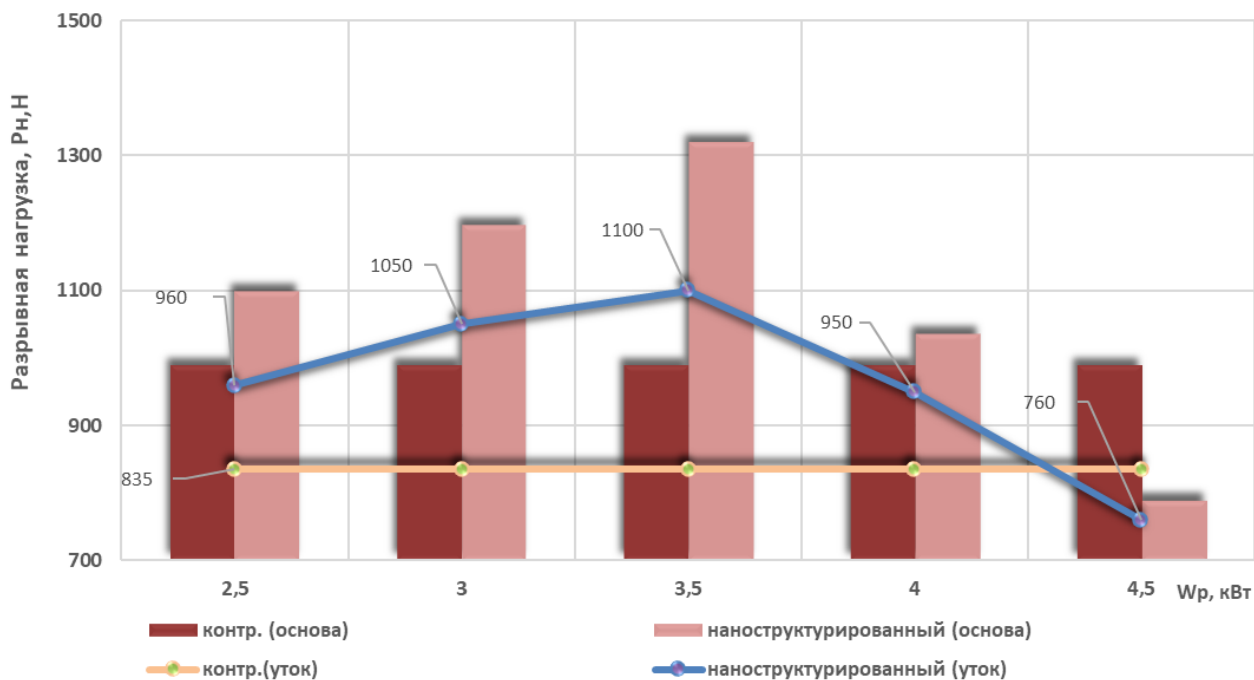


Рис.3.12 – Гистограмма показателя разрывной нагрузки расшлихтованной ткани «Парусина полульняная» (лен 50%, хл.50%) от мощности разряда, в режиме ННТП:  $f=13,56$  МГц;  $P_k=20-21$  Па;  $\tau=1$  м/мин;  $G_{\text{возд}}=0,04$  г/с.

Как видно из гистограммы на рисунке 3.12, повышение разрывной нагрузки наблюдается в наноструктурированных ТМС «Полульняная парусина» на 24,9 % по основе и на 31,6% по утку при  $W_p$  до 3,5 кВт. Постоянными остаются  $P_k$  и  $G$ , повышаются мощность разряда (рис. 3.12). В результате дальнейшего превышения до  $W_p=4,5$  кВт, которое тратится на увеличение теплового потока, приводит к термическому разрушению расшлихтованных волокон и, как следствие, к двукратному снижению значения  $P_n$ .

Наноструктурирование водо- и огнестойкой расшлихтованной ткани «Полульняная парусина» (50% льна, хл.50%) в режиме ННТП ( $P_k$  от 20 до 21 Па;  $W_p=3,5$  кВт;  $\tau=1$  м/мин;  $G_{\text{возд}}=0,04$  г/с,) привело к повышению показателя  $P_n$  по основе от 1099 до 1320 Н, а по утку от 960 до 1100 Н (рис.3.10-3.12).

Среднее значение  $P_n (\bar{X})$  для наноструктурированных образцов ткани «Полульняная парусина» увеличилось на 36,7% по основе и на 29,1% по утку, относительно контрольных образцов. Для оценки результатов показателей качества ТМС рассчитали средние значения показателя  $P_n (\bar{X})$  для контрольного и наноструктурированного образца:

$$\bar{X} = \Sigma \bar{X}_i/n, \quad (3.1)$$

где  $\bar{X}_i$  - значение  $i$ -го показателя;

$n$  - количество измерений.

На рисунке 3.13 представлены гистограммы  $P_n$  образцов тканей «Полульняная парусина» с различным сырьевым составом волокон хлопка и льна. Результаты исследования суровой ТМС «Полульняная парусина» (50% хл., 50% лен), п/пл/ 530±40 г/м<sup>2</sup>, среднее значение  $P_n$  выше в суровых ТМС, по сравнению с расшлихтованными, что составило по основе до 15,7%, а по утку до 18,1%.

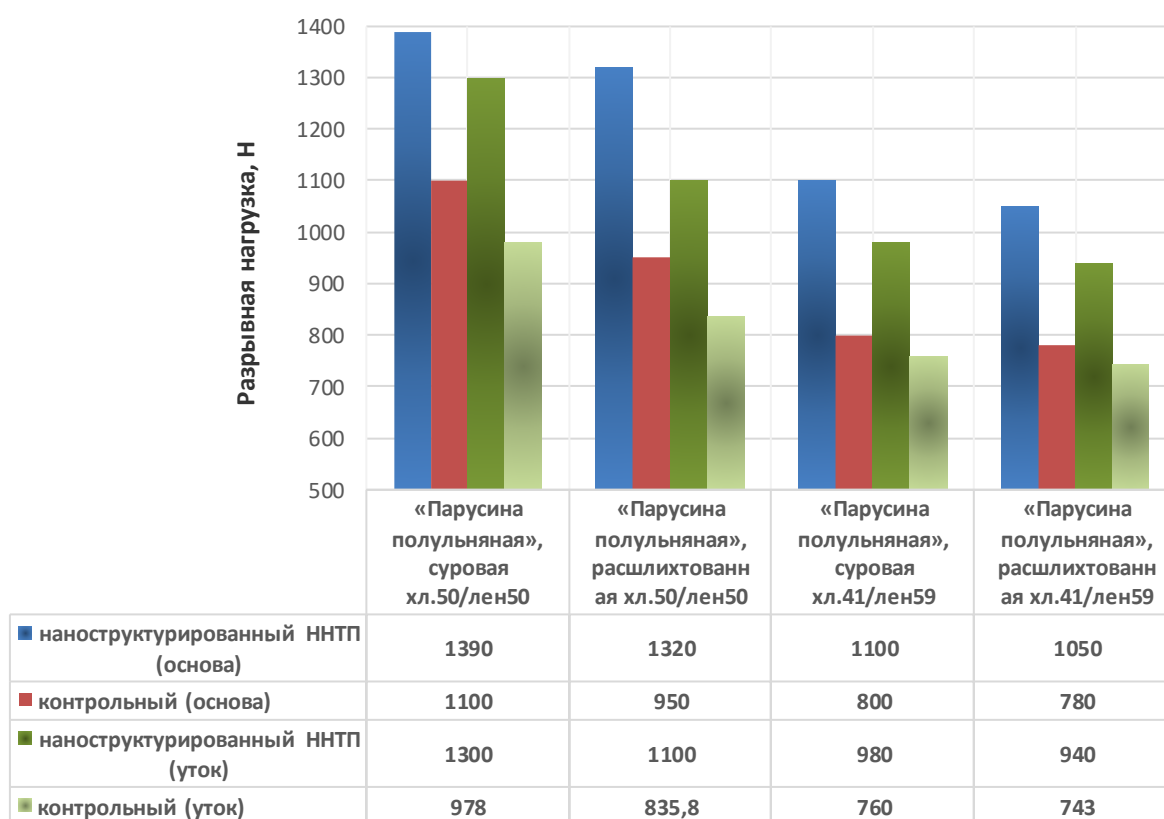


Рис.3.13 – Гистограмма разрывной нагрузки суровой и расшлихтованной ТМС «Парусина полульняная», в режиме ННТП:  $f=13,56$  МГц;  $P_k=20-21$  Па;  $\tau=1$  м/мин;  $G_{возд}=0,04$  г/с.

Итоговые результаты показателя качества образцов суровых и расшлихтованных ТМС «Полульняная парусина» по количественной характеристике – относительной разрывной нагрузки ( $\Delta P_n$ ) после воздействия ННТП пониженного давления при  $P_k=20-22$  Па;  $W_p=3,5$  кВт;  $\tau=1$  м/мин;

$G=0,04\text{г/с}$ , с использованием плазмообразующих газов аргон и воздух представлено в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Сравнительные показатели качества суровой и расшлихтованной ТМС «Парусина полульняная» по разрывной нагрузке

ТМС	Волокнистый состав, %	Плотность, г/м <sup>2</sup>	Относительная разрывная нагрузка, $\Delta P_n$ , %			
			Основа		Уток	
			аргон	воздух	аргон	воздух
«Парусина полульняная» (суровая), артикул 11292	хл. 50%, лен 50%	550±40	28,4	26,3	34,8	32,9
«Парусина полульняная» (расшлихтованная), артикул 11292	хл. 50%, лен 50%	550±40	25,2	24,9	33,6	31,6
«Парусина полульняная» (суровая), артикул 11293	хл.41%, лен 59%	450±40	38,6	37,5	29,1	28,9
«Парусина полульняная» (расшлихтованная), артикул 11293	хл.41%, лен 59%	450±40	35,5	34,6	28,8	26,5

По результатам тестирования определено, что максимальные показатели увеличения  $\Delta P_n$  до 38,6% по основе наблюдаются у суровых ТМС «Полульняная парусина» (хл.41%, лен 59%), а также «Полульняная парусина» (хл.50%, лен 50%) максимальное повышение  $\Delta P_n$  по утку до 34,8% преимущественно в плазмообразующем газе аргон.

Повышение прочности ТМС обусловлена 100% содержанием целлюлозы, которая упорядочена по структуре и имеет увеличенную кристаллическую фазу. Но в ТМС «Полульняная парусина» (хл.41%, лен 59%) за счет содержания в составе большего количества льняных волокон прочность выше на 3,8% по сравнению ТМС «Полульняная парусина» (хл.50%, лен 50%), поскольку в составе льна содержится сложная целлюлоза (от 600 до 1000

параллельных цепочек и только 6-7% аморфной фазы), поэтому его прочность на разрыв выше, чем у хлопка.

После обработки в плазмообразующих газах аргон и воздух, прочность ТМС различается менее чем на 2%. Поскольку воздух является компонентом аргона и содержит около 0,9% по объему, экономически выгоднее использовать воздух в технологическом процессе наноструктурирования ТМС.

Перспективными для исследований являются экспериментальные образцы суровых тканей, наноструктурированных потоком ННТП в воздухе, так как  $\Delta P_n$  суровых и расшлихтованных ТМС после их наноструктурирования в ННТП отличается не более чем на 4%. Следовательно дальнейшие исследования показателей качества ТМС будем проводить на суровых тканях, а затем наносить отделочные ООП, МВО и СКПВО пропитки.

Таким образом, серия экспериментальных результатов по разрывной нагрузке ТМС убедительно показывает, что анализ зависимостей аналогичен для всех исследованных образцов. Это свидетельствует об общей закономерности эффектов ННТП для всех исследованных образцов, когда на характеристики показателей качества образца влияют время обработки, мощность разряда, вид и скорость потока плазмообразующего газа.

**Относительное разрывное удлинение ( $\Delta l$ , %)**, как и разрывная нагрузка входит в стандартный показатель качества ТМС, что влияет на эластичность, несминаемость и стойкость к истиранию спецодежды [398].

Графики зависимости  $\Delta l=f(\tau)$  и  $\Delta l=f(Wp)$  ТМС «Сукно шинельное 2С-4ВО» и «Сукно шинельное 2С-4ОП» после воздействия ННТП пониженного давления для основной и уточной нитей в следующих режимах:  $f = 13,56$  МГц;  $P_k = 25-27$  Па;  $G = 0,04$  г/с, плазмообразующий газ – воздух, приведены на рисунках 3.14 и 3.15.

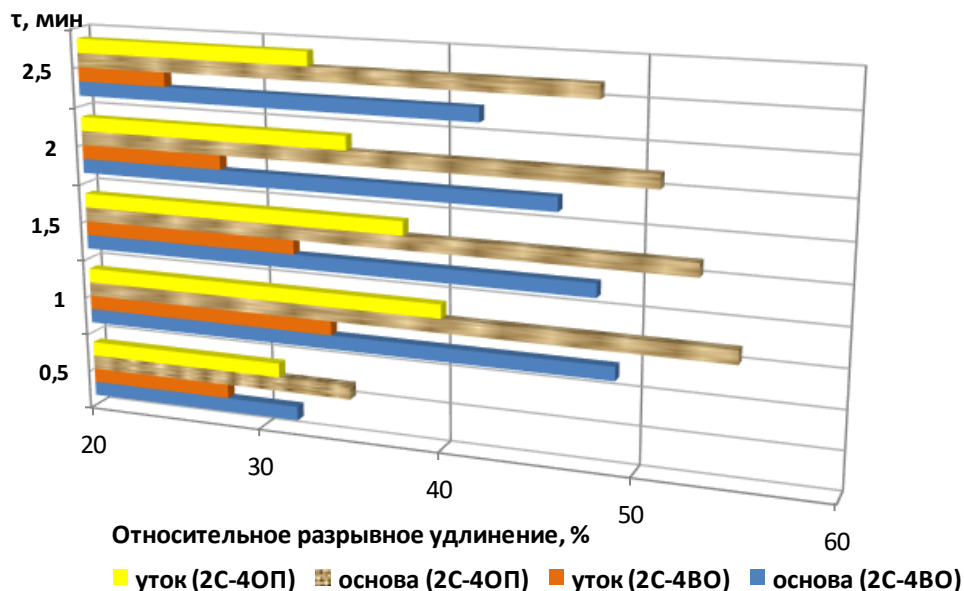


Рис. 3.14 – Гистограмма относительного разрывного удлинения ТМС «Сукно шинельное 2С-4ВО» и «Сукно шинельное 2С-4ОП» от времени воздействия НТПП, в режиме:  
 $f=13,56$  МГц;  $P_k=25-27$  Па;  $W_p=4,0$  кВт;  $G_{возд.}=0,04$  г/с.

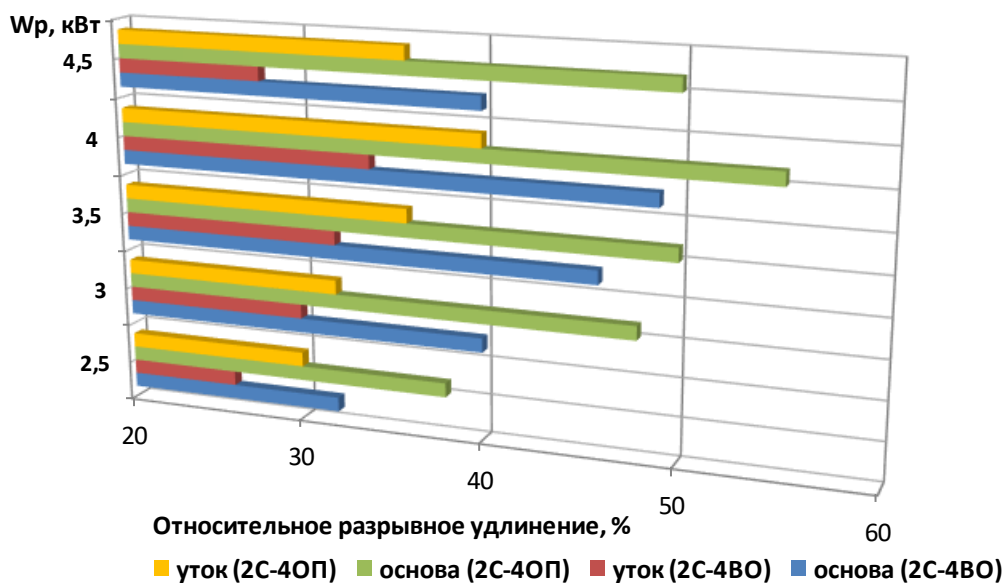


Рис. 3.15 – Гистограмма относительного разрывного удлинения ТМС «Сукно шинельное 2С-4ВО» и «Сукно шинельное 2С-4ОП» от мощности разряда, в режиме НТПП:  
 $f=13,56$  МГц;  $\tau=1$  м/мин;  $P_k=25-27$  Па;  $G_{возд.}=0,04$  г/с.



Исследование ТМС по времени воздействия ННТП (рис. 3.14) и мощности разряда (рис. 3.15) показало, что контрольные и наноструктурированные полотна «Сукно шинельное 2С-4ВО» имели максимальное относительное удлинение при растяжении 45 % по основе и 39 % по утку.

Одной из особенностей анализа полученных данных является также вид плазмообразующего газа (рис. 3.16): для выбранного режима наноструктурирования ТМС максимальное увеличение показателя качества достигнуто в основном при использовании плазмообразующего газа аргона, в частности  $\Delta l$  по основе увеличилось до 49% по сравнению с контрольным образцом и до 42% в утке. Экспериментально доказано, что изменение  $\Delta l$  в результате воздействия плазмообразующих газов аргона и воздуха составляет менее 5%, а поскольку аргон является компонентом воздуха, экономически выгоднее использовать воздух.

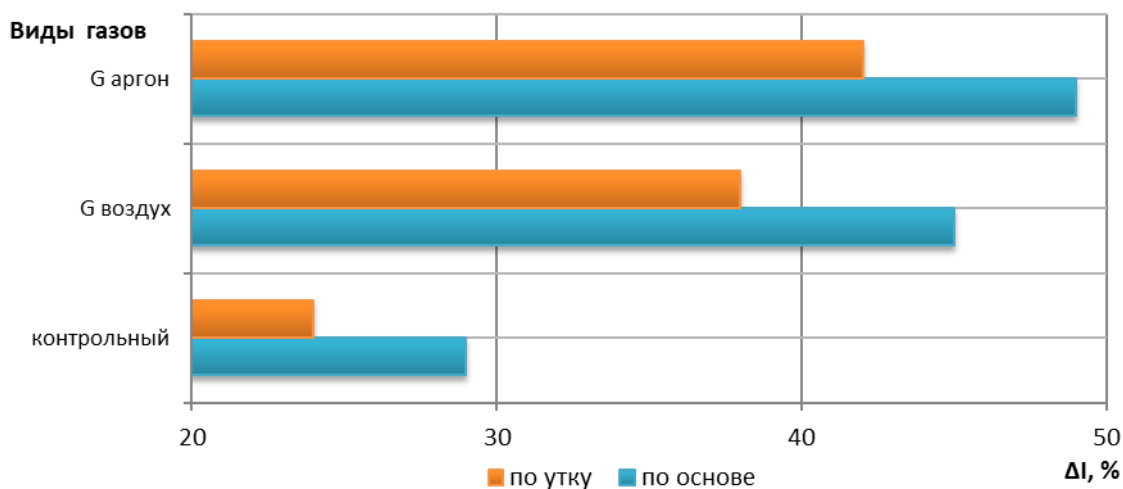


Рис. 3.16 – Зависимость относительного разрывного удлинения ТМС «Сукно шинельное 2С-4ОП» от видов плазмообразующих газов, в режиме ННТП:  $W_p = 4,0 \text{ кВт}$ ;  $P_k = 25-27 \text{ Па}$ ;  $G = 0,04 \text{ г/с}$ ;  $\tau = 1 \text{ м/мин}$ .

На рисунках 3.17 и 3.18 представлены гистограммы зависимостей  $\Delta l = f(\tau)$  и  $\Delta l = f(W_p)$  для экспериментального образца 50% хлопка + 50% льна ТМС «Полульняная парусина» (образец 1) и 41% хлопка + 59% льна ТМС (образец 2), соответственно.

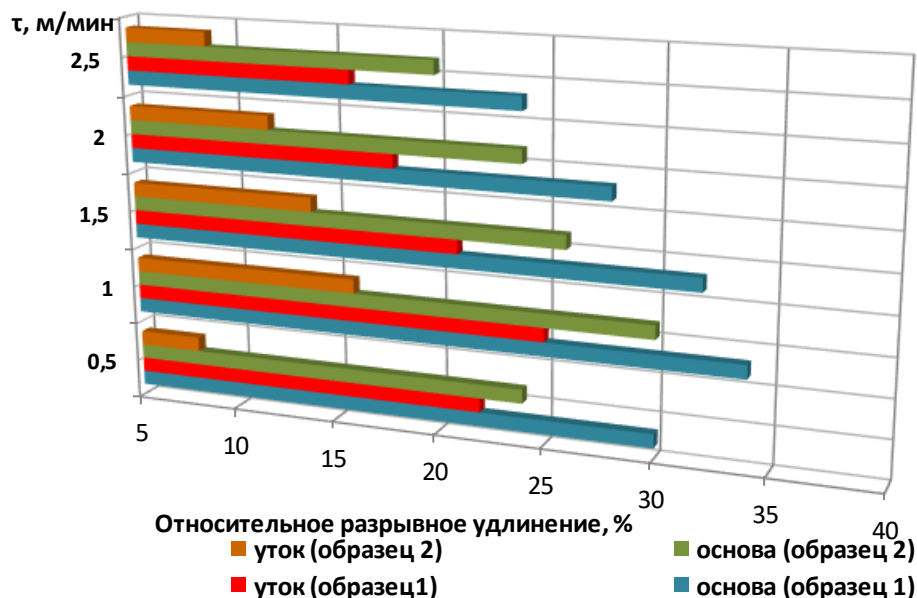


Рис. 3.17 – Гистограмма относительного разрывного удлинения ТМС «Парусина полульняная» состав 50% хлопка + 50% льна (образец 1), «Парусина полульняная» состав 41% хлопка + 59% льна (образец 2) от времени воздействия плазмы, в режиме ННТП:  $f=13,56$  МГц;  $P_k=20-21$  Па;  $W_p=3,5$  кВт;  $G_{возд}=0,04$ г/с.

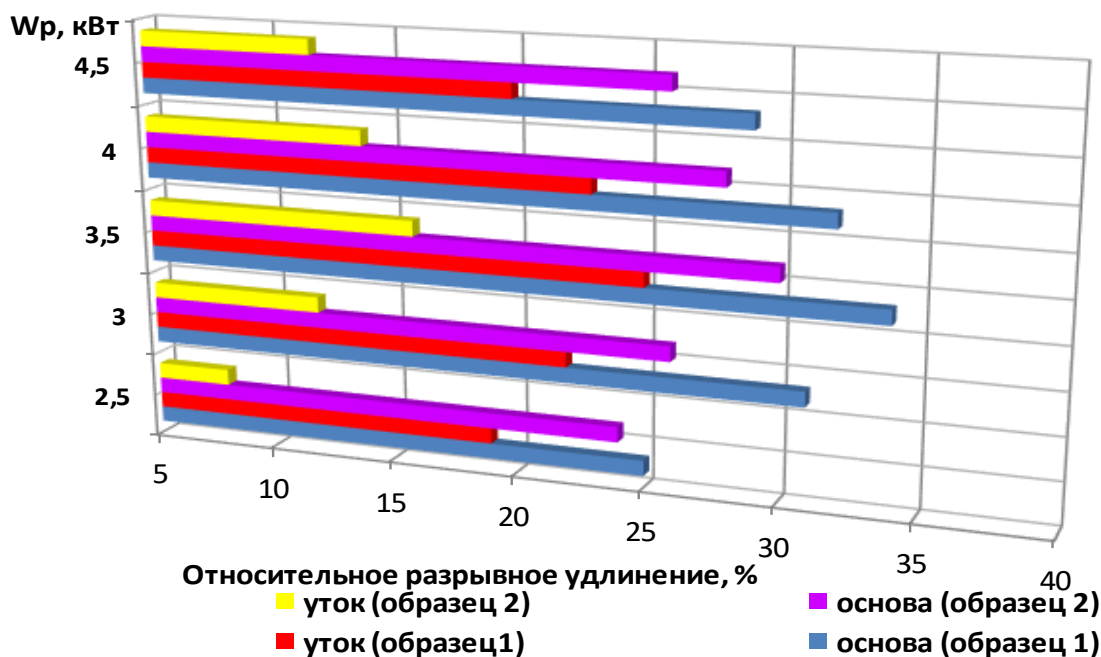


Рис. 3.18 – Гистограмма показателей относительного разрывного удлинения ТМС «Парусина полульняная» в зависимости от мощности разряда, в режиме ННТП:  $f=13,56$  МГц;  $P_k=20-21$  Па;  $\tau=1$  м/мин;  $G_{возд}=0,04$ г/с.

Как видно из рисунка 3.17, при  $\tau = 1$  м/мин и  $W_p = 3,5$  кВт  $\Delta l$  увеличилось до 19,4% по основе и 20,1% по утку по сравнению с

контрольным образцом 1. Установлено, что ТМС «Полульняная парусина», экспериментальный образец составом 41% хлопка и 59% льна (образец 2) (рис. 3.18), после наноструктурирования образцов средние значения  $\Delta l$  увеличились на 32,0% в основной и 45,0% в уточной нити по сравнению с контрольным образцом 2.

В таблице 3.2 приведены результаты исследования количественных характеристик показателя качества ТМС -  $\Delta l$  относительно контрольного образца при воздействии ННТП пониженного давления в режиме:  $f = 13,56$  МГц;  $P_k = 20-21$  Па;  $W_p = 3,5$  кВт;  $\tau = 1$  м/мин;  $G = 0,04$  г/с, с использованием аргона и воздуха в качестве плазмообразующих газов.

Таблица 3.2 – Показатели качества ТМС по разрывному удлинению

ТМС	Волокнистый состав, %	Плотность, г/м <sup>2</sup>	Разрывное удлинение ТМС относительно контрольных образцов $\Delta l$ , %			
			Основа		Уток	
			аргон	воздух	аргон	воздух
«Парусина полульняная» (суровая), артикул 11292	хлопок 50%, лен 50%	530±40	22,0	19,4	22,8	20,1
«Парусина полульняная» (расшлихтованная), артикул 11292	хлопок 50%, лен 50%	530±40	19,8	17,0	20,3	18,8
«Парусина полульняная» (суровая), артикул 11293	хлопок 41%, лен 59%	450±40	36,6	32,0	47,2	45,0
«Парусина полульняная» (расшлихтованная), артикул 11293	хлопок 41%, лен 59%	450±40	31,3	29,8	37,5	36,8

Таким образом, относительное удлинение при разрыве является показателем, влияющим на качество и пригодность изделий специального

назначения. Доказано, что наноструктурированные образцы полученной ТМС «Полульняная парусина» достигают относительного удлинения при разрыве 45,0% в плазмообразующем газе воздух и 47,2% в плазмообразующем газе аргон [401].

*Стойкость тканей к истиранию* является основной причиной износа ТМС при эксплуатации в производственных условиях [69,402]. В таблицах 3.3 и 3.4 приведены результаты исследований параметров образцов «Сукно шинельное», подвергнутых воздействию ННТП. На основании проведенных исследований установлено, что износостойкость ТМС после наноструктурирования с использованием ННТП повышается.

По результатам исследования экспериментальных образцов и анализа таблиц 3.3 и 3.4 установлена стойкость к истиранию образцов ТМС «Сукно шинельное» 2С-4ВО и ТМС «Сукно шинельное» 2С-4ОП с огнезащитной обработкой. Максимальное улучшение достигается при определенном режиме наноструктурирования ткани при  $P_k=25-27$ Па,  $W_p=4,0$  кВт,  $\tau=1$ м/мин,  $G_{возд}=0,04$  г/с.

Таблица 3.3 – Изменение стойкости к истиранию ТМС «Сукно шинельное 2С-4ВО» от параметров наноструктурирования ННТП: ( $G = 0,04$  г/с;  $\tau=1$ м/мин;  $f = 13,56$  МГц)

Мощность разряда, $W_p$ , кВт	Стойкость к истиранию, циклы при давлении в вакуумной камере, $P_k$ (Па)			
	$P_k = 22$	$P_k = 25$	$P_k = 27$	$P_k = 29$
2,0	17 200	24 400	25 900	18 200
2,5	18 400	26 200	26 800	19 400
3,0	18 800	27 800	27 200	20 800
3,5	19 600	28 400	28 200	22 600
4,0	18 900	<b>29 000</b>	<b>29 000</b>	26 900
4,5	18 200	27 900	27 800	24 200
контрольный образец	25 000			

Износостойкость опытных образцов ТМС с покрытием 2С-4ВО и 2С-4ОП составила 29 000 циклов и 31 000 циклов соответственно. В то же время

контрольные образцы имели 25 000 и 27 000 циклов соответственно, что превышает требование ГОСТа не менее 600 циклов. Стойкость к износу после воздействия потока ННТП увеличилась на 16 % для 2С-4ВО и на 14,8 % для 2С-4ОП по сравнению с контрольным образцом.

Таблица 3.4 – Изменение стойкости к истиранию ТМС «Сукно шинельное» крашенное серое 2С-4ОП от параметров наноструктурирования ННТП: ( $G = 0,04$  г/с;  $\tau=1$ м/мин;  $f = 13,56$  МГц)

Мощность разряда, $W_p$ , кВт	Стойкость к истиранию, циклы при давлении в вакуумной камере, $P_k$ (Па)			
	$P_k = 22$	$P_k = 25$	$P_k = 27$	$P_k = 29$
2,5	27 200	24 800	25 400	26 400
3,0	28 400	26 400	26 700	27 300
3,5	28 800	27 900	27 600	28 300
4,0	29 300	<b>31 000</b>	<b>31 000</b>	29 400
4,5	28 900	29 400	29 200	28 200
5,0	28 200	28 500	28 600	25 500
контрольный образец	27 000			

Проведены исследования экспериментальных образцов ТМС «Полульняная парусина» содержащих 50 % хлопка и 50% льна (образец 1) и 41% хлопка и 59% льна (образец 2), имеющие водоупорную и огнезащитную отделку. Результаты исследования образцов ТМС по параметрам наноструктурирования ННТП представлены в таблицах 3.5 и 3.6, соответственно.

По результатам исследования опытного образца ТМС и анализа, приведенного в таблицах 3.5 и 3.6, доказано, что стойкость к истиранию водостойкого и огнестойкого текстильного материала «Полульняная парусина» повышается при воздействии ННТП ( $P_k = 20-21$  Па,  $W_p = 3,5$  кВт,  $\tau = 1$  м/мин,  $G_{\text{возд.}} = 0,04$  г /с).

Стойкость к истиранию контрольного образца 1 ( 50% льна и 50% хлопка) составила 750 циклов по ГОСТ 11292 и 2800 циклов для экспериментального образца. В то же время для образца 2 (59% льна и 41%

хлопка) стойкость к истиранию превысила 600 циклов по ГОСТу, что соответствует 700 и 3000 циклам соответственно. После воздействия потока ННТП стойкость к истиранию ТМС «Полульняная парусина» выше в 3,7 раза (образец 1) и в 4,28 раза (образец 2), чем у контрольных образцов.

Таблица 3.5 – Изменение стойкости к истиранию ТМС «Парусина полульняная суровая» (50% хлопка и 50% льна) от параметров наноструктурирования ННТП:  $G = 0,04$  г/с;  $\tau = 1$  м/мин;  $f = 13,56$  МГц

Мощность разряда, $W_p$ , кВт	Стойкость к истиранию, циклы при давлении в вакуумной камере, $P_k$ (Па)			
	$P_k = 18$	$P_k = 20$	$P_k = 21$	$P_k = 22$
2,0	2420	2550	2570	2350
2,5	2560	2630	2640	2470
3,0	2690	2750	2760	2520
3,5	2700	<b>2800</b>	<b>2800</b>	2650
4,0	2650	2730	2740	2520
4,5	2600	2680	2600	2450
контрольный образец	750			

Таблица 3.6 – Изменение стойкости к истиранию ТМС «Парусина полульняная суровая» (41% хлопка и 59% льна) от параметров наноструктурирования ННТП:  $G = 0,04$  г/с;  $\tau = 1$  м/мин;  $f = 13,56$  МГц

Мощность разряда, $W_p$ , кВт	Стойкость к истиранию, циклы при давлении в вакуумной камере, $P_k$ (Па)			
	$P_k = 18$	$P_k = 20$	$P_k = 21$	$P_k = 22$
2,0	2320	2450	2470	2250
2,5	2460	2530	2540	2370
3,0	2590	2650	2660	2420
3,5	2600	<b>3000</b>	<b>3000</b>	2550
4,0	2550	2630	2640	2420
4,5	2500	2580	2500	2350
контрольный образец	700			

В таблице 3.7 представлены результаты исследования показателей качества ТМС по стойкости к истиранию в результате воздействия ННТП пониженного давления по сравнению с контрольными образцами ТМС.

Таблица 3.7 – Показатели качества ТМС по стойкости к истиранию

ТМС	Волокнистый состав, %	Плотность, г/м <sup>2</sup>	Стойкость к истиранию		
			Циклы		Увеличение %
			контр.	ННТП	
Сукно шинельное 2С-4ВО, артикул 6425	шерсть 87%, полиэфир 13%	760	25000	29000	16,0
Сукно шинельное 2С-4ОП, артикул 6425	шерсть 87%, полиэфир 13%	760	27000	31000	14,8
«Парусина полульняная» (суровая), артикул 11292	хлопок 50%, лен 50%	530±40	750	2800	273,3
«Парусина полульняная» (суровая), артикул 11293	хлопок 41%, лен 59%	450±40	700	3000	328,5

Исходя из анализа, представленного в таблице 3.7, после объемной плазменной обработки ТМК изменяется его структура и поверхностная плотность, что способствует повышению износостойкости всех исследуемых образцов с 14,8 до 328,5 % и предотвращению преждевременного износа специальной одежды. Качественные показатели износостойкости полученных наноструктурированных ТМС соответствуют требованиям ГОСТ Р 57877-2017 более чем на 600 циклов, в зависимости от волокнистого состава и поверхностной плотности материала.

Таким образом, в результате выполнения значительного комплекса экспериментов установлено, что улучшение механических свойств ТМС можно объяснить изменениями в макромолекулах целлюлозы и усилением межмолекулярных водородных связей между гидроксильными группами, а

также структурными изменениями в надмолекулярной структуре хлопковых волокон.

Согласно данным, полученным в результате анализа литературного материала (глава 1), важными факторами износа спецодежды являются совокупность негативных явлений (грязь, пыль, раздражающие среды, капли масла) и жесткость спецодежды, а также образование складок и заломов. Все это можно устранить за счет воздействия ННТП на поверхность ТМС [398].

**Жесткость при изгибе.** В зависимости от модели и конструкции спецодежды, требования к их изгибамости различны. При изготовлении спецодежды (особенно при выполнении швов, втачивании рукавов или подгибании нижних срезов брюк) от ТМС требуется способность к сгибанию. Однако, если в процессе работы на материале рабочей одежды образуются несминаемые складки или морщины, размер и форма изделия изменятся, а качество изделия снизится. Жесткость ТМС зависит от состава волокна, его структуры, свойств волокон и пряжи, а также от структуры и отделки самого материала.

Выполнены исследования жесткости при изгибе экспериментального ТМС «Сукно шинельное 2С-4ОП» в зависимости от мощности разряда, которые представлены в виде гистограммы на рисунке 3.19.

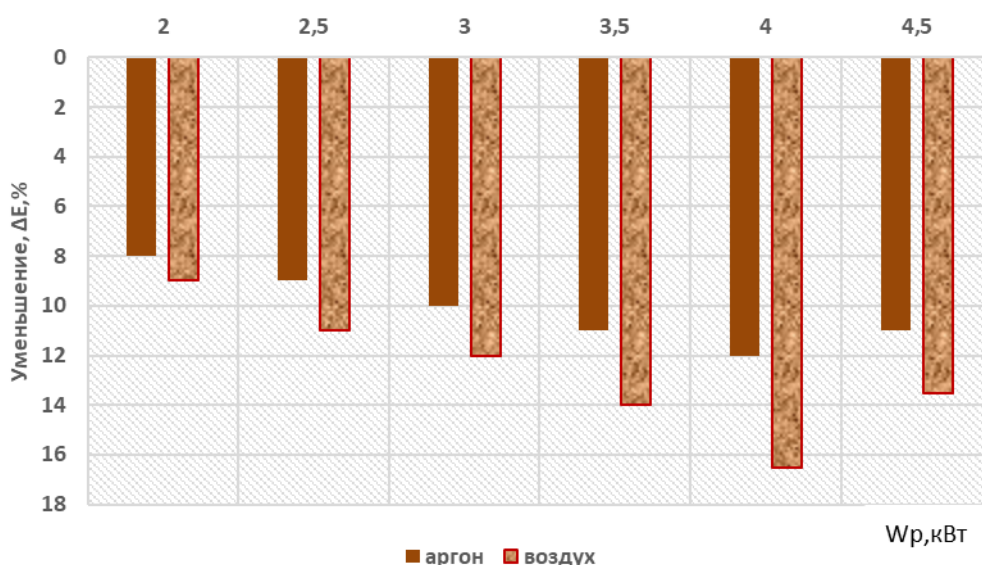


Рис. 3.19 – Зависимость жесткости при изгибе ТМС «Сукно шинельное 2С-4ОП» от мощности разряда и видов плазмообразующих газов, в режиме ННТП:  $f=13,56$  МГц;  $P_k = 25-27$  Па;  $G = 0,04$  г/с;  $\tau = 1$  м/мин.



Экспериментально установлено, что в выбранном режиме обработки ТМС «Сукно шинельное» 2С-4ОП с огнезащитной отделкой, жесткость при изгибе уменьшается относительно контрольных образцов, в плазмообразующем газе аргон на 12,0 %, а в воздухе на 16,5%. В определенном режиме наноструктурирования тканей ННТП, при  $P_k=25-27$  Па,  $W_p=4,0$  кВт,  $\tau=1$  м/мин;  $G_{\text{возд}}=0,04$  г/с, достигается улучшение показателя качества образцов.

Сравнение жесткости на изгиб ТМС с контрольным образцом показывает, что наноструктурирование образца в потоке ННТП с пониженным давлением позволяет снизить жесткость на изгиб до 16,5% при  $W_p = 4,0$  кВт. Дальнейшее увеличение  $W_p$  выше 4,5 кВт повышает жесткость. Уменьшение жесткости текстиля происходит под воздействием потока ННТП, в то время как в ТМС наблюдается снижение жесткости на изгиб, что связано с изменением свойств волокон и надмолекулярной структуры полимера. Частичное изменение структуры ТМС под воздействием ННТП связано с дальнейшим уменьшением плотности материала, сопровождающееся дополнительным снижением жесткости текстиля.

В табл. 3.8 приведены результаты исследования показателей качества наноструктурированных ТМС «Сукно шинельное» по жесткости при изгибе относительно контрольных образцов, после воздействия потоком ННТП пониженного давления в режиме:  $f=13,56$  МГц;  $P_k=25-27$  Па;  $W_p = 4,0$  кВт;  $\tau=1$  м/мин;  $G_{\text{возд}} = 0,04$  г/с, а также проведены аналогичные исследования в плазмообразующем газе воздух на ТМС «Полульняная парусина», в режиме:  $P_k=20-21$  Па;  $W_p = 3,5$  кВт;  $G_{\text{возд}} = 0,04$  г/с;  $\tau=1$  м/мин.

Исходя из анализа таблицы 3.8, полученные значения жесткости при изгибе экспериментальных ТМС зависят от атмосферных условий. Для ТМС меньшей плотности «Полульняная парусина» с поверхностной плотностью  $450 \pm 40$  г/м<sup>2</sup> жесткость уменьшается на 40,0% под действием температуры и влажности, и это изменение связано со свойствами волокон. В ткани ТМС

«Сукно шинельное» с более высокой плотностью жесткость уменьшается до 17,8 %, что связано со структурой самой ткани.

Таблица 3.8 – Показатели жесткости при изгибе ТМС

ТМС	Волокнистый состав, %	Плотность, г/м <sup>2</sup>	Жесткость при изгибе		
			<i>E</i> , (Н)		Уменьшение $\Delta E$ , %
			контр.	ННТП	
Сукно шинельное 2С-4ВО, артикул 6425	шерсть 87%, полиэфир 13%	760	0,66	0,55	16,5
Сукно шинельное 2С-4ОП, артикул 6425	шерсть 87%, полиэфир 13%	760	0,68	0,56	17,8
«Парусина полульняная» (суровая), артикул 11292	хлопок 50%, лен 50%	550±40	0,58	0,42	27,5
«Парусина полульняная» (суровая), артикул 11293	хлопок 41%, лен 59%	450±40	0,52	0,31	40,0

Экспериментально установлено, что можно изменять жесткость ТМС на изгиб до 40% относительно контрольных образцов, регулируя параметры обработки ННТП пониженного давления за счет меньшего распрямления и ориентирования цепных молекул волокнообразующего полимера, меньшим внутренним трением, ограничивающим движение молекулярных цепей, и большей гибкостью волокон. При круглом поперечном сечении волокна оказывают большее сопротивление изгибающим усилиям, чем при плоском [351].

Установлено, что влияние потока ННТП пониженного давления на механические показатели качества природных материалов оказалось неразрывно связано с изучением изменений, происходящих на поверхности натуральных волокон. Характерные результаты для структур ТМС до и после наноструктурирования представлены в разделе 3.2.

Таким образом, полученные опытные образцы ТМС имеют повышенную износостойкость и обеспечивают защиту от различных загрязнений, брызг расплавленного металла и искр, особенно для работников металлургических и сталелитейных организаций, нефтяников и рабочих на взрыво- и пожароопасных производствах.

### **3.2.2 Управление показателями гигиенических свойств текстильных материалов**

Микроклимат под одеждой является важным показателем ее качества и гигиенических свойств. Рекомендуемые параметры микроклимата при температуре окружающей среды 18-22 °С и относительной влажности 55-60% составляют 32,5-34,5°С. Для спецодежды важными показателями качества являются водонепроницаемость и влагопоглощение. Водонепроницаемость определяет устойчивость материала к проникновению атмосферных осадков, а гигроскопичность - его способность поглощать и выделять влагу из окружающей среды; благодаря отличной гигроскопичности ТМС тело может оставаться сухим в течение длительного времени.

Плотняное переплетение является спецификой ткацкой структуры исследуемых материалов. Водоупорность материала зависит от структуры переплетения исследуемого материала. Из-за водоотталкивающего покрытия водонепроницаемость материала следует исследовать с лицевой стороны, а гигроскопичность - с изнаночной.

Для исследования качественных показателей ТМС используются образцы двух технологических процессов отделки: «суровье - ННТП – пропитка» и «расшлихтовка - ННТП – пропитка». Результаты исследования данных ТМС представлены на рисунках 3.27 - 3.43. Качественные показатели материалов могут варьироваться в зависимости от технологических процессов и условий эксплуатации. Правильный подбор материалов для специальной одежды может обеспечить комфортный микроклимат и защиту от внешних факторов [378,410].

**Водонепроницаемость (или водоупорность)** является важным свойством для спецодежды, способствуя защите рабочих от осадков. Повышение водоупорности осуществляли за счет предварительного наноструктурирования ННТП:  $P_k = 18-29$  Па,  $W_p = 2,5-4,5$  кВт,  $G_{\text{возд}} = 0,04$  г/с,  $f = 13,56$  МГц, а затем обработки пропитками (ВО и МВО). Результаты исследования, представленные в виде гистограмм на рисунках 3.20 и 3.21, показывают, что влияние уменьшения расхода ННТП на водостойкость шерстяных тканей зависит от их волокнистого состава, плотности и типа используемого пропитывающего агента, например, маслородоотталкивающего или водоотталкивающего. Наилучшие результаты достигаются в процессе наноструктурирования потоком ННТП пониженного давления, при  $\tau=1$  м/мин и  $P_k = 25-27$  Па для «Сукна шинельного» и  $P_k = 20-21$  Па для «Парусины полульняной» в плазмообразующем газе - воздухе.

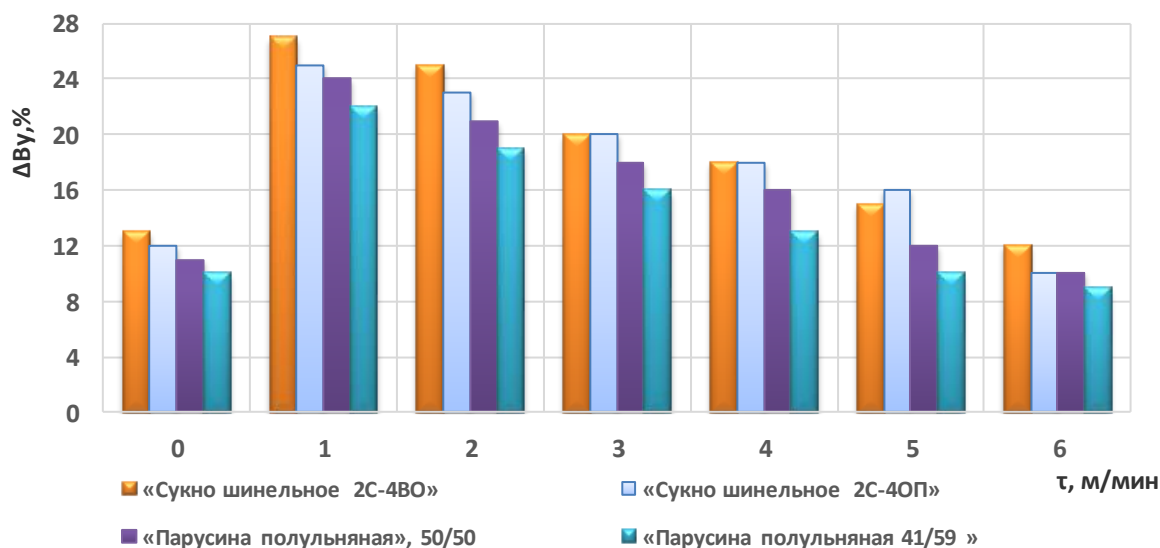


Рис. 3.20 – Изменение показателя водоупорности суровье ТМС в зависимости от времени ННТП пониженного давления, в режиме:  $G_{\text{возд}}=0,04$ г/с;  $W_p=4,0$ кВт;  $P_k = 25-27$  Па («Сукно шинельное») и  $W_p=3,5$ кВт;  $P_k = 20-21$  Па («Парусина полульняная»)

В результате применения ННТП пониженного давления водоупорность ТМС повысилась относительно контрольных образцов. Например, для «Сукна шинельного 2С-4ВО» повышение составило от 12,0 до 27,0 %, для «Сукна шинельного 2С-4ОП» от 10,0 до 25,0%, для «Парусины полульняной» (50/50)

от 10,0 до 24,0%, для «Парусины полульняной (41/59)» от 9,5 до 23,0%, что связано с увеличением количества закрытых пор, которые не поглощают воду. Результаты подтверждены математическим моделированием, описанным в разделе 5.1.

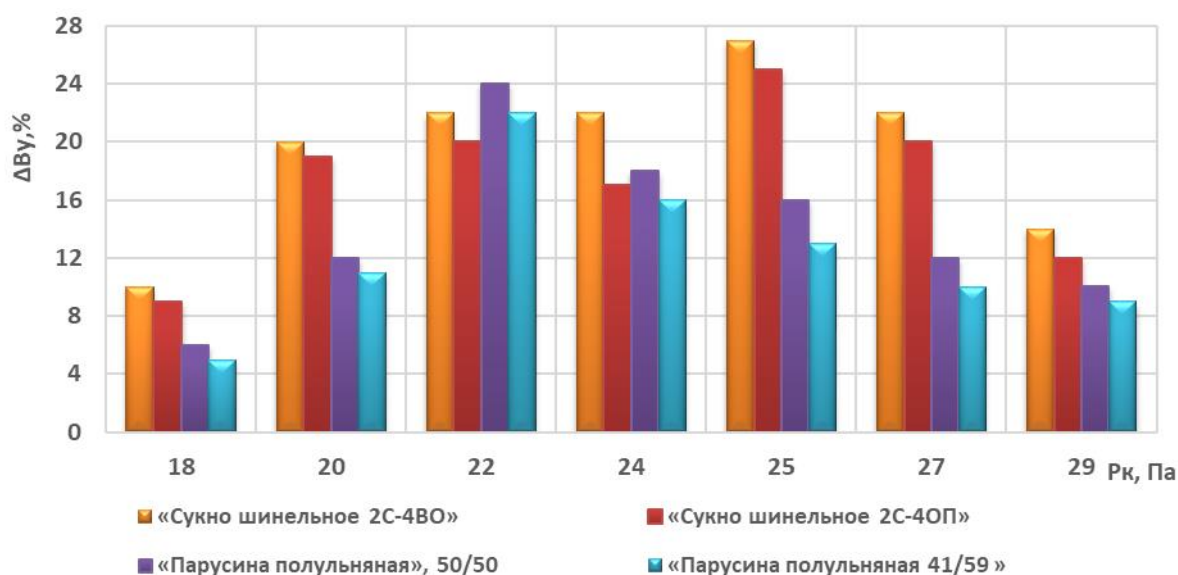


Рис. 3.21 – Изменение показателя водоупорности суровье ТМС в зависимости от мощности разряда, в режиме ННТП:  $\tau = 1$  м/мин;  $G_{\text{возд}} = 0,04$  г/с;  $W_p = 4,0$  кВт («Сукно шинельное»);  $W_p = 3,5$  кВт («Парусина полульняная»)

Исследована возможность использования потока ННТП пониженного давления в зависимости от мощности разряда для повышения водостойкости капиллярно-пористого материала ТМС. Сравнительный анализ результатов после воздействия ННТП пониженного давления в режиме:  $\tau = 1$  м/мин;  $G_{\text{возд}} = 0,04$  г/с;  $P_k = 25$  Па («Сукно шинельное») и  $P_k = 22$  Па («Полульняная парусина»), представлен на рисунке 3.22.

Анализируя полученные гистограммы, можно сделать вывод, что в зависимости от параметров ННТП эффект воздействия плазмы зависит от состава волокна и типа используемой пропитки. Установлено, что наиболее интенсивный эффект получен при обработке в  $P_k = 22$  Па «Парусины полульняной» и  $P_k = 25$  Па для «Сукно шинельное» в воздушной атмосфере. В результате обработки ННТП повышение водоупорности исследуемых ТМС

для «Сукна шинельного» составило от 25,0 до 27,0 %, а для «Парусины полульняной» от 22,0 до 24,0 % относительно контрольных образцов.

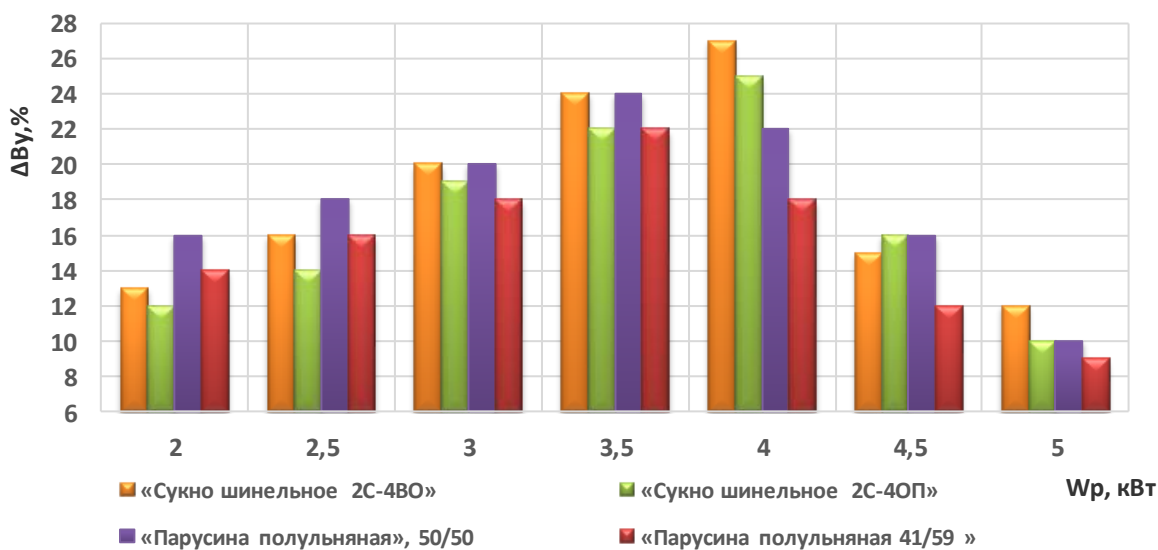


Рис. 3.22 – Изменение показателя водоупорности ТМС в зависимости от мощности разряда ННТП пониженного давления, в режиме:  $\tau = 1$  м/мин;  $G_{\text{возд}} = 0,04$  г/с;  $P_k = 25$  Па («Сукно шинельное»);  $P_k = 22$  Па («Парусина полульняная»)

После определения режима ННТП суровых ТМС, используя всевозможные методы исследовательской работы, экспериментальная задача сводится к минимально возможному количеству тестирования для получения достаточно полной информации об объекте исследования.

Одним из важнейших условий уменьшения погрешностей измерения является планирование экспериментов на основе установленной надежности, за счет увеличения количества измерений [412,413].

Гистограмма показателя водостойкости ТМС «Полульняная парусина» (поверхностная плотность  $550 \pm 40$  г/м<sup>2</sup>), представлена на рисунке 3.23. По результатам испытаний контрольного образца, водостойкость суровой ткани «Полульняная парусина» за пять испытаний составила в среднем 21,1 кПа.

После ННТП в режиме  $f = 13,56$  МГц,  $P_k = 21$  Па,  $W_p = 3,5$  кВт,  $\tau = 1$  м/мин,  $G_{\text{возд}} = 0,04$  г/с водостойкость составила в среднем 34,96 кПа. Плазменная обработка повысила водостойкость сурового ТМС «Полульняная парусина» с поверхностной плотностью  $530 \pm 40$  г/м<sup>2</sup> на 65,6% по сравнению с контрольным образцом.

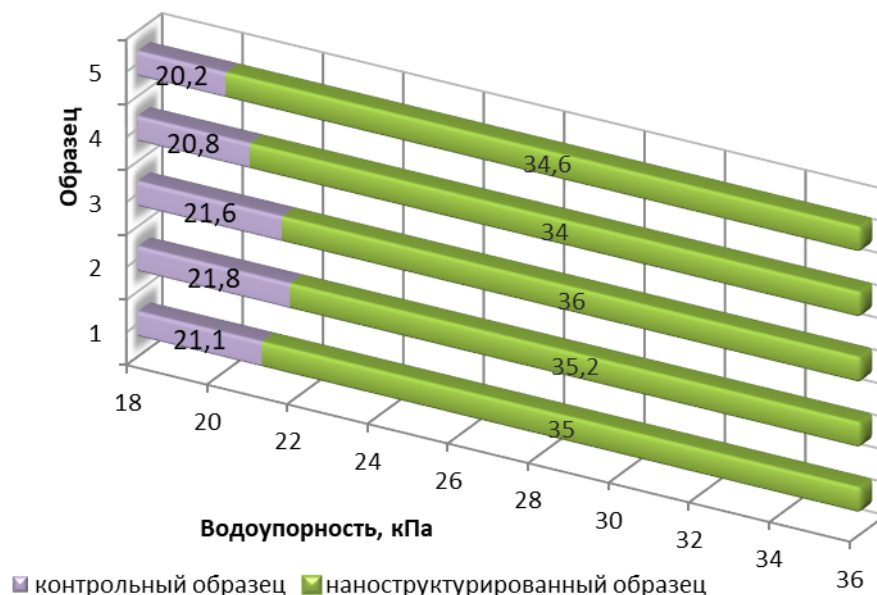


Рис. 3.23 – Гистограмма показателя водоупорности ТМС «Парусина полульняная» (суровая  $550 \pm 40 \text{ г/м}^2$ ), в режиме наноструктурирования ННТП:  $P_k=20\text{-}21 \text{ Па}$ ;  $W_p=3,5 \text{ кВт}$ ;  $\tau=1 \text{ м/мин}$ ;  $G_{\text{возд}}=0,04 \text{ г/с}$

В табл. 3.9 приведены результаты исследования водостойкости - показателя качества ТМС в сравнении с контрольными образцами, которая зависит от структуры ткани и используемых пропиточных растворов (МВО и ООП). Как видно из полученных результатов, более плотные и жесткие образцы ТМС «Сукно шинельное 2С-4ВО» и «Сукно шинельное 2С-4ОП» увеличили водостойкость до 40,6% соответственно. Установлено, что показатель качества водостойкости экспериментальных ТМС зависит от плотности ткани и типа применяемого пропитывающего раствора.

В образцах ТМС «Полульняная парусина» (хлопок 50%, лен 50%) и ТМС «Полульняная парусина» (хлопок 41%, лен 59%), водоупорность повысилась соответственно с суровых тканях до 65,6 % и расшлихтованных материалах до 50,0%. Результаты экспериментального исследования образцов ТМС показывают, что для всех материалов, использованных в исследовании, водостойкость после ННТП увеличилась на 15,6% по сравнению с контрольным образцом за счет изменения микропористой структуры и волокнистого состава тканей [351,355].

Таблица 3.9 – Показатели водоупорности ТМС

ТМС	Волокнистый состав, %	Плотность, г/м <sup>2</sup>	Водоупорность (Ву), кПа					
			Суровые образцы			Расплихтованные образцы		
			Контрольный	ННТП	ΔВу,%	Контрольный	ННТП	ΔВу,%
Сукно шинельное 2С-4ВО, артикул 6425	шерсть 87%, полиэфир 13%	760	21,4	30,1	40,6	-	-	-
Сукно шинельное 2С-4ОП, артикул 6425	шерсть 87%, полиэфир 13%	760	21,3	29,7	39,4	-	-	-
«Парусина полульняная» артикул 11292	хлопок 50%, лен 50%	530± 40	21,1	34,9	65,6	20,8	30,91	48,6
«Парусина полульняная», артикул 11293	хлопок 41%, лен 59%	450± 40	20,5	30,8	50,2	20,2	30,3	50,0

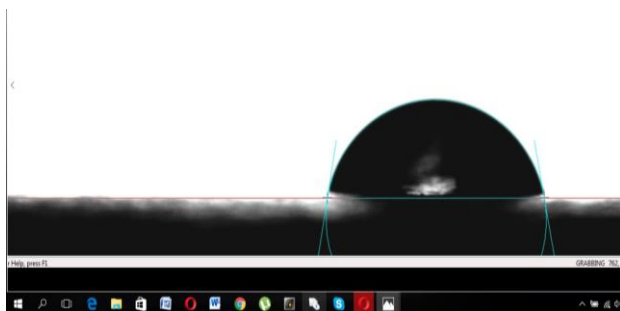
**Смачивание (контактное смачивание)** характеризуется способностью волокон материала прилипать к жидкости под действием различных сил адгезии. Определяется критический угол смачивания ( $\Theta$ ) материала после воздействия потока ННТП пониженного давления [364].

Данное свойство имеет большое значение в промышленности, например, при производстве текстильных материалов, где важно, чтобы волокна хорошо сцеплялись с красителем или пропиткой. В целом, контактное смачивание материалов способствует улучшению водоотталкивающих свойств и созданию изделия высокого качества (рис. 3.24 - 3.28).

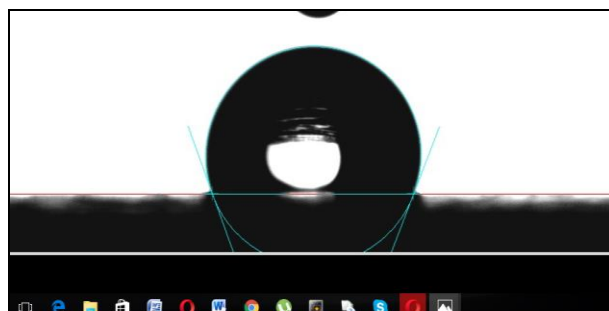
Характеристики смачиваемости определялись визуально путем смачивания поверхности образцов водой, предварительно наноструктурированных потоком ННТП пониженного давления и последующей пропитки МВО и огнезащитной пропиткой ТМС «Сукно шинельное 2С-4ВО» и «Полульняная парусина» СКППВО. В данных



исследованиях (рис. 3.24 и 3.25) сравнивались смачиваемость поверхностей ТМС «Полульняная парусина» (хл. 59%, лен 41%) и «Сукно шинельное 2С-4ВО» (ш. 87%, п/э 13%).

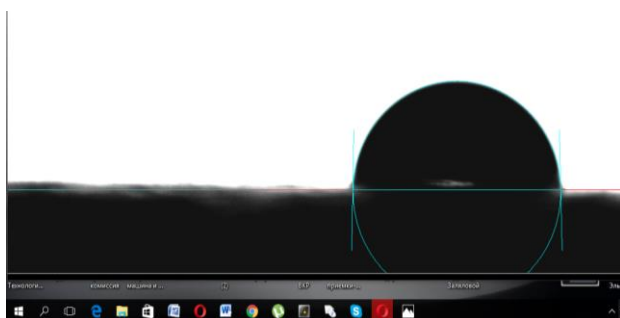


Контрольный образец  
( $\Theta = 79,9^\circ - 80,6^\circ$ )

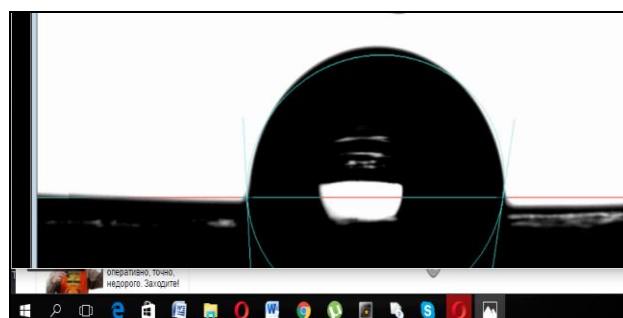


Наноструктурированный образец  
( $\Theta = 105,3^\circ - 106,7^\circ$ )

Рис. 3.24 – Краевой угол смачивания образцов ТМС «Полульняная парусина» (59% хл., 41% п/э) в режиме ННТП:  $P_k=20$  Па,  $W_p=3,5$  кВт,  $\tau=1$  м/мин;  $G_{\text{возд}}=0,04$  г/с



Контрольный образец  
( $\Theta = 80,8^\circ - 89,0^\circ$ )



Наноструктурированный образец  
( $\Theta = 112,3^\circ - 113,4^\circ$ )

Рис. 3.25 – Краевой угол смачивания образцов ТМС «Сукно шинельное 2С-4ВО», в режиме ННТП:  $P_k=25$  Па,  $W_p=4,0$  кВт,  $\tau=1$  м/мин;  $G_{\text{возд}}=0,04$  г/с

Для сравнительного анализа поверхностей образцов ТМС использовалась видеоизмерительная система с USB-камерой для измерения краевого угла смачивания и степени растекания капель. Измерение краевого угла смачивания является наилучшим методом оценки адгезии жидкостей к наноструктурированным поверхностям. Погрешность при измерении краевого угла смачивания с помощью съемки капли составила около 10 %, поэтому метод оценки краевого угла смачивания с помощью съемки формы капли можно считать достаточно точным.

Начальные значения угла смачивания ТМС «Сукно шинельное 2С-4ВО» и ТМС «Полульняная парусина» (лен 59% и хл. 41%) составляло в контрольных образцах от  $79^\circ$  до  $89^\circ$ . Исследования показали, что ТМС обладает удовлетворительной смачиваемостью, а после ННТП предельный угол смачивания увеличился от  $105,3^\circ$  до  $113,4^\circ$ , что свидетельствует о низкой смачиваемости.

В режиме  $P_k = 20$  Па,  $W_p = 4,0$  кВт,  $\tau = 1$  м/мин и  $G_{\text{возд}} = 0,04$  г/с при ННТП на воздухе наблюдается гидрофобизация поверхности ТМС, что связано с изменением структуры поверхности волокон и удалением поверхностных функциональных нефтехимических групп, ответственных за адгезию молекул воды к хлопковым волокнам.

Таким образом, полученные наноструктурированные ТМС являются гидрофобными и не смачиваются водой. Это связано с влиянием ННТП на краевой угол смачивания, о чем свидетельствуют полученные измерения. Это можно характеризовать как уплотнение пропитки на поверхностном слое текстиля, так и структурирование пропиточного раствора.

**Гигроскопичность.** Результаты испытаний контрольных образцов и наноструктурированных ТМС, содержащих натуральные волокна, подтвердили, что увеличение гигроскопичности образцов при относительной влажности 98 % и температуре  $107^\circ\text{C}$  находится в пределах критериев по ГОСТ 3816-81 [360]. Исследование показало, что гигроскопичность всех ТМС выше 5% (рис. 3.26-3.28 и табл. 3.7).

В результате исследования контрольных образцов ТМС (рис. 3.26) следует, что гигроскопичность суровой ткани «Полульняная парусина» (50% хл. и 50% льна) составила в среднем 5,9% в режиме  $f=13,56$  МГц,  $P_k=20-21$  Па,  $W_p=3,5$  кВт,  $\tau=1$  м/мин для суровых образцов ТМС. Обработка плазменным потоком увеличила влагопоглощение сурового ТМС «Полульняная парусина» на 7,45% по сравнению с контрольным образцом.

Расшлихтовка ТМС «Полульняная парусина» из 50% хлопка и 50% льна привела к среднему влагопоглощению 5,78% для контрольного образца (рис. 3.26); влагопоглощение ТМС после ННТП составило 6,25%, а среднее

значение показателя влагопоглощения ТМС увеличилось на 9,64% по отношению к контрольному образцу.

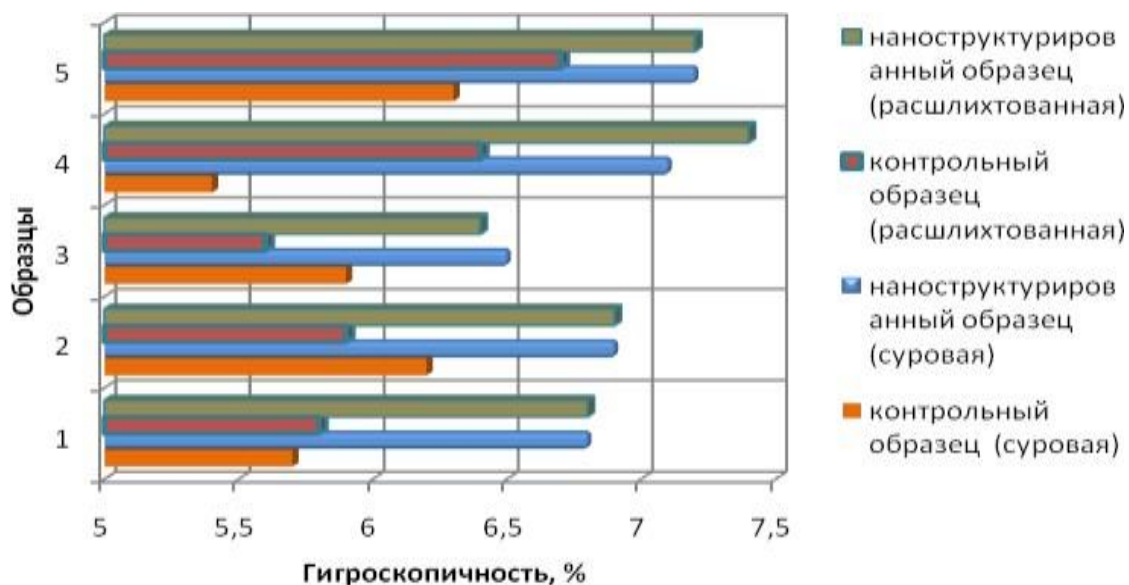


Рис.3.26 – Гистограмма показателя гигроскопичности суровых и расшлихтованных ТМС «Парусина полульняная» ( $530 \pm 40 \text{ г/м}^2$ ) до и после ННТП пониженного давления, в режиме:  $P_k=20-21 \text{ Па}$ ;  $W_p=3,5 \text{ кВт}$ ;  $\tau=1 \text{ м/мин}$ ;  $G_{\text{возд}}=0,04 \text{ г/с}$

Гистограмма показателя гигроскопичности наноструктурированной ТМС «Полульняная парусина», состоящей из 41% хлопка и 59% льна, представлена на рисунке 3.27.

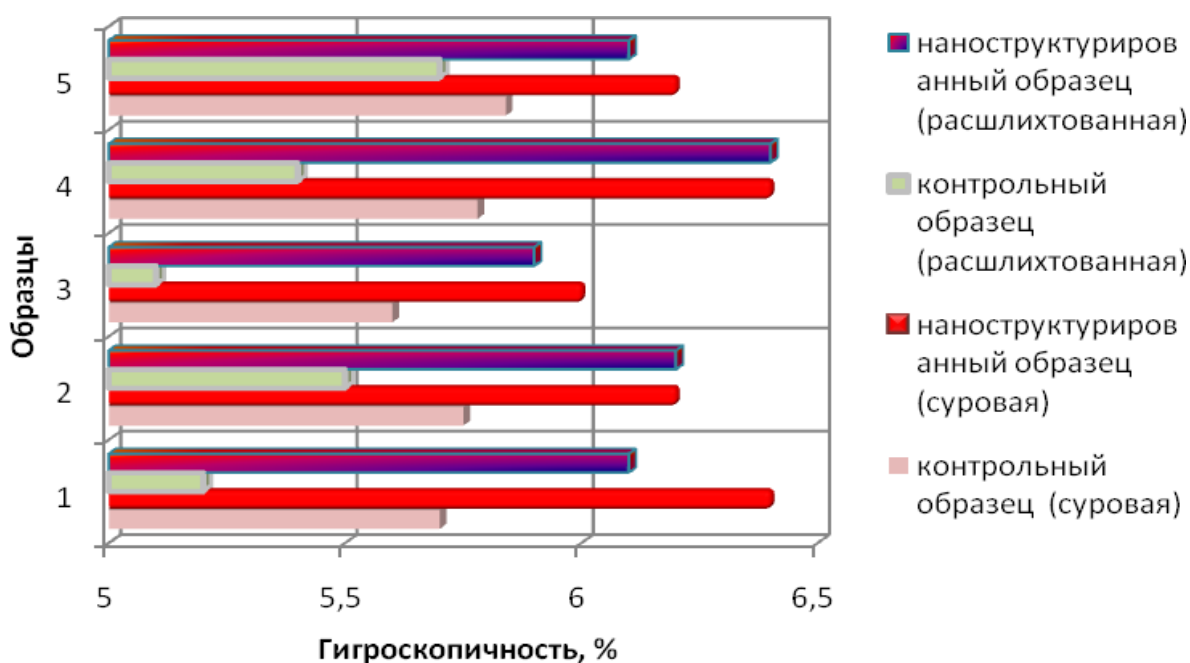


Рис.3.27 – Гистограмма показателя гигроскопичности суровых и расшлихтованных ТМС «Парусина полульняная» ( $450 \pm 40 \text{ г/м}^2$ ) до и после ННТП пониженного давления, в режиме:  $P_k=20-21 \text{ Па}$ ;  $W_p=3,5 \text{ кВт}$ ;  $\tau=1 \text{ м/мин}$ ;  $G_{\text{возд}}=0,04 \text{ г/с}$

Исследование контрольных образцов ТМС (рис. 3.27) показало, что средняя гигроскопичность ТМС «Полульняная парусина» с поверхностной плотностью  $450 \pm 40$  г/м<sup>2</sup> составила 5,73%. Гигроскопичность ТМС после ННТП увеличилась на 8,2 % по сравнению с контрольным образцом.

Средний показатель гигроскопичности при пятикратном испытании расшлихтованных ТМС «Полульняная парусина» с поверхностной плотностью  $450 \pm 40$  г/м<sup>2</sup> составил 5,38% для контрольного образца. После наноструктурирования ТМС показатель гигроскопичности увеличился на 6,04%. Поток ННТП при пониженном давлении повысил гигроскопичность расшлихтованных ТМС «Полульняная парусина» на 12,2% по сравнению с контрольным образцом.

Проведены испытания на гигроскопичность экспериментальных образцов ТМС «Сукно шинельное» с отделкой 2С-4ВО и отделкой 2С- 4ОП. На рисунке 3.28 представлены изменения гигроскопичности экспериментальных образцов ТМС. По результатам исследования контрольного экспериментального образца гигроскопичность суровой ТМС «Сукно шинельное» с огнезащитной обработкой 2С-4ВО, артикул 6425, составила в среднем 5,54 %. по данному показателю в пяти испытаниях. Среднее значение показателя гигроскопичности составило 6,08%.

Плазменная обработка повысила гигроскопичность ТМС «Сукно шинельное» в среднем на 6,08% в режиме  $P_k = 22-29$  Па;  $W_p=4,0$  кВт;  $\tau=1$  м/мин;  $G_{возд}= 0,04$  г/с по сравнению с контрольным образцом.

Пятикратное испытание ТМС с огнестойким покрытием 2С-4ОР «Сукно шинельное» (артикул 6425) показали, что влагопоглощение тканей составило в среднем 5,66% для контрольного образца (рис. 3.28). В тканях с обработкой в потоке ННТП пониженного давления с  $P_k = 25-27$  Па,  $W_p = 4,0$  кВт,  $\tau = 1$  м/мин и  $G_{возд} = 0,04$  г/с среднее значение влагопоглощения составило 6,04%. Плазменная обработка увеличила гигроскопичность наноструктурированного образца ТМС «Сукно шинельное», артикул 6425 на 6,71% по сравнению с контрольным образцом.

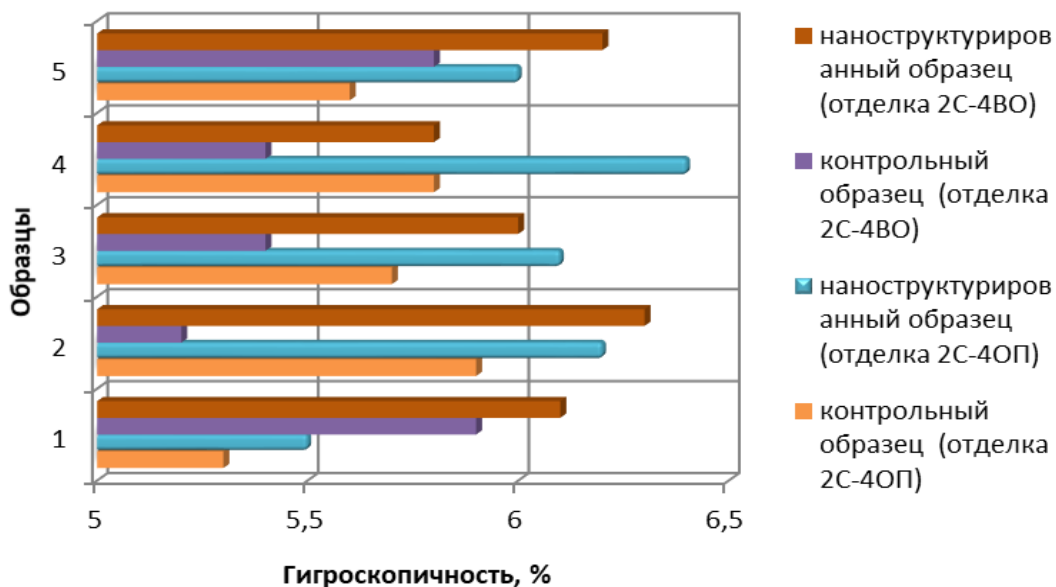


Рис.3.28 – Гистограмма показателя гигроскопичности ТМС «Сукно шинельное» с отделкой 2С-4ВО и 2С-4ОП , артикул 6425, состав 87% шерсти и 17% полиэфир до и после ННТП пониженного давления

В таблице 3.10 приведены общие результаты по гигроскопичности ТМС с изнаночной стороны, относительно контрольных образцов. На основании анализа таблицы, установлено, что качественные показатели, полученные с изнаночной стороны по гигроскопичности ТМС «Полульняная парусина» зависят от состава материала и его пористости. Пористость расшлихтованных тканей выше, чем у суровых, что делает их более мягкими и впитывающими, в результате чего влагопоглощение расшлихтованных тканей увеличилось в среднем на 10,92%, а суровых - на 7,82%.

Исследования показали, что ткань ТМС «Сукно шинельное» является гидрофильной с изнаночной стороны, так как она энергично притягивает молекулы воды, при этом средний уровень гигроскопичности составляет 8,22%.

Лицевая поверхность исследуемых ТМС покрыта различными пропитками в зависимости от типа материала и назначения (МВО, ООП, СКПВО), поэтому они отталкивают воду и классифицируются как гидрофобные, но устойчивы к действию водной среды.

Таблица 3.10 – Показатели гигроскопичности ТМС

ТМС	Волокнистый состав, %	Плотность, г/м <sup>2</sup>	Гигроскопичность (W), %					
			суровые образцы			расшлихтованные образцы		
			Контрольный	ННТП	$\Delta W, \%$	Контрольный	ННТП	$\Delta W, \%$
«Парусина полульняная» (суровая), артикул 11292	хлопок 50%, лен 50%	530±40	5,9	6,34	7,45	5,7	6,25	9,64
«Парусина полульняная» (суровая), артикул 11293	хлопок 41%, лен 59%	450±40	5,73	6,20	8,20	5,38	6,04	12,2
«Сукно шинельное 2С-4ВО», артикул 6425	шерсть 87%, полиэфир 13%	760	5,54	6,08	9,74	-	-	-
«Сукно шинельное 2С-4ОП», артикул 6425	шерсть 87%, полиэфир 13%	760	5,66	6,04	6,71	-	-	-

Положительная динамика влагопоглощающих свойств в случае с хлопковыми и шерстяными волокнами, где положительная динамика их гигроскопических свойств проявляется больше в размере, особенно в поперечном сечении, чем в длине. Молекулы воды, проникающие вглубь волокон, ослабляют связи между макромолекулами и увеличивают расстояние между ними. Благодаря рыхлой структуре, низкой плотности и большому количеству молекул воды гидрофильные волокна хлопка и шерсти обладают большей способностью к набуханию, чем полиэфир, содержащийся в сукне [410].

Основной компонент шерстяных волокон - кератин, природный белок. Химическая структура белков кератина представляет собой полипептид, состоящий из различных аминокислотных остатков, соединенных пептидными связями. Они взаимодействуют друг с другом и с

функциональными группами  $\text{H}_2\text{O}$ , образуя боковые сшивки между основными полимерными цепями. Полимеры кератина имеют боковые ответвления функциональных групп  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$  и  $-\text{OH}$  в дополнение к основным продольным цепям.

Таким образом, повышенные гигроскопические свойства образцов тканей с изнаночной стороны, имеют особое значение для ТМС металлургического, строительного, химического и нефтехимического комплексов, поскольку специальная одежда должна защищать тело человека от различных негативных факторов окружающей среды, не раздражать его и не выделять токсичных веществ [387,406].

### **3.2.3 Исследование текстильных материалов к агрессивным средам за счет управления показателями качества**

Поскольку качество ТМС определяется его эксплуатационными характеристиками, представляет как практический, так и теоретический интерес углубленное изучение их зависимости от структуры ткани, состава сырья и условий эксплуатации. Это особенно важно для тканей, используемых в металлургической, химической, строительной, авиационной и оборонной промышленности, поскольку они должны защищать тело человека от различных факторов окружающей среды.

Спецодежда должна защищать тело человека от различных негативных факторов окружающей среды; согласно НТД и номенклатуре показателей качества спецодежды, необходимо оценивать степень защиты от агрессивных сред. Поэтому качественным показателем выбрана устойчивость к агрессивным средам (кислотам, щелочам) [366, 400].

Как показали исследования [332,399] при работе с кислотами и кислыми продуктами больше всего применяется шерстяная (суконная) спецодежда, так как шерсть к кислотам относительно устойчива, а при работе со щелочами и щелочными продуктами используется полульняная ткань «Полульняная парусина», так как хлопок и лен устойчивы к щелочам. Поэтому при исследовании воздействия кислот использовали «Сукно

шинельное», так как разрабатываемые суконные ткани с плазменной обработкой для спецодежды с огнестойкой особопрочной и маслородоооталкивающей пропитками могут использоваться для защиты от различных кислот с концентрацией до 50%, что соответствует требованиям ГОСТ 9367-68. Исследования ТМС «Полульняная парусина» для спецодежды с содержанием хлопковых и льняных волокон, проводили с использованием агрессивной кислотной среды с концентрацией до 10% и щелочной среды с концентрацией до 20%. В зависимости от типа ТМС химические взаимодействия могут происходить при концентрации агрессивной среды, что приводит к снижению прочности, деструкции и набуханию волокон ТМС [332].

В связи с отсутствием научно-обоснованных методик изучения эксплуатационных характеристик ТМС представляет интерес не только исследование прочности контрольных образцов, но и изучение их поведения после воздействия ННТП пониженного давления. Поэтому как практический, так и теоретический интерес представляет изучение зависимости стойкости ТМС от времени воздействия агрессивных сред [381, 386, 393].

Результаты испытаний стойкости контрольных и наноструктурированных ТМС проводились капельным методом по ГОСТ 12.4.220-2002 на действие агрессивных сред, в результате измерения времени проникновения разрушающей среды (щелочи, кислоты) в испытуемый образец [367]. Конечным результатом данного метода было определение остаточной разрушающей нагрузки ТМС, которая представлена на рисунках 3.29-3.33 и в таблицах 3.8-3.9.

***Стойкость тканей к кислоте.*** Исследовано влияние ННТП пониженного давления на кислотостойкость ТМС до концентрации серной кислоты 40%. При этом, согласно ГОСТ 12.4.220-2002 [367], кислотостойкость материала должна составлять более одного часа. Исследуемые наноструктурированные образцы сукна выдержали испытания стойкости к кислоте 4,5 часа. Результаты исследований представлены в таблицах 3.11, 3.12 и на рисунках 3.29-3.31.



Сравнительные исследования стойкости ТМС «Сукно шинельное 2С-4ВО» и «Сукно шинельное 2С-4ОП» к агрессивной среде  $H_2SO_4$  (40%) проводили на контрольных образцах и образцах после воздействия ННТП ( $f=13,56$  МГц;  $P_k=25-27$ Па;  $W_p=4,0$  кВт;  $\tau=1$ м/мин;  $G=0,04$ г/с), в плазмообразующем газе воздух, где стойкость образцов ( $\Delta C_k$ ) определяли относительно разрывной нагрузки (табл.3.11).

Таблица 3.11 – Сравнительные показатели стойкости к кислоте суровых ТМС по разрывной нагрузке образцов

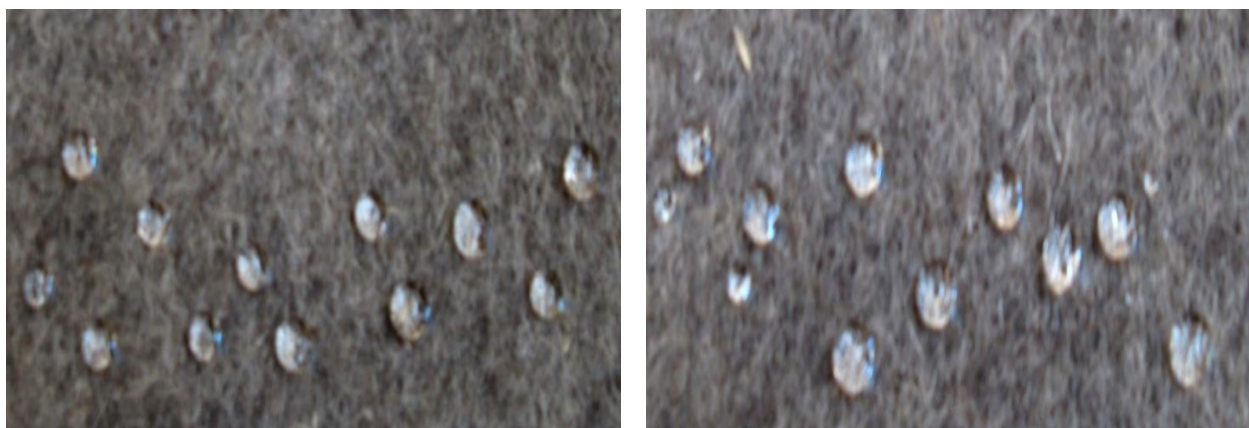
Кислота $H_2SO_4$ (40%)	Направление нитей	Разрывная нагрузка ( $P_n, H$ )			
		Сукно шинельное 2С-4ВО		Сукно шинельное 2С-4ОП	
		Контр.	ННТП	Контр.	ННТП
До воздействия	основа	580	1298	690	1418
После воздействия		563	1290	672	1410
Уменьшение $\Delta C_k, \%$		3,0	0,6	2,67	0,56
До воздействия	уток	480	780	500	790
После воздействия		470	777	490	786
Уменьшение $\Delta C_k, \%$		2,12	0,38	2,04	0,45

Как видно из таблицы 3.11, после воздействия агрессивной среды  $H_2SO_4$  у контрольных образцов ТМС «Сукно шинельное 2С-4ВО» и «Сукно шинельное 2С-4ОП», артикул 6425, наблюдаются максимальные показатели уменьшения стойкости к кислоте, по основе до 3,0 % и по утку 2,12 %. Максимальную стойкость к кислоте показали образцы ТМС после ННТП, где понижение  $\Delta P_n$  составили менее 1,0%, как по основе, так и по утку.

На рисунке 3.29 приведена наглядная фотография капли раствора серной кислоты на ТМС «Сукно шинельное 2С-4ОП» со специальной огнезащитной пропиткой по ГОСТ 12.4.220-2002. Как видно из фотографии, капли серной кислоты не растекаются по поверхности ТМС, а образуют полусферическую форму.

Таким образом, следует отметить, что частицы отделочного материала в несколько раз меньше молекул серной кислоты, поэтому ткань не

разрушается, а кислота не впитывается в изнаночную сторону ткани. На молекулярном уровне агрессивная среда  $H_2SO_4$  не проникает в ТМС, а лишь обволакивает волокна.



а) контрольный образец                      б) наноструктурированный образец

Рис.3.29 – Фотографии капли серной кислоты на ТМС «Сукно шинельное 2С-4ОП» до и после ННТП пониженного давления, в режиме:  $P_k=25-27$  Па;  $W_p=4,0$ кВт;  $\tau=1$ м/мин;  $G_{возд}=0,04$ г/с).

Анализируя таблицу 3.12 сравнительные показатели стойкости к серной кислоте (10%) по  $P_n$  экспериментальных образцов ТМС «Полульняная парусина» за счет обработки в ННТП пониженного давления при  $G_{возд}=0,04$ г/с,  $W_p=3,5$  кВт,  $P_k=20-21$  Па,  $\tau=1$ м/мин можно заключить, что после воздействия ННТП показатели  $\Delta C_k$  в суровых ТМС достигает от 1,3 до 2,0 %, в а расшлихтованных образцах значение  $\Delta C_k$  составляет 1,54 %. В контрольных образцах показатель  $\Delta C_k$  уменьшается по основе и утку практически в 2 раза, что составляет до 3,0 %.

Влияние ННТП на кислотостойкость ТМС «Полульняная парусина» одинаково при воздействии как на грубую, так и на суровую ткань, при этом наибольшая стойкость к серной кислоте наблюдается у наноструктурированной ткани, которая также зависит от входных параметров ННТП:  $G_{возд}=0,04$  г/с;  $W_p=3,5$  кВт;  $P_k=20-21$  Па.

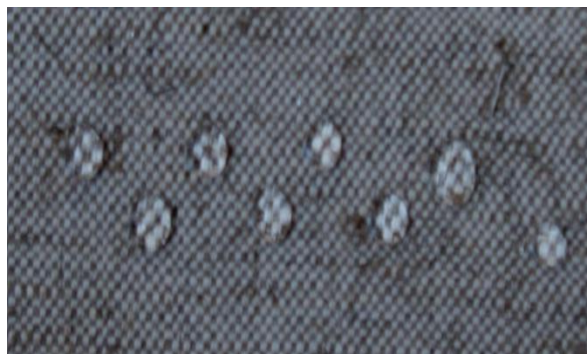
Влияние серной кислоты на суровые и расшлихтованные ТМС «Полульняная парусина», п/пл.  $550\pm 40$  г/м<sup>2</sup> на основе СКПВО пропитки, можно наблюдать на фотографиях (рис.3.30, 3.31), а ТМС «Полульняная парусина», п/пл.  $450\pm 40$  г/м<sup>2</sup> с такой же пропиткой на фотографиях (рис.3.32,3.33).

Таблица 3.12 – Сравнительные показатели стойкости к кислоте ТМС по разрывной нагрузке

Кислота H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10%)	Направление нитей	Разрывная нагрузка (P <sub>н</sub> , Н)			
		Полульняная парусина, пов.плотность 450±40г/м <sup>2</sup>		Полульняная парусина, пов.плотность 550±40г/м <sup>2</sup>	
		Контр.	ННТП	Контр.	ННТП
суровая ткань +пропитка					
До воздействия	основа	800	1100	1100	1390
После воздействия		780	1085	1080	1375
Уменьшение Δ Ск,%		2,56	1,3	1,85	1,09
До воздействия	Уток	760	980	978	1300
После воздействия		738	961	956	1278
Уменьшение Δ Ск,%		2,98	1,97	2,30	1,72
расшлихтованная ткань+пропитка					
До воздействия	основа	780	1050	950	1320
После воздействия		758	1034	928	1303
Уменьшение Δ Ск,%		2,90	1,54	2,37	1,30
До воздействия	уток	743	940	835	1100
После воздействия		722	928	814	1089
Уменьшение Δ Ск,%		2,91	1,29	2,57	1,02

Как видно из фотографий, капля серной кислоты не растекается по поверхности ТМС. Это объясняется наличием фторуглеродных групп в пропиточном материале и фосфорсодержащих соединений, которые устойчивы к H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и не позволяют серной кислоте проникать в материал.

Результаты испытаний по показателю стойкости к агрессивной среде показали, что суровье и расшлихтованные ткани имеют максимальную стойкость к серной кислоте, соответственно равную 4,5 часа и зависит от входных параметров ННТП: W<sub>р</sub> =3,5кВт; P<sub>к</sub> = 20-21 Па; G<sub>возд.</sub> = 0,04 г/с; τ=1м/мин.



а) контрольный образец

б) наноструктурированный образец

Рис.3.30 – Фотографии капли серной кислоты на суровые ТМС «Парусина полульняная», поверхностной плотностью  $550 \pm 40 \text{ г/м}^2$  до и после ННТП пониженного давления, в режиме:  $P_k=20-21 \text{ Па}$ ,  $W_p=3,5 \text{ кВт}$ ,  $\tau=1 \text{ м/мин}$ ;  $G_{\text{возд}}=0,04 \text{ г/с}$



а) контрольный образец

б) наноструктурированный образец

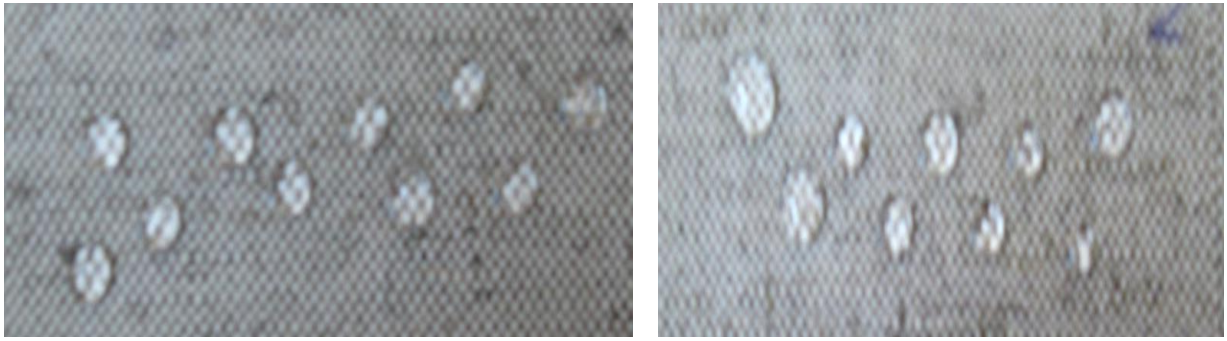
Рис.3.31 – Фотографии капли серной кислоты на расшлихтованные ТМС «Парусина полульняная», поверхностной плотностью  $550 \pm 40 \text{ г/м}^2$  до и после ННТП пониженного давления, в режиме:  $P_k=20-21 \text{ Па}$ ,  $W_p=3,5 \text{ кВт}$ ,  $\tau=1 \text{ м/мин}$ ;  $G_{\text{возд}}=0,04 \text{ г/с}$



а) контрольный образец

б) наноструктурированный образец

Рис.3.32 – Фотографии капли серной кислоты на суровые ТМС «Парусина полульняная», поверхностной плотностью  $450 \pm 40 \text{ г/м}^2$  до и после ННТП пониженного давления, в режиме:  $P_k=20-21 \text{ Па}$ ,  $W_p=3,5 \text{ кВт}$ ,  $\tau=1 \text{ м/мин}$ ;  $G_{\text{возд}}=0,04 \text{ г/с}$



а) контрольный образец                      б) наноструктурированный образец

Рис.3.33 – Фотографии капли серной кислоты на расшлихтованные ТМС «Парусина полульняная», поверхностной плотностью  $450 \pm 40 \text{ г/м}^2$  до и после ННТП пониженного давления, в режиме:  $P_k=20-21 \text{ Па}$ ,  $W_p=3,5 \text{ кВт}$ ,  $\tau=1 \text{ м/мин}$ ;  $G_{\text{возд}}=0,04 \text{ г/с}$

Эффект воздействия плазменным потоком на ТМС «Полульняная парусина» также одинаковый, поверхность ТМС покрыта своеобразной гидрофобной пленкой, которая не пропускает ни одной капли серной кислоты; на поверхности ТМС находится пропитывающий материал, причем частицы пропитывающего материала в несколько раз меньше молекул серной кислоты, значит, этот материал не может проникнуть внутрь.

Согласно экспериментальным данным, полученным на образце ТМС, можно сделать вывод, что натуральные и смешанные волокна различного состава, пропитанные ВМО, ООП и СКППВО, обладают более высокой термостойкостью по сравнению с натуральными и смешанными волокнами, использованными в образце ТМС, устойчивы к воздействию агрессивной среды серной кислоты. Устойчивость наноструктурированных ТМС к воздействию кислоты примерно в два раза выше, чем у контрольного образца. В суровых и расшлихтованных ТМС показатели стойкости к серной кислоте практически одинаковые.

**Стойкость тканей к щелочи.** Проведено исследование влияния раствора гидроксида натрия (NaOH) на контрольный и наноструктурированный ТМС «Полульняная парусина». Суть метода заключалась в определении изменения механических свойств материала (разрывной нагрузки) в результате воздействия щелочи. Агрессивная среда наносилась в виде одной капли щелочи на лицевую поверхность каждого

образца. В условиях температуры  $22 \pm 3^\circ\text{C}$  и влажности  $65 \pm 5\%$  образцы обрабатывались гидроксидом натрия не менее 6 часов.

Представлена зависимость мощности разряда и давления в вакуумной камере на показатель стойкости к щелочи ТМС «Полульняная парусина» (рис. 3.34).

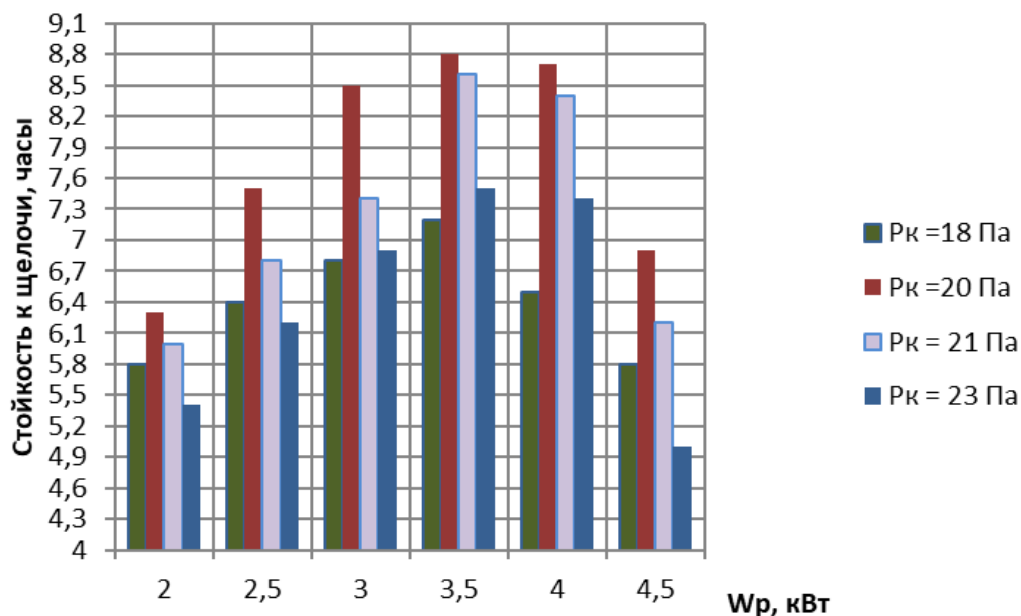


Рис.3.34– Гистограмма показателя стойкости к щелочи суровой ТМС «Парусина полульняная» (50% хлопок, 50% лен), поверхностной плотностью  $550 \pm 40 \text{ г/м}^2$  до и после ННТП пониженного давления, в режиме:  $P_k = 20 \text{ Па}$ ;  $G_{\text{возд.}} = 0,04 \text{ г/с}$ ;  $\tau = 1 \text{ м/мин}$

Для повышения стойкости тканей к щелочи ( $C_{\text{щ}}$ ) и наноструктурирования суровых и расшлихтованных ТМС «Полульняная парусина» различной поверхностной плотностью, выбраны следующие параметры ННТП:  $P_k$  от 18 до 23 Па;  $G_{\text{возд.}} = 0,04 \text{ г/с}$ ;  $W_p$  от 2,0 до 4,5 кВт;  $\tau$  от 0,5 до 2 м/мин.

В ходе эксперимента установлено, что после воздействия ННТП пониженного давления показали, что стойкость к щелочи суровых ТМС увеличилась до 1,4 раза. Средняя стойкость контрольных образцов к воздействию агрессивной среды составила 6 часов по сравнению с 8,8 часа для наноструктурированного ТМС (рис.3.34).

Влияние плазменного потока на ТМС одинаково (рис. 3.34 и 3.35), как при нанесении на расшлихтованные, так и на суровые ткани. Максимальная

устойчивость к щелочи составляет 8 часов, что зависит от плотности материала и входных параметров плазменной установки:  $W_p = 4,0$  кВт;  $P_k = 20$  Па;  $G_{\text{возд.}} = 0,04$  г/с;  $\tau = 1$  м/мин (рис.3.35).

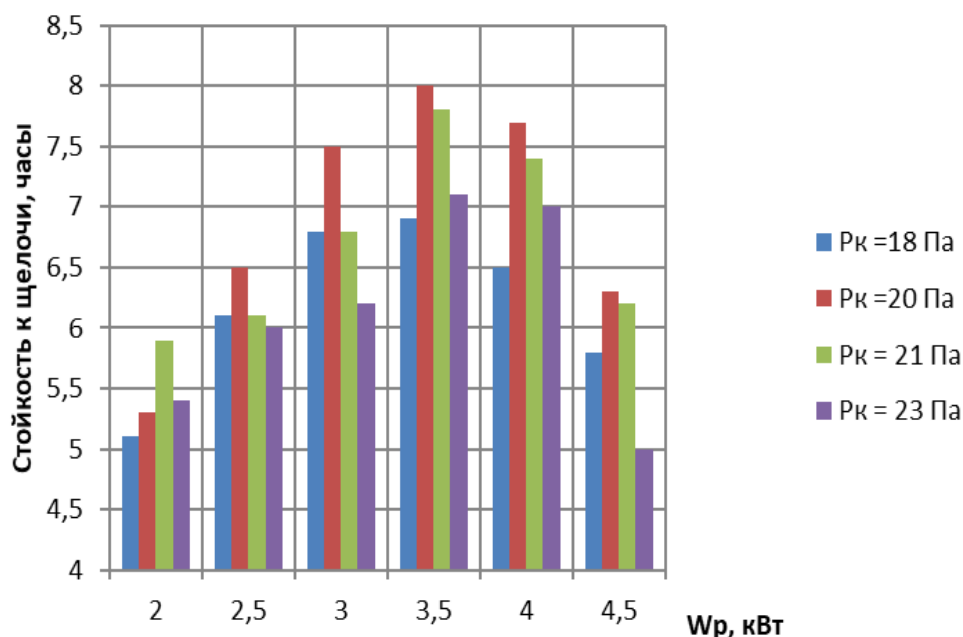
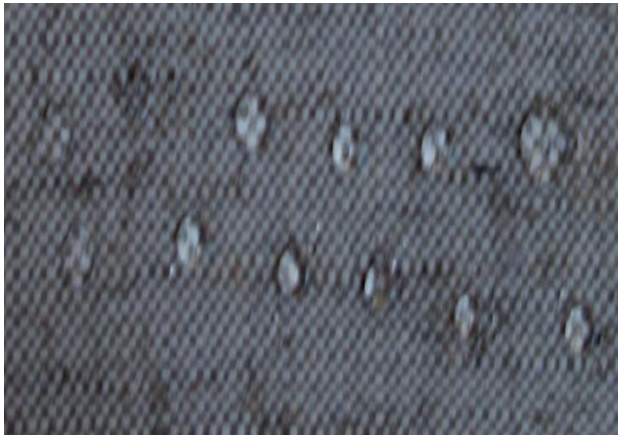


Рис.3.35– Гистограмма показателя стойкости к щелочи расшлихтованных ТМС «Парусина полульняная» (50% хлопок, 50% лен), поверхностной плотностью  $550 \pm 40 \text{ г/м}^2$  до и после ННТП пониженного давления, в режиме:  $P_k = 20$  Па;  $G_{\text{возд.}} = 0,04$  г/с;  $\tau = 1$  м/мин

Анализ данных для поверхностной плотности  $550 \pm 40 \text{ г/м}^2$ , расшлихтованных ТМС «Полульняная парусина» (50% хлопок, 50% лен) позволил сделать вывод, что среднее значение стойкости к щелочи контрольного образца составила 6 часов (рис. 3.35) и 8 часов после ННТП в режиме  $P_k = 22$  Па,  $W_p = 3,5$  кВт,  $\tau = 1$  м/мин и  $G_{\text{возд.}} = 0,04$  г/с. Стойкость к щелочи ТМС увеличилась в 1,33 раза после ННТП.

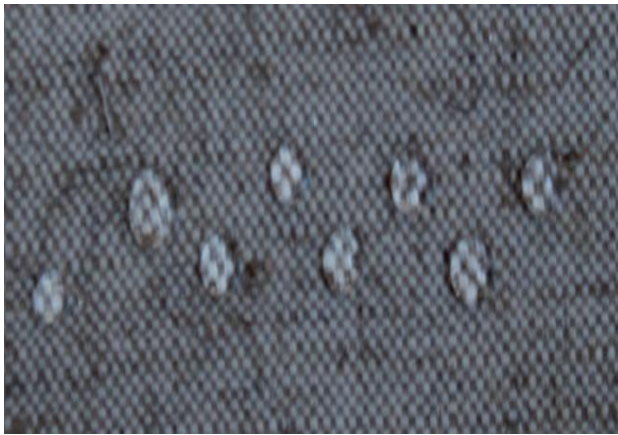
В ходе эксперимента установлено, что максимальная стойкость к щелочи зафиксирована в ТМС «Полульняная парусина» (50% хлопок, 50% лен) за счет наличия светостойкой пропиточной композиции (рис. 3.36 и 3.37) и повышения плотности структурированных образцов.



а) контрольный образец

б) наноструктурированный образец

Рис. 3.36 – Фотографии капли щелочи на образцах суровых ТМС «Парусина полульняная» (50% хлопок, 50% лен), поверхностной плотностью  $550 \pm 40 \text{ г/м}^2$  до и после ННТП пониженного давления, в режиме:  $P_k = 20\text{-}21 \text{ Па}$ ;  $W_p = 3,5 \text{ кВт}$ ;  $\tau = 1 \text{ м/мин}$ ;  $G_{\text{возд}} = 0,04 \text{ г/с}$



а) контрольный образец

б) наноструктурированный образец

Рис. 3.37 – Фотографии капли щелочи на расшлихтованных образцах ТМС «Парусина полульняная» (50% хлопок, 50% лен), поверхностной плотностью  $550 \pm 40 \text{ г/м}^2$  до и после ННТП пониженного давления, в режиме:  $P_k = 20\text{-}21 \text{ Па}$ ;  $W_p = 3,5 \text{ кВт}$ ;  $\tau = 1 \text{ м/мин}$ ;  $G_{\text{возд}} = 0,04 \text{ г/с}$

Благодаря изменению структуры поверхности наноструктурированного ТМС и наличию пропиток, щелочь не растекается по такой поверхности и приобретает полусферическую форму, а стойкость сохраняется до 8,8 часов.

Проведем сравнительный анализ показателей стойкости к щелочи (10%) образцов ТМС «Полульняная парусина» (табл.3.13) относительно  $R_n$  контрольных и наноструктурированных образцов в ННТП при  $W_p = 3,5 \text{ кВт}$ ,  $P_k = 20\text{-}21 \text{ Па}$ ,  $\tau = 1 \text{ м/мин}$ ;  $G_{\text{возд}} = 0,04 \text{ г/с}$ .

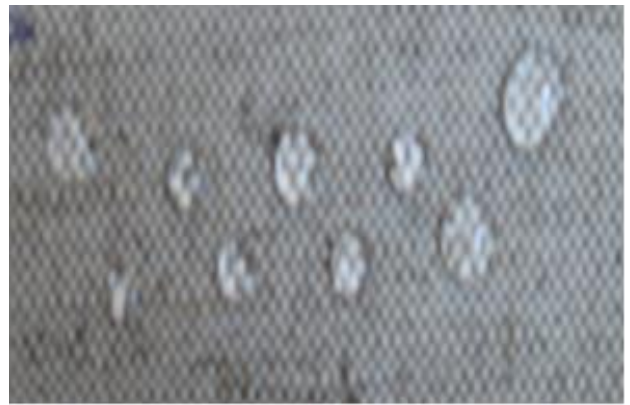
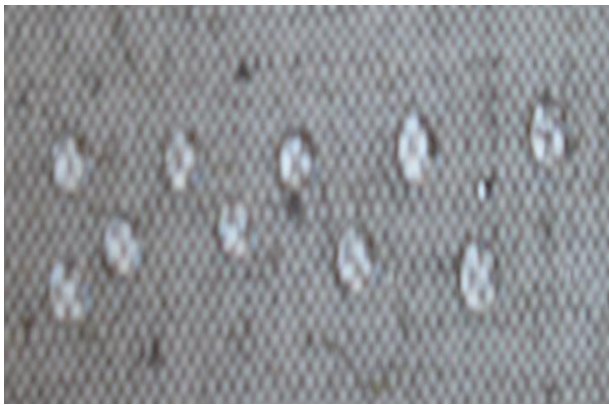


Таблица 3.13 – Сравнительные показатели стойкости к щелочи ТМС по разрывной нагрузке

Кислота H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10%)	Направление нитей	Разрывная нагрузка (P <sub>н</sub> , Н)			
		Полульняная парусина, пов.плотность 450±40г/м <sup>2</sup>		Полульняная парусина, пов.плотность 550±40г/м <sup>2</sup>	
		Контр.	ННТП	Контр.	ННТП
суровая ткань +пропитка					
До воздействия	основа	800	1100	1100	1390
После воздействия		784	1086	1082	1376
Уменьшение ΔСщ,%		2,0	1,2	1,66	1,01
До воздействия	уток	760	990	978	1300
После воздействия		745	982	961	1285
Уменьшение ΔСщ,%		2,01	0,81	1,76	1,16
расшлифованная ткань+пропитка					
До воздействия	основа	780	1050	950	1320
После воздействия		764	1039	932	1309
Уменьшение ΔСщ,%		2,09	1,05	1,93	0,84
До воздействия	уток	743	940	835	1100
После воздействия		729	931	818	1089
Уменьшение ΔСщ,%		1,92	0,97	2,07	1,01

Таким образом, можно заключить, что после воздействия ННТП показатели ΔСщ уменьшается в суровых ТМС на 1,2%, в расшлифованных образцах значение ΔСщ составляет 1,05 %. В контрольных образцах показатель ΔСщ уменьшается практически в 2 раза, что составляет до 3,0 %, как по основе, так и по утку.

На рисунках 3.38 и 3.39 представлены фотографии ТМС «Полульняная парусина» с поверхностной плотностью 450 ± 40 г/м<sup>2</sup> с водо- и огнестойкой СКПВО пропиткой.



а) контрольный образец

б) наноструктурированный образец

Рис.3.38 – Фотографии капли щелочи на образцах суровых ТМС «Парусина полульняная» (41% хлопок, 59% лен), поверхностной плотностью  $450 \pm 40 \text{ г/м}^2$  до и после ННТП пониженного давления, в режиме:  $P_k=20-21 \text{ Па}$ ;  $W_p=3,5 \text{ кВт}$ ;  $\tau=1 \text{ м/мин}$ ;  $G_{\text{возд}}=0,04 \text{ г/с}$



а) контрольный образец

б) наноструктурированный образец

Рис.3.39 – Фотографии капли щелочи на образцах суровых ТМС «Парусина полульняная» (41% хлопок, 59% лен), поверхностной плотностью  $450 \pm 40 \text{ г/м}^2$  до и после ННТП пониженного давления, в режиме:  $P_k=20-21 \text{ Па}$ ;  $W_p=3,5 \text{ кВт}$ ;  $\tau=1 \text{ м/мин}$ ;  $G_{\text{возд}}=0,04 \text{ г/с}$

Как видно из фотографий, частицы отделочного покрытия в несколько раз меньше молекул гидроксида щелочи, поэтому щелочь на поверхности ТМС не растекается, а агрессивная среда не проникает в ТМС и имеет полусферическую форму (рис.3.39). Гидроксид щелочи проникает в ТМС на молекулярном уровне и обволакивает волокна за счет фторуглеродных групп в пропитывающем средстве.

**Огнестойкость** определяли по ГОСТ 11209-2014 [356], погружая образцы в пламя на высоту 20 мм и выдерживали 30 с. Затем пламя удаляли и фиксировали секундомером (ГОСТ 8.423) время остаточного горения и тления. Минимальное объемное процентное содержание кислорода в кислородно-азотной смеси, при котором возможно горение материалов в условиях специальных испытаний (или кислородный индекс) - определяли по ГОСТ 12.1.044-89 [414]. Норма содержания кислорода в атмосфере составляет приблизительно 20-21 объемных %, а кислородный индекс материала, который может гореть в воздухе, ниже 21%.

На рисунке 3.40 представлены результаты испытания образцов наноструктурированных ТМС на показатель горючести: ТМС «Полульняная парусина» со специальной огнезащитной пропиткой (СКППВО) и ТМС «Сукно шинельное 2С-4ОП» со специальной огнезащитной пропиткой (ООП).

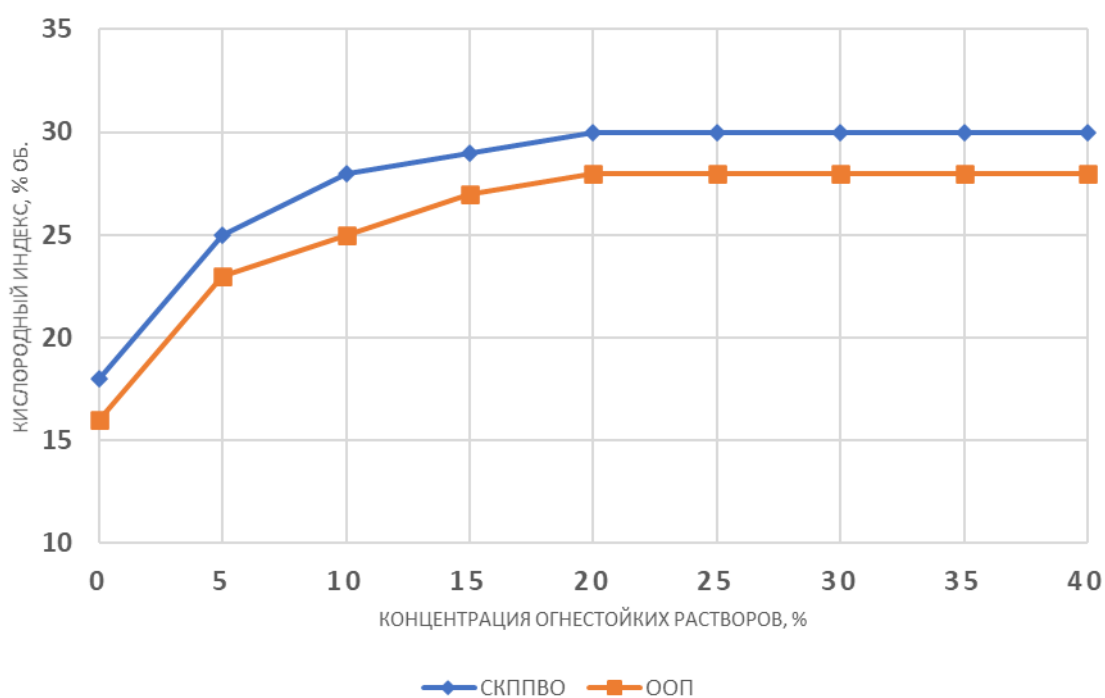


Рис 3.40 – Зависимость кислородного индекса от концентрация огнезащитного раствора ООП и СКППВО

Как видно из рисунка 3.40, увеличение концентрации огнезащитного раствора антипирена до 20 % об. увеличивает кислородный индекс до максимального значения 28 % об. для пропитки ООП и 30 % об. для

пропитки СКППВО. Низкие концентрации огнезащитного раствора недостаточны для обеспечения огнестойкости ТМС. Дальнейшее увеличение содержания антипиренов более 20% в пропиточных растворах ООП и СКППВО не эффективно, так как кислородный индекс не возрастает, а происходит насыщение. Для интенсификации процесса огнезащиты по всему волокну и улучшения взаимодействия между волокнообразующим полимером ТМС и огнезащитными составами ООП и СКППВО, предварительно ткани обрабатывали потоком ННТП пониженного давления. Образцы ТМС, обработанные ННТП пониженного давления, подвергнуты нанополимеризации с использованием огнезащитного 20% раствора СКППВО, приготовленного для «Парусины полульняной», и огнезащитного 20% раствора ООП, приготовленного для «Сукна шинельного 2С–4ОП».

Образцы ТМС из натуральных волокон обрабатывали раствором антипиренов СКППВО и ООП при температуре  $100 \pm 2$  °С в течение  $600 \pm 5$  с. Затем ТМС высушивали до содержания влаги 8-10% и обрабатывали в потоке ННТП при пониженном давлении в течение 1 мин для закрепления антипиренов на ТМС. Процесс сорбции структурой ТМС изучали путем погружения предварительно взвешенных образцов в 20%-ный раствор антипиренов ООП и СКППВО. Сорбцию проводили в течение 60-600с. Результаты (рис. 3.41) показали, что скорость сорбции увеличивалась по мере повышения температуры до 100°С, достигая сорбционного равновесия через 420 секунд. Как видно из рисунка, увеличение массы на 30% наблюдалось для образцов, модифицированных раствором СКППВО, и на 25% - для образцов, пропитанных ООП. При увеличении времени адсорбции до 600с привес огнезащитного материала увеличивается незначительно, вероятно, за счет удаления влаги.

Известно, что обработка ННТП пониженного давления улучшает гидрофильность ТМС за счет увеличения поверхностной энергии полимера, тем самым повышая шероховатость, ослабляя межмолекулярные взаимодействия и увеличивая подвижность полимера [410].

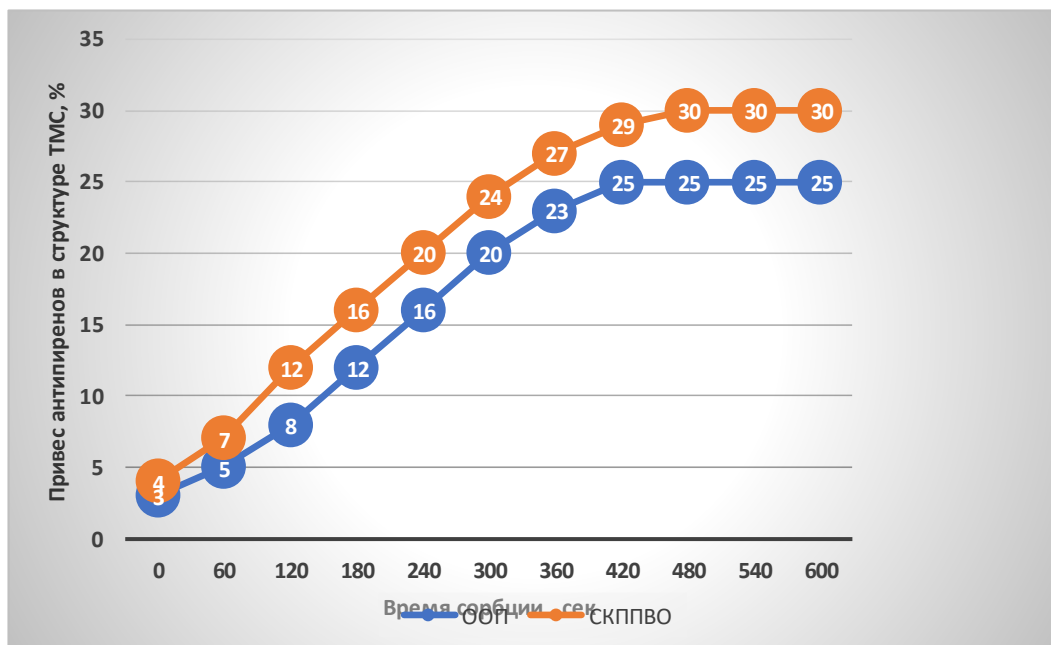


Рисунок 3.41 – Влияние антипиренов ООП и СКППВО на сорбционную способность и привес в структуре МТС

Влияние пропитки огнезащитным составом на механические свойства МТС (рис. 3.42) показало, что введение 20%-ного раствора огнезащитного состава СКПВО в МТС «Полульняная парусная» и 20%-ного раствора ООП в МТС «Сукно шинельное» не поддерживают горение при воздействии открытого пламени в течение 480-600с.

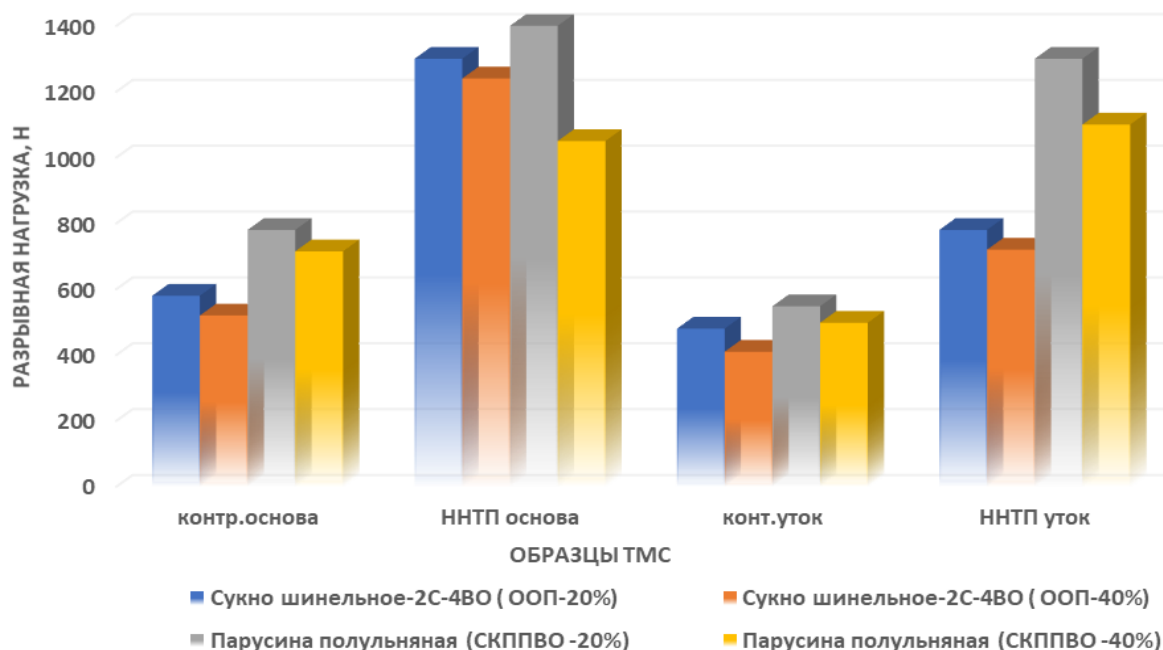


Рис.3.42 - Влияние пропиток ООП и СКППВО огнезащитным составом на механические свойства МТС

Результаты экспериментов показали, что при увеличении концентрации раствора до 40% прочность МТС в контрольном образце снизилась с 4,79% до 5,79%, а в наноструктурированном образце с 7,79% до 13,9%. Это, по-видимому, связано с гидролизом целлюлозы и кератина шерсти в водной среде в присутствии кислотосодержащих растворов антипиренов и увеличением пористости МТС после наноструктурирования ННТП, что позволяет глубже проникать раствору антипирена.

Для получения экспериментальных образцов ТМС с улучшенными потребительскими свойствами использовался технологический режим наноструктурирования в потоке ННТП пониженного давления, представленный в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Оптимальные режимы наноструктурирования экспериментальных образцов ТМС в потоке ННТП

Наименование параметров	Наименование тканей			
	Сукно шинельное		Парусина полульняная	
	2С-4ВО	2С-4ОП	пов. плотн. 530±40 г/м <sup>2</sup>	пов. плотн. 450±40 г/м <sup>2</sup>
Артикул	6425	6425	11293	11292
Состав волокон, %	шерсть-87, полиэфир-13		лен-59; хлопок-41	лен-50; хлопок-50
Мощность разряда, кВт	4,0		3,5	
Давление в вакуумной камере, Па	25-27		20-21	
Продолжительность обработки, м/мин	1			
Расход плазмообразующего газа, г/с	0,04			
Плазмообразующие газы	аргон / воздух			
Частота генератора, МГц	13,56			

Сравнительный анализ результатов исследований методов получения наноструктурированных ТМС представлен в таблице 3.15.

Таблица 3.15 - Сравнительный анализ результатов исследований контрольных и наноструктурированных образцов ТМС

Наименование показателей качества	Направление нити	Относительные показатели экспериментальных ТМС, относительно контрольных образцов, %			
		«Полульняная парусина» хлопок 50%, лен 50%	«Полульняная парусина» хлопок 41%, лен 59%	«Сукно шинельное 2С-4ВО», шерсть 87%, полиэфир 13%	«Сукно шинельное 2С-4ОП», шерсть 87%, полиэфир 13%
Разрывная нагрузка	основа	26,3	37,5	34,9	38,5
	уток	32,9	28,9	32,5	34,5
Разрывное удлинение	основа	19,7	32,0	45,0	47,4
	уток	12,7	45,0	39,0	41,6
Стойкость тканей к истиранию	-	273	328	16	14,8
Жесткость при изгибе (уменьшение)	-	-27,5	-40,0	-16,5	-17,8
Водоупорность	-	65,6	50,2	40,6	39,4
Краевой угол смачивания	-	<u>79,9- 80,6 (контроль)</u> 105,3- 106,7 (ННТП)		<u>80,8- 89,0(контроль)</u> 112,3-113,4 (ННТП)	
Гигроскопичность	-	7,45	8,20	9,74	6,71
Огнестой-кость	с	420-600			
Стойкость тканей к кислоте	основа	27,3	39,1	129,12	109,8
	уток	33,68	30,20	65,31	60,4
Стойкость тканей к щелочи	основа	27,17	38,5	Не предусмотрено ГОСТ	
	уток	33,7	31,6		

Проведенные экспериментальные исследования образцов ТМС, которые представлены в таблице 3.15 также позволили сравнить их технические свойства с требуемыми показателями качества. На основании сравнения полученных свойств можно увидеть преимущества экспериментального исследования ТМС перед контрольными и наноструктурированными образцами за счет влияния потока ННТП пониженного давления.

Таким образом, по представленным экспериментальным данным можно сделать вывод, что стойкость образцов ТМС, содержащих волокна хлопка и льна, к воздействию щелочи составляет до 6 часов для контрольных образцов и до 8,5 часов для наноструктурированных образцов с использованием ННТП пониженного давления, что зависит от волокнистого состава ТМС и структуры обрабатываемого материала.

Предложенная технология позволяет создавать ТМС с улучшенными свойствами, такими как гидрофобность, водо- и маслоотталкивающие свойства и сохранять огнестойкость.

Улучшение гидрофобности наноструктурированных ТМС объясняется появлением на поверхности активных функциональных групп, ослаблением межмолекулярных эффектов и увеличением подвижности полимера при контакте с плазмообразующим газом, что делает проектируемую спецодежду более безопасной и эффективной в использовании в различных условиях.

### **3.3 Разработка технологии наноструктурирования натуральных кожевенных материалов с повышенными гидрофобными свойствами для спецодежды**

Серьезным недостатком современных КМС является их восприимчивость к влаге. Производство экспериментальных образцов наноструктурированных кожаных материалов для спецодежды (КМС) с повышенной гидрофобностью за счет придания водоотталкивающих свойств поверхности кожи остается актуальной задачей и сегодня. Поэтому при производстве наноструктурированных КМС важно правильно проводить операции крашения, жирования и отделки [376,396].

Предложен технологический процесс производства КМС по оптимизированному способу получения экспериментальных партий с улучшенной гидрофобностью образцов. Производственный процесс получения экспериментальных образцов КМС отличается от обычного производственного процесса за счет очистки поверхности и закрепления



микроструктуры с помощью потока ННТП. Вакуумная сушка позволяет целенаправленно улучшить гидрофобность наноструктурированной кожи.

На рисунке 3.52 представлена общая блок-схема экспериментальной подготовки образцов наноструктурированных КМС с повышенной гидрофобностью. В качестве объекта исследования КМС применялся кожевенный материал - спиллок.



Рис.3.52 – Блок - схема производства экспериментальных образцов КМС «Спилка» для спецодежды с повышенной гидрофобностью

*Наноструктурирование ННТП.* При подготовке экспериментальных образцов наноструктурированных КМС использовался технологический комплекс прецизионного плазменного оборудования для создания потока ННТП пониженного давления с оптимизированным режимом обработки. Основные технические характеристики оборудования представлены в разделе 2.3.

В процессе плазменной очистки и активации поверхности экспериментальных образцов с участием плазмообразующих газов с поверхности КМС удалялись органические загрязнения. После плазменной очистки потоком ННТП опытные образцы КМС полностью очищены от жировых эмульсий и нефтехимических реагентов (рис.3.53).

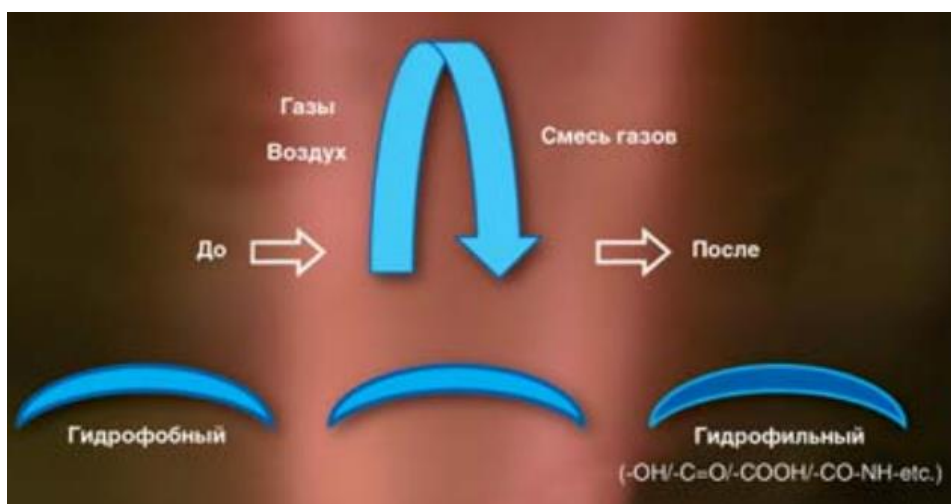


Рис.3.53 – Плазменная очистка и активация поверхности КМС

Процесс наноструктурирования потоком ННТП, представленный на рисунке 3.54, показывает, что плазменная обработка происходит на стадии полной очистки поверхности экспериментального образца КМС, что позволяет получить гидрофобную наноповерхность, стабильную во времени и сохраняющую защитные свойства. Кроме того, наноструктурирование с помощью потока ННТП может изменить свойства поверхности без изменения объемных свойств материала, улучшить гидрофильность по отношению к пропитывающим растворам и красителям и повысить адгезию пленки покрытия.

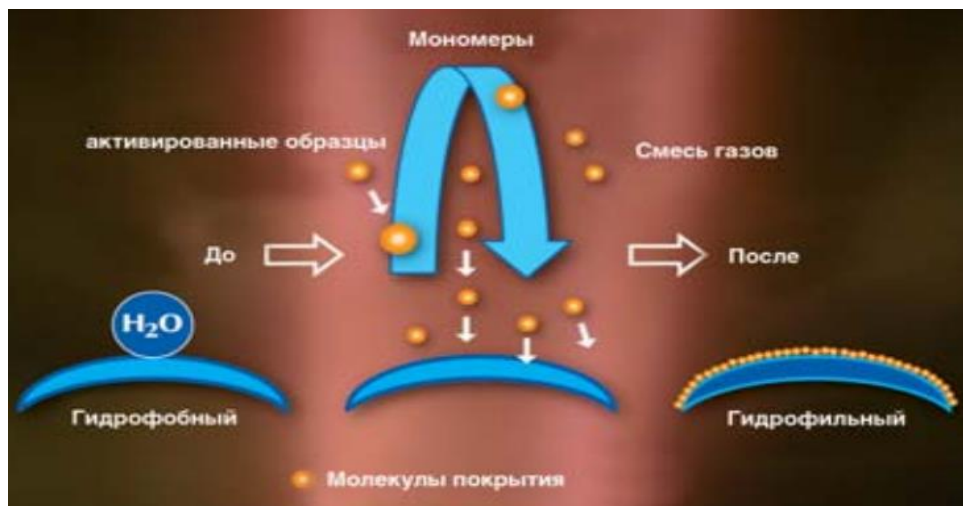


Рис.3.54 – Плазменное наноструктурирование поверхности экспериментальных образцов потоком ННТП пониженного давления для повышения гидрофобности КМС

Таким образом, плазменная активация поверхности экспериментальных образцов наноструктурированных КМС потоком ННТП позволяет получать «Спилки» с принципиально новыми физико-химическими и физико-механическими свойствами.

Эффективное применение потока ННТП пониженного давления в качестве инструмента для наноструктурирования поверхности экспериментальных образцов природных КМС обусловлено спецификой протекающего в разряде процесса, который позволяет проводить не только поверхностную, но и объемную обработку.

В таблице 3.16 приведены оптимальные параметры наноструктурирования ННТП экспериментальных образцов КМС для улучшения гидрофобности.

*Додубливание.* Цель додубливания кожи – повысить температуру сваривания спилка, плотность поверхностного слоя, что даст возможность повысить прочностные свойства. Для додубливания используют аминосмолы, которые позволяют повысить прочность кожи на разрыв, устойчивость к истиранию и воздействию воды, уменьшить отдушистость и улучшить шлифуемость. В результате додубливания растительными и

синтетическими дубителями, свойства кожи с хромовым дублением приближаются к свойствам дубленой кожи.

Таблица 3.16 – Оптимальный режим наноструктурирования ННТП экспериментальных образцов КМС «Спилок»

Параметры ННТП обработки	Кожевенный материал «Спилок» из шкур КРС
Мощность разряда, кВт	1,55
Продолжительность обработки, мин	7
Давление в камере, Па	26,6
Расход плазмообразующего газа, г/с	0,04
Плазмообразующий газ	аргон / пропан- бутан
Частота генератора	13,56

*Нейтрализация* необходима для удаления кислой среды перед крашением и жированием. Хромовый дубитель, не связанный с волокнами кожи, удаляли посредством сочетания маскирования и повышения рН при нейтрализации, насколько это возможно, поскольку они препятствуют жированию гидрофобизирующими жирами.

Однако полная нейтрализация экспериментальных образцов КМС заняла больше времени, чем простое повышение рН до требуемого значения. Для нейтрализации использовались щелочные реагенты с рН 7-9, формиат натрия смешанный с бикарбонатом натрия.

Другим, не менее важным фактором являлось значение рН в экспериментальных образцах КМС. Гидрофобные жировые эмульсии разрушаются ниже определенного значения рН. Это критическое значение рН близко к нормальному значению для нейтрализации экспериментальных образцов дубления; относительно высокое значение рН 5,5-6,0 позволило избежать преждевременного расслаивания жира. Учитывая толщину экспериментальных образцов «Спилка» и время нейтрализации, гидрофобизация не представляет проблемы.

Влияние нейтрализации кислоты и фиксации красителя на процесс гидрофобизации экспериментальных образцов КМС, представлено в таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Влияние нейтрализации и фиксации кислотой на гидрофобность экспериментальных образцов КМС

№ вариантов п/п	Нейтрализация при рН	Фиксация красителя при рН	Жирование через 30 минут, значение рН	Жирование через 60 минут, значение рН	Краевой угол смачивания, град. (гидрофобность)
1	5,0	4,0	5,2	4,6	118
2	5,7	4,2	5,5	4,8	122
3	5,6	3,9	4,8	4,6	102

Примечание - фиксация проводилась муравьиной кислотой:  
1 - 0,75%; 2 - 0,75%, 3 – 1,50%

Как видно из таблицы, более высокие значения рН при нейтрализации положительно влияют на предельный угол смачивания (гидрофобность) экспериментальных образцов дубленой кожи для одежды. Однако, если перед основным жированием добавляется дополнительная кислота, положительный эффект снижается, и экспериментальные образцы КМС становятся менее гидрофобными, чем при нейтрализации при более низких значениях рН (варианты 2 и 3).

Наноструктурирования потоком ННТП необходимо для улучшения процесса нейтрализации и окрашивания экспериментальных образцов КМС. При наноструктурировании потоком ННТП пониженного давления КМС приобретали отрицательный потенциал по отношению к самой плазме и подвергались ионной бомбардировке плазмообразующими газами, тем самым увеличивая гидрофобность внешней поверхности.

*Красильно-жировальный процесс.* Красители также влияют на гидрофобность экспериментальных образцов КМС. Это связано с тем, что красители содержат определенное количество солей и жиров, а их большой расход отрицательно сказывается на гидрофобности кожи. Поэтому процессы

крашения и жирования проводили на экспериментальных образцах наноструктурированного КМС с использованием вращающегося барабана, при времени обработки 45-60 мин и  $T = 60-70^{\circ}\text{C}$ . После нейтрализации проводили процесс крашения кислотными красителями, а затем жирование с применением жирующей эмульсии.

Предварительное плазменное наноструктурирование экспериментальных образцов КМС на стадии технологии изготовления позволяет не только значительно улучшить комплекс физико-механических свойств, но и улучшить процесс их крашения, а также повысить выбираемость красителя.

На основании проведенных исследований установлено, что внедрение плазменного метода наноструктурирования образцов КМС потоком ННТП пониженного давления перед отделочным процессом, позволяет достичь положительных результатов, как в совершенствовании процесса подготовки, так и в улучшении потребительских свойств КМС. Эксперименты показывают, что предварительная обработка экспериментальных образцов КМС потоками ННТП эффективна для повышения скорости поглощения и селективности красителей кожей, что очень важно в технологии крашения спилка.

Используемые красители КМС, составляют 17-50% от общей стоимости нефтехимических веществ, используемых в процессе обработки. Экологические проблемы производства усугубляются, когда в сточные воды попадают стоки красителей. Решить эту проблему можно с помощью плазмомодифицированных красителей (ПМК), которые позволяют наиболее рационально использовать красители, снижая их концентрацию без ущерба для равномерности цвета и насыщенности спилка.

Изучено влияние плазмомодифицированных красителей на характеристики процесса крашения КМС, прошедших предварительное плазменное наноструктурирование [411]. Исследованы зависимости оптической плотности красильного раствора в процессе крашения КМС с содержанием кислотных и металлокомплексных красителей с концентрацией

0,7 г/дм<sup>3</sup> в зависимости от времени крашения, представлены на рисунках 3.55 и 3.56.

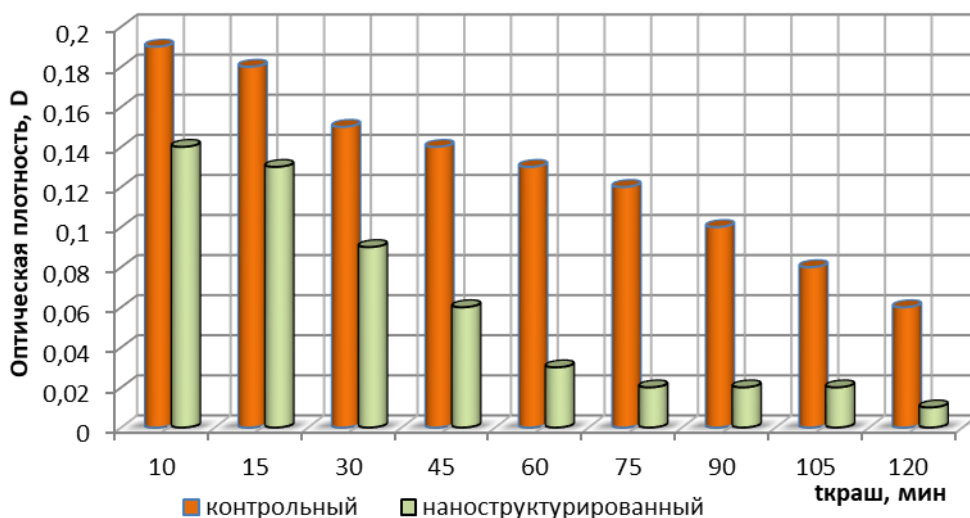


Рис. 3.55 – Изменение оптической плотности красильного раствора в процессе крашения КМС плазмомодифицированными кислотными красителями

Для получения наиболее точных экспериментальных результатов, крашение КМС проводилось в модельной ванне в течение 120 минут, без использования выравнивающих агентов и электролитов, чтобы можно было объективно отслеживать изменения оптической плотности ванны с красителем во времени. Как видно из рисунка 3.55, оптическая плотность кислотного красителя, модифицированного плазмой, снизилась на 13% в начале процесса крашения и удвоилась в конце процесса после 120 мин обработки по сравнению с контрольным красителем без ННТП. Плазменная модификация красителя и экспериментальных образцов КМС повышает их реакционную способность. Таким образом, частицы модифицированного кислотного красителя могут лучше проходить через толщу дермы и улучшать связывание молекул красителя с тканями кожи.

Судя по анализу диаграмм, приведенному на рисунке 3.56, селективность плазмомодифицированных металлокомплексных красителей из ванны не сильно снижается по сравнению с контрольным образцом. Это можно объяснить тем, что частицы металлокомплексного красителя крупнее и хуже диффундируют внутри спилка. Диспергирование

металлокомплексного красителя не может быть достигнуто плазменной обработкой.

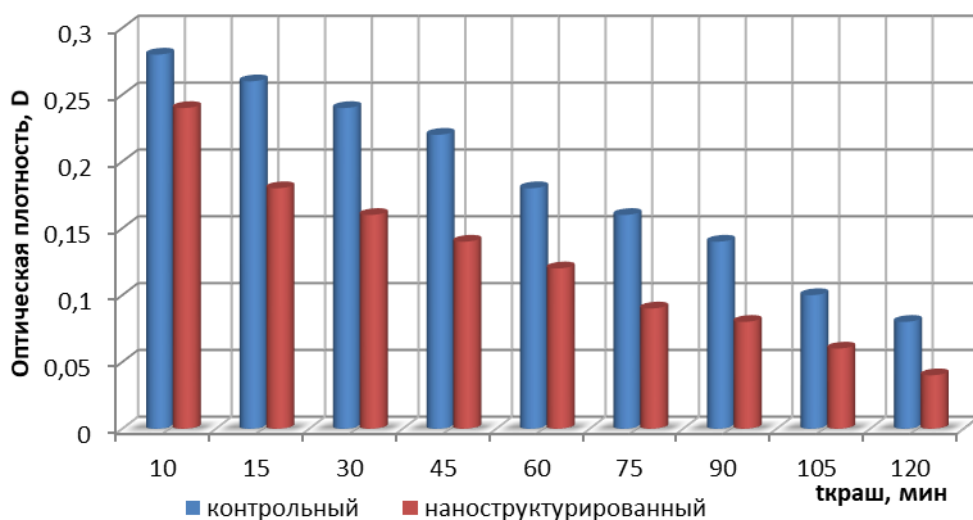


Рис. 3.56 – Изменение оптической плотности красильного раствора в процессе крашения КМС плазмомодифицированными металлокомплексными красителями

На рисунке 3.57 показано сравнение времени окрашивания КМС в зависимости от плотности кислотного и металлокомплексного плазмомодифицированных красителей.

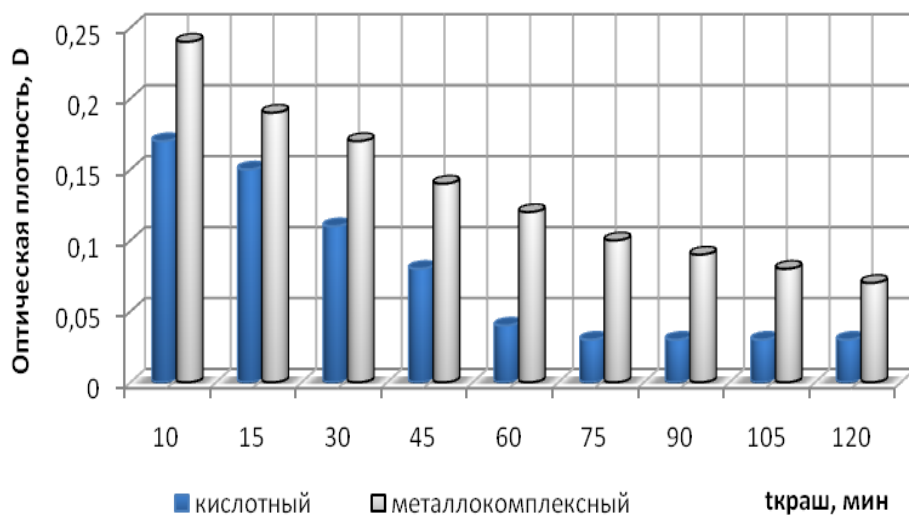


Рис. 3.57 – Изменение оптической плотности красильного раствора в процессе крашения КМС плазмомодифицированными кислотными и металлокомплексными красителями



Проведенные эксперименты показали, что предварительная обработка кислотного и металлокомплексного красителей потоком ННТП пониженного давления в режиме  $W_p = 1,55$  кВт;  $G_{\text{Ag/пропан-бутан}} = 0,04$  г/с;  $P_k = 26,6$  Па;  $t = 15$  мин оказывает влияние на скорость их поглощения кожей. Наибольшая выбираемость по красителю из красильной ванны обнаружена у кислотных ПМК, оптическая плотность которых в начале крашения на 12,5% ниже, чем у металлокомплексных ПМК, а в конце процесса крашения в 2 раза (рис. 3.57).

Экспериментально доказано, что плазменное модифицирование экспериментальных образцов красителя и спилка под действием потока ННТП повышает реакционную способность их поверхностей, позволяет получить равномерно и насыщенно окрашенные экспериментальные образцы спилка, повысить выбираемость кислотного красителя до 95% и сократить время до 30 мин.

Выбираемость кислотных красителей из рабочего раствора в конце крашения спилка ( $t_{\text{краш}} = 120$  мин) составила 97,2% для образцов с ПМК. При окрашивании контрольных образцов (без предварительной обработки плазмой) выбираемость красителя составила 92,2%.

Сравнивая результаты окрашивания кислотным и металлокомплексным красителями, можно отметить, что интенсивность и равномерность окрашивания экспериментальных образцов КМС выше при модификации красителей плазмой, в этом случае концентрация красителя снижается до 28 %.

Благодаря прочному сцеплению красителя с полуфабрикатом получается равномерный, глубокий цвет, устойчивый к внешним воздействиям, таким как свет, трение и огнестойкость, и способствующий лучшей диффузии молекул красителя в кожу.

Нейтрализация привела к более равномерному окрашиванию экспериментальных образцов КМС, жировая эмульсия лучше впитывалась в кожу, а жир становился более равномерно распределен по толщине дермы.

Для удаления незафиксированного ПМК, окрашенный спилкок промывали водой в присутствии эффективного моющего средства, в основном неионогенного ПАВ (ОП-10 или ОП-7, различные синтанолы). В присутствии ПАВ проводили две промывки. Время промывки не превышало 0,5 ч. Температура промывочного раствора составляла 30-35 °С, раствор постоянно энергично перемешивали.

Присутствие необходимого количества жировых веществ в экспериментальных образцах кожной ткани улучшало прочность, пластичность, драпируемость и в некоторой степени гидрофобность дубленого материала, а также способствовало получению хорошего «грифа». Волокна кожной ткани спилка не склеивались между собой, а смазывались жиром. Это улучшило межволоконное скольжение, способствовало ориентации волокон и повысило прочность и пластичность КМС.

Установлено, что наибольшим средством к коже обладают жировые вещества с реактивными полярными группами -COOH; -OH; -OSO<sub>3</sub>H. К ним относятся сульфатированные жировые вещества на основе животных и растительных жиров (рыбий жир, касторовое масло, спермацетовое масло) и синтетические сульфатированные жировые вещества. Сульфогруппы всех вышеперечисленных соединений способствуют эмульгированию и связыванию с кожей. Связывающие свойства жировых веществ определялись путем получения хлоридных связей с аминокислотами коллагена.

При жировании вместо самих масел и жиров использовалась смесь (паста) масел и жиров. В частности, для жирования «Спилка» использовались эмульсии промышленных жиров и смазочные пасты «Кариозоль» и «Липодермикер». Для жирования после крашения и промывки методом погружения, концентрация жировых веществ в растворе составляла 0,5-1 г/дм<sup>3</sup>. Температура жировальной ванны зависела от марки жирующего вещества и составляла 35-65°С.

Эксплуатационные и гигиенические свойства изделий из кожи с КРС зависят от способности изделия противостоять атмосферной влаге. Во

многих случаях для повышения водостойкости используются различные специальные гидрофобные агенты. Для гидрофобизации КМС использовались фторорганические соединения, соединения кремния, хрома, алюминия, циркония, композиционные соединения жирных кислот и различные пленкообразующие материалы на основе синтетических каучуков.

При выборе материалов для повышения водостойкости КМС необходимо учитывать, чтобы они не изменяли их физико-химические свойства и не ухудшали внешний вид. В некоторой степени повысить гидрофобность кожаных тканей можно путем окрашивания красителями, обладающими дубящим эффектом. Это не требует дополнительных нефтехимических материалов и трудозатрат.

Сравнительные исследования водоотталкивающей способности в динамических и статических условиях, а также исследования объемного поглощения воды показывают, что использование дубильных красителей значительно повышает водоотталкивающую способность окрашенных КМС (табл. 3.18). Эффект повышения водоотталкивающих свойств КМС особенно ярко проявлялся при дождевании образцов. Устойчивость к дождеванию определялась по краевому углу смачивания капель воды на образце.

Таблица 3.18- Результаты исследования объемного поглощения воды КМС

Наименование исследуемого показателя	Контрольный образец	ННТП образец
Количество поглощенной воды, % к массе воздушно-сухого образца	94,0	66,7
Паропроницаемость, %	46,0	37,1
Парёмкость, %	19,4	15,2
Количество воды, оставшейся после 2 ч сушки, к массе воздушно-сухого образца, %	37,0	17,4

Угол смачивания увеличился на 49,5% на экспериментальных образцах, обработанных красителями. После обработки отдельных участков

кожи, углы смачивания по краям экспериментальных образцов КМС составили от 122,3 до 126,5°, что характеризует исследуемые поверхности как гидрофобные. Повышение водоотталкивающей способности экспериментальных образцов КМС, обработанных красителями для дубления происходит за счет изменения гидрофильно-гидрофобного баланса активных групп коллагена, а также пористостью КМС.

*Сушильные процессы.* Следует отметить, что на физико-механические свойства готовой высушенной кожи влияют все технологические операции кожевенного производства, но основное влияние оказывает сушка. При сушке кожи в двухфазном состоянии повторное смачивание и сушка после первоначальной сушки приводят к необратимой потере площади за счет усадки всего на 12-15 %. Однако такой способ сушки усложняет как сам процесс, так и конструкцию сушильной камеры. является усадка. Поэтому сушка КМС проводилась при мягких режимах: температуре  $t_c = 30-60$  °С, скорости  $v = 0,5-2,0$  м/с и высоких значениях влагосодержания воздуха  $\varphi = 30-60$  %.

*Шлифование.* Шлифовальная машина АМ113 использовалась для полировки поверхности экспериментальных образцов наноструктурированных КМС с целью удаления царапин и улучшения их внешнего вида.

*Отделочные операции.* Результаты проведенных исследований показали, что на гидрофобные, огнестойкие и другие эксплуатационные свойства КМС наибольшее влияние оказывают операции отделки при производстве кожи. При этом операция отделки рассматривалась как комбинированный процесс, протекающий в определенной последовательности и взаимосвязи, который влияет на свойства готовой кожи.

Сегодня существует множество способов придания КМС водоотталкивающих свойств с помощью комбинированных пропиток кожи (КПК). На предприятии одного из промышленных партнеров ООО «Тамир»

гидрофобизация наноструктурированных кожевенных материалов проводилась путем обработки внутренней структуры (оборудование барабанного типа водными эмульсиями гидрофобных веществ). Водоотталкивающая пропитка состояла из гидрофобных композитов (кремнийорганические соединения на основе фторсодержащих органических полимеров и фторсиликоновые смолы), сохраняющих водонепроницаемость и огнестойкость с помощью кожаных волокон (коллаген).

После нанесения и пропитки гидрофобным препаратами, необходимо было прокатать экспериментальный образец кожевенного материала на танбеляторе в течение 30-50 минут, затем прогладить в прессе при температуре 70-110°C и выдержке 3-5 секунд, чтобы комбинированный раствор окончательно осел по толщине экспериментального образца кожевенной ткани.

Покрытие экспериментального образца КМС является многослойным и состоит из нескольких слоев композиции покрытия: непигментированного (пропиточного) грунта, пресса, пигментного грунта, покрывной краски и фиксирующего слоя. Формирование защитной пленки экспериментального образца КМС проводилось на контрольном и наноструктурированном образцах.

*Пропитывающий (непигментированный) грунт.* Задача пропитывающего непигментированного грунта - компенсировать впитывающую способность экспериментальных образцов КМС и обеспечить необходимую подложку для последующего нанесения покрывающей композиции, состоящей из дисперсии, разбавленной акриловой эмульсией М, МХ-30, с добавлением пенетратора, а также кислотного красителя под цвет кожи (5-10 г/дм<sup>3</sup>).

Пропитанная (непигментированная) грунтовка наносилась на кожу с помощью водоподающей машины МР-1800. Армированный сетчатый полимер заполнял экспериментальный образец кожи на оптимальную глубину (примерно 1/2 его толщины за 4-6 секунд).

При изготовлении контрольного образца КМС непигментированный грунт проникал только в крупные поры с плотной поверхностной пленкой, механически «забивая» их и создавая подложку для следующего слоя покрытия.

В наноструктурированных КМС поверхностная пленка была удалена, открылось множество крупных пор, которые заполнились пропитывающей грунтовкой.

В качестве пропитывающего грунта использовались полимеры (с низким модулем упругости), высокодисперсные проникающие агенты и вода, где они способствовали уплотнению капиллярного слоя кожи и укрепляли связь структурных элементов дермы.

*Пигментированный грунт* придал экспериментальным образцам КМС требуемый цвет поверхности. Вязкость грунтовки была высокой, так как она лишь слегка проникала в кожаный материал. Концентрат пигмента является важным компонентом данной грунтовки, соотношение полимерной дисперсии (концентрация 20%) и концентрата пигмента составляет от 2,5:1 до 3:1.

*Покрывное крашение.* Покрывное крашение на экспериментальных образцах наноструктурированных КМС сгладила микронеровности и полосы, образовавшиеся при полировке щеточным аппаратом.

Покрывное окрашивание наноструктурированных КМС занимает центральное место во всем цикле процесса отделки. Покрывное крашение является основным процессом отделки образцов КМС, выравнивает неровности их поверхности, улучшается маневренность, уменьшается количество пятен, и они легче удаляются. Кроме того, покрывное крашение является основной операцией по приданию гидрофобных свойств экспериментальным образцам КМС и во многом определяет их качество.

Таким образом, покрывное крашение придало экспериментальным образцам наноструктурированных КМС эстетически привлекательный внешний вид, устойчивость к истиранию и высоким температурам. После

нанесения пигментной грунтовки поверхность наноструктурированных КМС покрылась равномерно.

*Закрепляющий слой* - повышенная устойчивость к механическим воздействиям, влаге и органическим растворителям, которая достигается за счет использования новых гидрофобных отделочных материалов и методов отделки, а также использованием анилиновых, полуанилиновых и других видов современных отделок, которые повышают водостойкость, скрывают дефекты на лицевой стороне кожевенного материала, сохраняют гигиенические свойства и эксплуатационные показатели.

*ННТП - обработка* проводилась для вакуумной сушки и фиксации микроструктуры экспериментальных образцов наноструктурированной КМС в плазмообразующих газах - аргон/пропан/бутан с мощностью разряда  $W_p = 1,55 - 1,70$  кВт и временем обработки  $\tau = 7$  мин. Для вакуумной сушки и фиксации микроструктуры образцов КМС использовался технический комплекс прецизионных плазменных установок. Температура ННТП обработки не превышала  $30^\circ\text{C}$ , кожа высушивалась до влажности 8-10%.

Таким образом, изготовленные экспериментальные образцы наноструктурированных КМС, выработанные по предложенной технологии наноструктурирования должны обладать высокими гидрофобными характеристиками, по сравнению с образцами спилка, выработанными по типовой технологии. Результаты исследований представлены в разделе 3.4.

### **3.4 Управление качеством спилка для производства спецодежды**

Спилки для изготовления спецодежды рабочих должны обладать повышенными гидрофобными свойствами (раздел 3.3), а также сохранять высокие физико-механические, эстетические и гигиенические свойства.

Одним из основных показателей для определения качества КМС являются эксплуатационные характеристики, включая предел прочности и удлинение при растяжении, истирание, водоупорность; гигиенические свойства, такие как гигроскопичность и влагоотдача, а также устойчивость окраски к сухому и мокрому трению.

### 3.4.1 Управление показателями физико-механических свойств спилка для спецодежды

Физико-механические свойства характеризуют качество кожевенных полуфабрикатов и определяют их применение. Результаты исследования физико-механических свойств полученных экспериментальных образцов КМС представлены ниже.

*Предел прочности при растяжении 10 МПа* является ключевым показателем качества КМС, превышая который можно добиться механического разрушения. Для определения выносливости КМС используется стандартный метод экспериментальной оценки напряжения, возникающие в коже при растяжении, который позволяет оценить пороговую величину разрушения при многоцикловой нагрузки [376].

На рисунке 3.58 представлена зависимость изменения предела прочности при растяжении исследуемых экспериментальных образцов КМС от времени плазменного воздействия и мощности разряда.

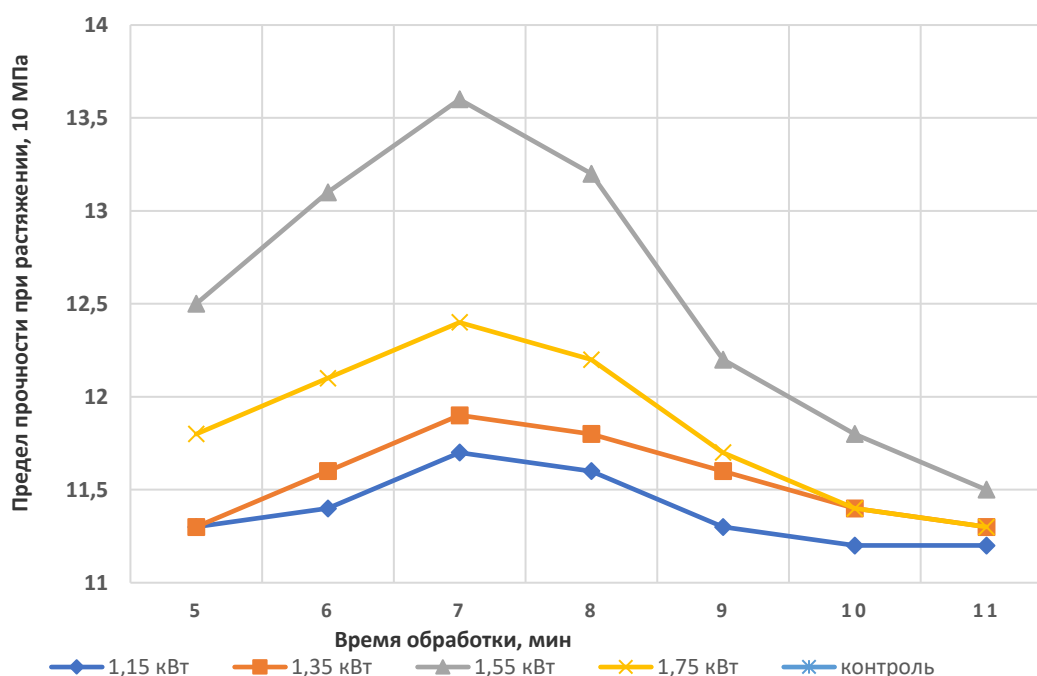


Рис. 3.58 - Влияние параметров плазменного наноструктурирования КМС на предел прочности при растяжении.

Режим ННТП:  $G_{\text{Ag}^+ \text{пропан-бутан}} = 0,04 \text{ г/с}$ ;  $P_k = 26,6 \text{ Па}$



Время воздействия плазмой ( $\tau$ ) варьировалось от 1 до 11 мин, а мощность разряда  $W_p$  от 0,2 до 2,0 кВт. Экспериментальные исследования опытных образцов показали, что для повышения прочности кожи на разрыв более чем на 30% необходим режим ННТП:  $G = 0,04$  г/с;  $P_k = 26,6$  Па;  $W_p = 1,55$  кВт;  $\tau = 7$  мин. В качестве плазмообразующего газа выбрана газовая смесь аргон + пропан - бутан (70:30).

Результаты исследования показывают, что режим наноструктурирования экспериментальных образцов КМС, в частности давление в разрядной камере и расход плазмообразующего газа, в данной работе поддерживались постоянными, соответственно:  $P_k = 26,6$  Па,  $G_{\text{Ar+пропан - бутан}} = 0,04$  г/с.

Таким образом, по результатам экспериментального исследования параметров плазменного наноструктурирования опытных образцов спилка выявлен следующий режим плазменной обработки, при котором прочность на разрыв КМС увеличивалась на 32,3% относительно контрольного образца.

Полученные значения предела прочности при растяжении экспериментальных образцов КМС соответствуют требованию ГОСТа - более 10 МПа. Показатель прочности на разрыв нормируется для обеспечения качества спецодежды, используемой в производственных условиях.

**Удлинение при напряжении 10 МПа.** Качественные показатели полного и остаточного удлинения экспериментальных образцов КМС при напряжении 10 МПа являются важными характеристиками упруго-пластических свойств материала и во многом определяют формуемость и формоустойчивость швейных изделий. Интервал полного (общего) удлинения при напряжении 10 МПа, нормированный на КМС, определяет рабочую формоустойчивость, а также стабильность рабочей спецодежды в процессе эксплуатационной носки.

Полученные результаты параметров наноструктурирования ННТП пониженного давления на удлинение при напряжении 10 МПа опытных образцов КМС, представлены в таблице 3.17. Как видно из полученных

результатов, удлинение при напряжении 10 МПа экспериментального образца КМС с наноструктурированной структурой при  $W_p=1,55$  кВт и  $\tau=7$  мин составляет 35,0%, что соответствует требованию ГОСТа не менее 15-30% удлинения при напряжении 10 МПа.

Таблица 3.17 – Влияние параметров плазменного наноструктурирования экспериментальных образцов КМС на удлинение при напряжении 10МПа

Мощность разряда, $W_p$ , кВт	Удлинение при напряжении 10МПа, %, при времени обработки, мин			
	$\tau = 5$	$\tau = 7$	$\tau = 9$	$\tau = 11$
1,15	37	36,8	36,7	35,2
1,35	36,8	36,6	36,4	35,4
1,55	36,4	<b>35,0</b>	37,4	34,2
1,75	35,5	35,2	37,6	34,5
1,85	35,2	36,7	37,3	34,0

Таким образом, экспериментально полученное удлинение при напряжении 10 МПа, являлось абсолютной гарантией обеспечения формообразования спецодежды, изготовленной из экспериментальных образцов наноструктурированных КМС.

**Стойкость к истиранию.** Характер износа образцов материалов для спецодежды варьируется в широких пределах - это результат постепенного отслаивания под действием внешних сил и процесса термической деформации самого спилка.

Износостойкость экспериментальных КМС измеряли на контрольных образцах и на образцах, подвергнутых плазменному наноструктурированию в потоке ННТП. Результаты влияния параметров плазменного наноструктурирования на износостойкость экспериментальных образцов КМС представлены в таблице 3.18.

Как видно из таблицы 3.18, износостойкость наноструктурированного экспериментального образца при воздействии ННТП в режиме  $W_p=1,55$  кВт,  $\tau=7$  мин спилкового материала для спецодежды из КРС составляет 7700 циклов. В то же время износостойкость контрольного экспериментального

образца КМС составляет 6100 циклов, что на 26,2% ниже износостойкости наноструктурированного образца ННТП.

Таблица 3.18 – Влияние параметров плазменного наноструктурирования экспериментальных образцов КМС на стойкость к истиранию

Мощность разряда, $W_p$ , кВт	Стойкость к истиранию, циклы / время обработки, мин			
	$\tau = 5$	$\tau = 7$	$\tau = 9$	$\tau = 11$
1,15	7350	7400	7500	7600
1,35	7400	7450	7600	7650
1,55	7600	<b>7700</b>	7650	7450
1,75	7650	7650	7650	7400
1,85	7600	7650	7500	7400
контрольный образец	6100			

В результате на качественные показатели КМС влияет структура волокон, которая отличается высокой плотностью переплетения и в то же время гибкостью. При этом наибольшая устойчивость к истиранию наблюдается в сетчатом слое кожи, который характеризуется плотным переплетением пучков волокон под большим углом к поверхности. Однако увлажнение КМС под воздействием воды ослабляет межмолекулярные связи коллагеновой структуры. Поэтому к существующей технологии переработки КМС предлагается дополнительно ввести плазменное наноструктурирование сырья на стадии перед додубливанием. С учетом полученных результатов давление в разрядной камере и расход плазмообразующего газа установлены постоянными ( $P_p=26,6$ Па и  $G_{Ar+пропан-бутан}=0,04$ г/с), время плазменного воздействия  $\tau$  варьировалось от 4 до 9 минут, а мощность разряда  $W_p$  от 1,15 до 1,95 кВт в режиме обработки ННТП.

**Краевой угол смачивания.** Результаты краевого угла смачивания экспериментальных образцов КМС от параметров плазменного наноструктурирования представлены на рисунке 3.59.

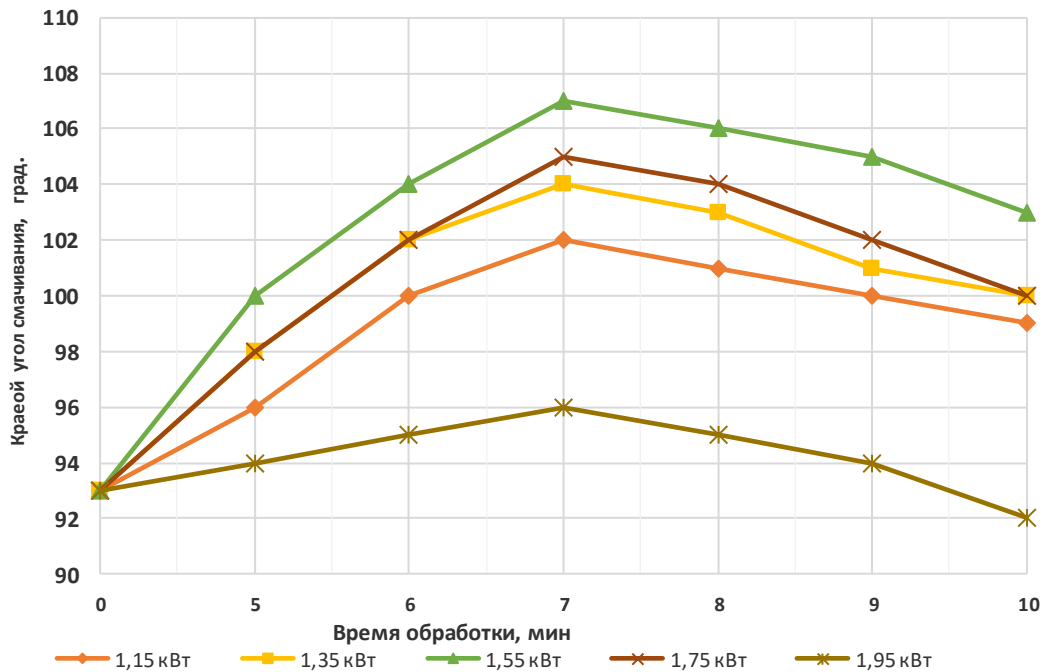


Рис. 3.59 - Влияние параметров плазменного наноструктурирования КМС на краевой угол смачивания образцов.

Режим ННТП:  $G_{\text{Ag}^+ \text{ пропан - бутан}} = 0,04 \text{ г/с}$ ;  $P_k = 26,6 \text{ Па}$

По результатам экспериментального исследования параметров плазменного воздействия на опытные образцы КМС определен режим плазменного наноструктурирования:  $W_p = 1,55 \text{ кВт}$ ,  $\tau = 7 \text{ мин}$ , где контрольный образец -  $93^\circ$ , после наноструктурирования ННТП -  $107^\circ$ , то есть наблюдается увеличение краевого угла смачивания КМС на 15 %, что приводит к устойчивому гидрофобному эффекту.

### 3.4.2 Управление показателями гигиенических свойств спилка

Высокая гигроскопичность и влагоотдача - важные характеристики гигиенических свойств спилка КМС, которые обеспечивают комфортное ношение рабочей одежды в течение длительного времени. Гигиенические требования сводятся к тому, что спецодежда из КМС защищает тело работников от негативного воздействия факторов окружающей среды и обеспечивает нормальную жизнедеятельность организма.

*Гигроскопичность* определялась на спилке согласно ГОСТ 8971-78 [373] на контрольном образце и экспериментальном образце КМС. Результаты исследований образцов КМС представлены на рисунке 3.60.

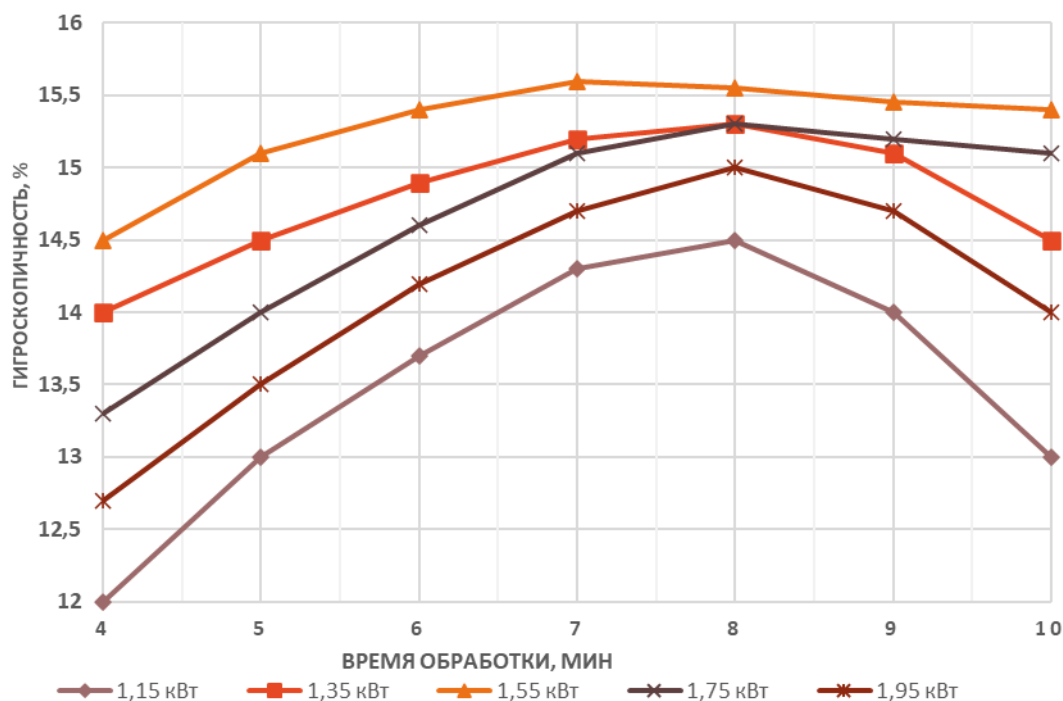


Рис. 3.60 - Влияние параметров плазменного наноструктурирования КМС на гигроскопичность образцов.

Режим ННТП:  $G_{\text{Ar}^+ \text{пропан-бутан}} = 0,04 \text{ г/с}$ ;  $P_k = 26,6 \text{ Па}$

Таким образом, по результатам экспериментального исследования параметров воздействия потока ННТП на гигроскопичность экспериментальных образцов КМС, найдены следующие режимы плазменного наноструктурирования спилка:  $W_p=1,55 \text{ кВт}$ ,  $\tau=7 \text{ мин}$  (контрольный образец на 11,9%, после наноструктурирования ННТП на 15,5%, то есть увеличение составляет 30,2%).

*Массовая доля влаги* измерялась по методике [372] для контрольных образцов и образцов, наноструктурированных потоком ННТП в соответствии с ГОСТ 938.1-67. Результаты влияния параметров плазменного наноструктурирования на массовую долю влаги в опытных образцах спилка КМС представлены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Влияние параметров плазменного потока ННТП на массовую долю влаги экспериментальных образцов

Мощность разряда, $W_p$ , кВт	Массовая доля влаги, % при времени обработки, мин			
	$\tau = 5$	$\tau = 7$	$\tau = 9$	$\tau = 11$
1,15	13	13	13	13
1,35	13	13	13	13
1,55	13	<b>13</b>	13	12
1,75	13	13	12	11
1,85	12	12	12	11
контрольный образец	13			

Массовая доля влаги в опытных образцах спилка КМС, наноструктурированных в определенном режиме при  $W_p = 1,3$  кВт и  $\tau = 7$  мин, составляет 13 %, что соответствует требованию ГОСТа. Как видно из табл. 3.19, массовая доля влаги в контрольном образце КМС составляет 13 %, что аналогично показателю экспериментального образца, наноструктурированного ННТП.

**Влагоотдача.** Испытания по удалению влаги проводились на материалах спилка на контрольных и наноструктурированных образцах в потоке ННТП пониженного давления в соответствии с ГОСТ 8971-78 [373]. Результаты исследования влияния параметров потока плазмы ННТП на влагоотдачу опытных образцов КМС представлены в таблице 3.20.

Таблица 3.20 – Влияние параметров плазменного потока ННТП на влагоотдачу спилка

Мощность разряда, $W_p$ , кВт	Влагоотдача, %, при времени обработки, мин			
	$\tau = 5$	$\tau = 7$	$\tau = 9$	$\tau = 11$
1,15	14,9	15,3	15,6	15,6
1,35	15,3	15,6	15,7	15,4
1,55	15,6	<b>15,8</b>	15,6	15,2
1,75	15,7	15,5	15,4	14,9
1,85	15,5	15,4	15,1	14,7
контрольный образец	12,1			

Влагоотдача экспериментальных образцов КМС в определенном режиме наноструктурирования при  $W_p = 1,55$  кВт и  $\tau = 7$  мин, составляет 15,8%, что соответствует требованиям ГОСТа. Исходя из анализа результатов, полученных в табл. 3.20, влагоотдача контрольного КМС из спилка составляет 12,1 %, что на 30,57 % ниже влагоотдачи образцов КМС, наноструктурированных с ННТП.

Помимо регулирования теплового состояния организма, защиты от перегрева и переохлаждения, а также профилактики простудных заболеваний, спецодежда должна быть паропроницаемой и отвечать специфическим рабочим требованиям - быть удобной, достаточно прочной и эластичной. Чтобы соответствовать требованиям по защите работников в различных климатических условиях, необходимо изготавливать различные виды спецодежды. Для их производства также необходимо разработать многофункциональные КМС, обладающие цветостойкостью, устойчивостью к сухому /к влажному трению и огнестойкостью.

### **3.4.3 Управление показателями стойкости кожевенных материалов для спецодежды**

*Устойчивость окраски к сухому и мокрому трению* проводили на контрольных и опытных образцах спилка в соответствии с ГОСТ ISO 20433-2011 [374]. В таблицах 3.21 и 3.22 приведены экспериментальные результаты по устойчивости к сухому и мокрому трению образцов.

Анализ полученных результатов, приведенных в таблицах 3.21 и 3.22, показывают, что в выбранных режимах обработки ННТП пониженного давления, устойчивость окраски к сухому трению наноструктурированных образцов КМС составляет 5 баллов, а к мокрому трению 4 балла, согласно ГОСТ 939-2021. При этом устойчивость к влажному трению контрольного образца спилка составила 3 балла, а устойчивость к сухому трению - 2 балла.

Таблица 3.21 – Влияние параметров плазменного наноструктурирования экспериментальных образцов КМС на устойчивость окраски к сухому трению

Мощность разряда, $W_p$ , кВт	Устойчивость окраски кож к сухому трению, баллы при времени обработки, мин			
	$\tau = 5$	$\tau = 7$	$\tau = 9$	$\tau = 11$
1,15	4	4	4	4
1,35	4	5	5	4
1,55	4	5	5	4
1,75	5	5	4	3
1,85	4	4	4	3

Таблица 3.22 – Влияние параметров плазменного наноструктурирования экспериментальных образцов КМС на устойчивость окраски к мокрому трению

Мощность разряда, $W_p$ , кВт	Устойчивость окраски кож к мокрому трению, баллы при времени обработки, мин			
	$\tau = 5$	$\tau = 7$	$\tau = 9$	$\tau = 11$
1,15	3	3	3	3
1,35	2	3	4	5
1,55	3	4	4	3
1,75	3	4	4	3
1,85	4	4	3	2
1,15	3	3	2	2

**Стойкость к прожиганию.** Спилек - это очень плотный материал, который не поддерживает горение. Данная рабочая одежда хороша тем, что нет никаких пропиток, так как спилек является огнестойким материалом.

Исследование остаточного предела прочности при растяжении 10 МПа спилка определяли после выдерживания воздействия раскаленной вольфрамовой спирали, температура нагрева составляла до 800<sup>0</sup>С. Минимальная устойчивость к прожигу спилка являлся отрезок в 50 секунд ГОСТ 12.4.250-2013. Результаты экспериментов показали (рис.3.61), что при воздействии температуры до 800<sup>0</sup>С, прочность при растяжении 10 МПа КМС в контрольном образце снизилась на 22,0%, а в наноструктурированном образце на 5,38%.



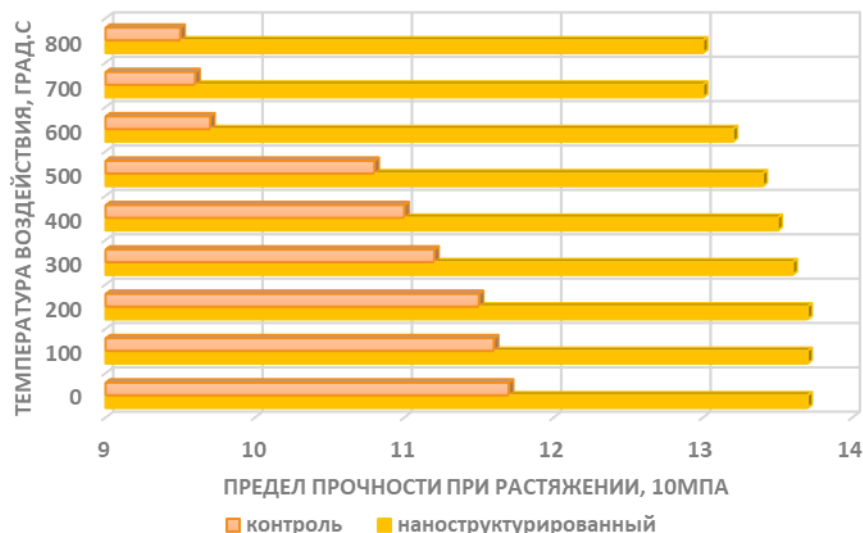


Рис. 3.61 – Остаточный предел прочности при растяжении образцов КМС в зависимости от температуры нагрева

Это, по-видимому, связано с увеличением плотности КМС после наноструктурирования ННТП, что позволяет выдерживать воздействие раскаленной вольфрамовой спирали и отлично защищать работника от искрения электрода и расплавленных металлических брызг.

Полученные результаты показывают, что плазменное наноструктурирование ННТП в определенном режиме обработки способствует уплотнению структуры образцов спилка.

Благодаря полученной высокой прочности спилковая кожа широко используется в производстве широкого спектра изделий, подвергающихся механическим нагрузкам. Это идеальный материал для пошива спецодежды, требующая прочность и долговечность. Кроме того, высокая прочность спилковой кожи позволяет ей противостоять воздействию внешних факторов, таких как влага, солнечный свет и перепады температур. Это делает спилковую кожу идеальным материалом для изготовления изделий, которые интенсивно используются в суровых условиях. В результате одежда специального назначения из наноструктурированных образцов спилка, полученных данным способом, позволила этому материалу занять лидирующие позиции на российском рынке. Спилковая кожа характеризуется долговечностью, надежностью и устойчивостью к внешним

воздействиям, что делает ее весьма привлекательным материалом для широкого круга потребителей.

Показатели качества контрольных и наноструктурированных образцов спилка представлены в таблице 3.23.

Таблица 3.23 – Показатели качества контрольных и наноструктурированных образцов спилка

Наименование параметра	Ед. изм.	Результаты экспериментальных исследований спилка	
		Контрольный образец	Наноструктурированный образец
Предел прочности при растяжении не менее 10 МПа	МПа	1,4	1,9
Удлинение при напряжении 10 МПа	%	21,0	45,0
Стойкость к истиранию	циклы	6100	7700
Краевой угол смачивания	градус	96	107
Гигроскопичность	%	11,9	15,5
Массовая доля влаги	%	13	13
Влагоотдача	%	12,1	15,8
Устойчивость окраски к сухому трению	баллы	3	5
Устойчивость окраски к мокрому трению	баллы	2	4
Стойкость к прожиганию	°С	100-800	

Проведенные экспериментальные исследования образцов КМС, которые представлены в таблице 3.23, также позволили сравнить их технические свойства и требуемые показатели качества. На основании сравнения полученных свойств очевидны преимущества экспериментальных исследований КМС относительно контрольных образцов за счет:

- уменьшения времени наноструктурирования образцов, что снижает энергоэффективность по сравнению с аналогичными продуктами;

- наилучшего соотношения между способами производства и качеством материалов, так как стратегия быстрого выхода на рынок легкой промышленности требует предоставления высококачественной инновационной продукции с многофункциональными свойствами,

превосходящими лучшие мировые аналогичные продукты и имеющими среднерыночную цену.

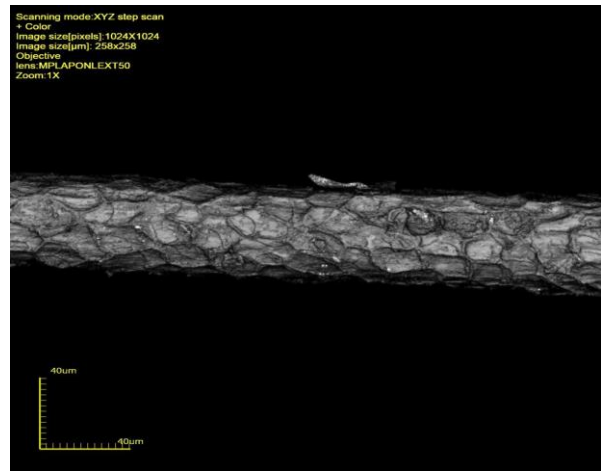
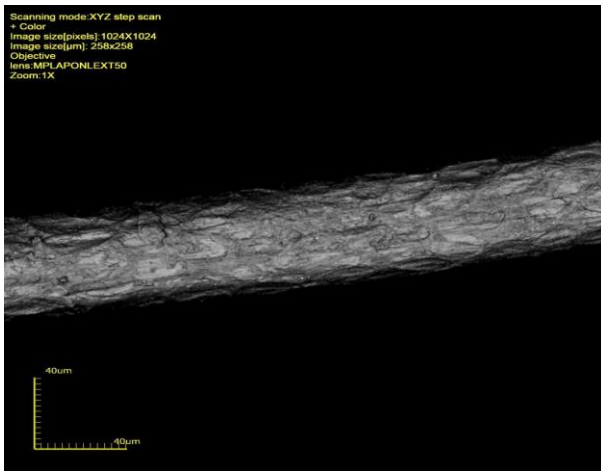
### **3.5 Экспериментальное исследование структуры материалов для спецодежды**

Анализ нано- и микроструктуры образцов МТКМС играет важную роль в понимании механизмов формирования показателей качества материалов с определенными свойствами и в управлении процессом, так как существуют фундаментальные корреляции типа «состав – структура – микроструктура – свойства».

#### **3.5.1 Экспериментальные исследования структуры многофункциональных материалов электронной микроскопией**

Микроструктура ТМС «Сукно шинельное 2С-400» с составом 87% шерсти и 13% полиэстера (арт. 6425), исследована с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа (КЛСМ) Olympus OLS LEXT 4000. Эксперименты проводились на контрольных образцах ткани и после наноструктурирования потоком ННТП при пониженном давлении. Вначале была охарактеризована микроструктура ТМС и переплетение волокон и нитей. Увеличение изображения составляло 1000х. Результаты КЛСМ исследования тканей представлены на рисунках 3.63-3.66. Режим наноструктурирования ННТП:  $W_p = 4,0$  кВт,  $G_{\text{возд}} = 0,04$  г/с,  $P_k = 25-27$  Па,  $\tau = 1$  м/мин.

Результаты исследований с использованием КЛСМ показывают взаимное переплетения из разных волокон - шерсти и полиэстера. Поскольку объектом исследования является «Сукно шинельное», тканое переплетение неразличимы из-за поверхностного застила волокон. При малом увеличении существенных визуальных различий в переплетения волокон не наблюдается.

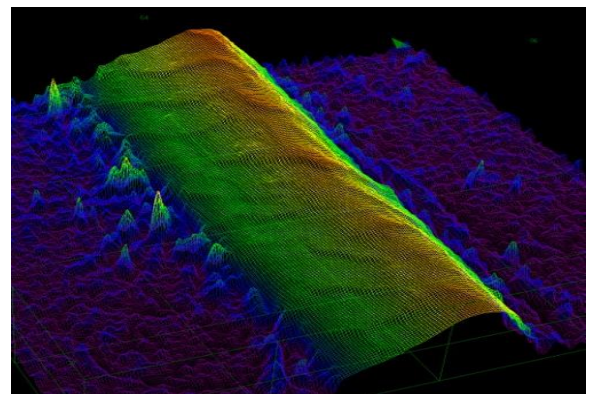
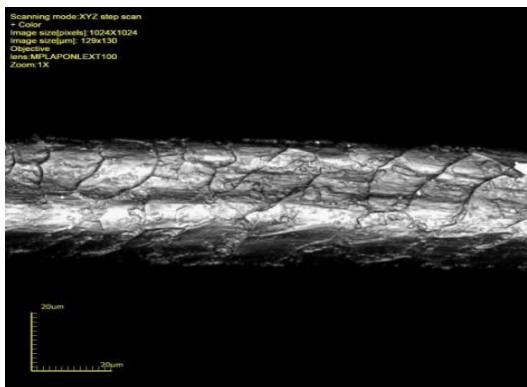


а) контрольный образец в режиме лазерного сканирования

б) наноструктурированный образец в режиме лазерного сканирования

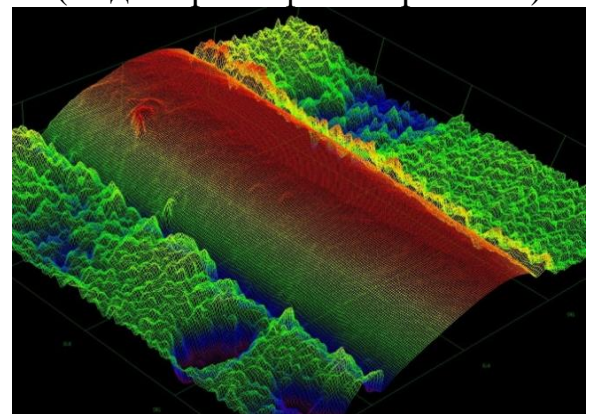
Рис. 3.63 – КЛСМ-изображение образцов «Сукно шинельное» (шерсть 87%, полиэфир 13%), артикул 6425

Дальнейшие КЛСМ исследования проводились на отдельных волокнах (рис.3.64, 3.65). Исследования полиэфирной составляющей не выявило изменений микроструктуры волокон.



а) контрольный образец в режиме лазерного сканирования

б) контрольный образец (модель рельефа поверхности)

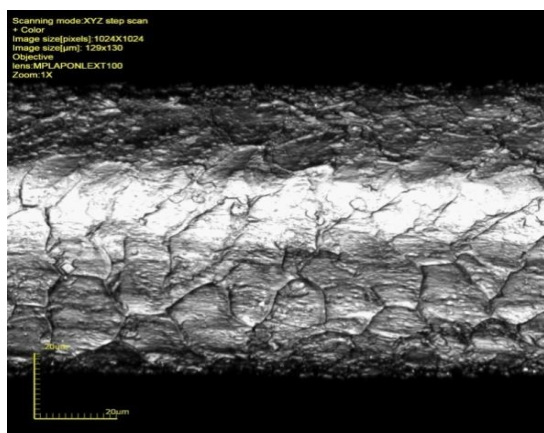


в) наноструктурированный образец в режиме лазерного сканирования

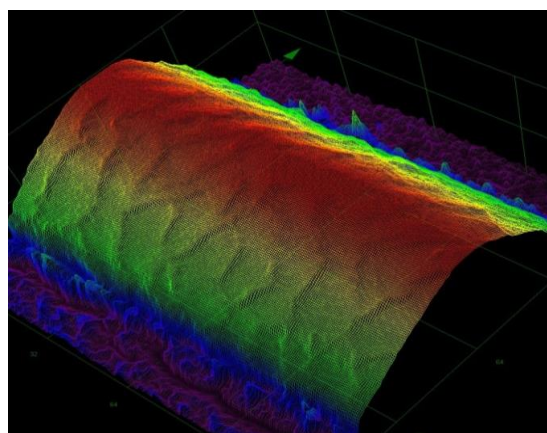
г) наноструктурированный образец (модель рельефа поверхности)

Рис. 3.64 – КЛСМ-изображение поверхности переходного шерстяного волоса ТМС «Сукно шинельное»

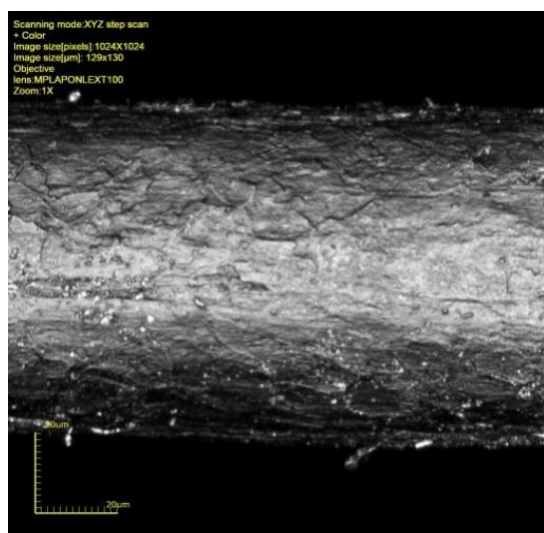
Волокна шерсти изучались на примере двух типов волос: переходного и остевого. КЛСМ - изображения поверхности переходного волоса контрольного (рис. 3.64) и остевого волоса (рис. 3.65) при  $P_k=25-27$  Па,  $\tau=1$  м/мин  $W_p=4,0$  кВт.



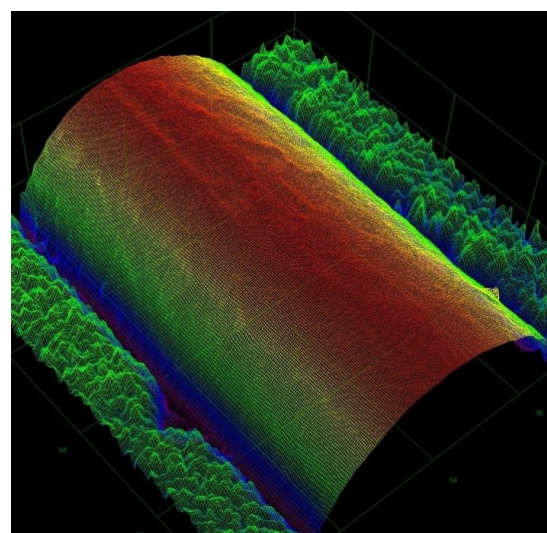
а) контрольный образец в режиме лазерного сканирования



б) контрольный образец (модель рельефа поверхности)



в) наноструктурированный образец в режиме лазерного сканирования



г) наноструктурированный образец (модель рельефа поверхности)

Рис.3.65 – КЛСМ-изображение поверхности остевого шерстяного волоса ТМС «Сукно шинельное».

Режим ННТП:  $W_p=4,0$  кВт,  $G_{\text{возд}}=0,04$  г/с,  $P_k=25-27$  Па,  $\tau=1$  м/мин

Переходные и остевые волосы образцов ТМС «Сукно шинельное» без наноструктурирования ННТП характеризуются четким рельефом без дефектов (рис. 3.64а, 3.65а). Рельеф переходного волоса наноструктурированного образца сглажен, со значительным количеством

фрагментов кутикулярных клеток и открытых участков кутикулярного цемента (рис. 3.64 г).

На поверхности видны фрагменты кутикулярных клеток и включения. Наноструктурированный образец остевого волоса (рис. 3.65г) также имеет более гладкий рельеф, с едва заметными микроструктурными дефектами и инородными телами на поверхности.

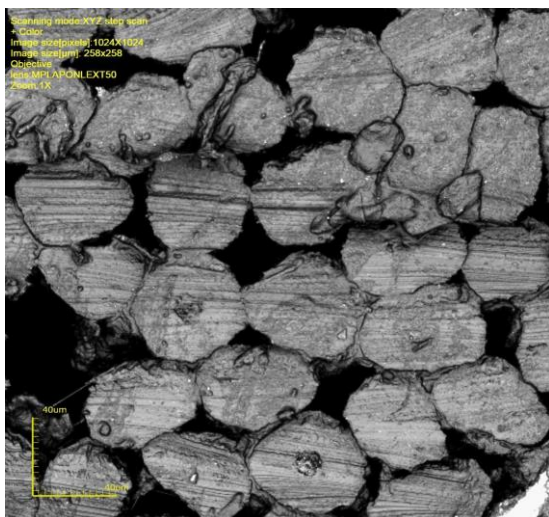
Так, КЛСМ исследования примеров переходного и остевого волоса на образце ТМС «Сукно шинельное», артикул 6425 для спецодежды, содержащем шерстяные волокна, показывают, что ионное травление в условиях наноструктурирования потоком ННТП пониженного давления привело к образованию гладкого рельефа. Рельефность слоя шерстяных чешуек составляет примерно 1-1,5 мкм, поэтому именно такой толщины слой удаляется на выступе кутикулярных чешуек при воздействии ННТП со скоростью 1 м/мин на ТМС «Сукно шинельное».

Для определения влияния объемной модификации на пористую структуру кератиновых волокон поперечные сечения контрольных и наноструктурированных образцов измерены методом КЛСМ, который представлен на рисунке 3.66.

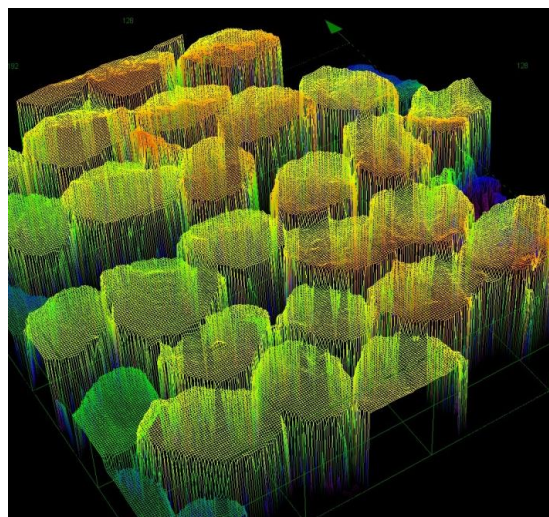
Таким образом, микроскопические исследования шерстяного волоса ТМС «Сукно шинельное» показывают, что плазменное наноструктурирование ННТП влияет на структуру кератина.

Эффект наноструктурирования потоком ННТП на микроструктуру ТМС содержащих хлопковые волокна, также изучались методом КЛСМ в режиме визуализации отраженного света и лазерного сканирования на приборе Olympus OLS LEXT 4000.

При исследовании КЛСМ при малых увеличениях ТМС «Полульняная парусина» для спецодежды существенных различий не обнаружено. Результаты съемки представлены на рисунках 3.67 и 3.68. Образцы хлопковых и льняных волокон из ТМС «Полульняная парусина», поверхностная плотность  $550 \pm 40$  г/ м<sup>2</sup>, артикул 11292, состав 50% хлопок и 50% лен, показал регулярные изменения в микроструктуре (рис. 3.67 и 3.68).



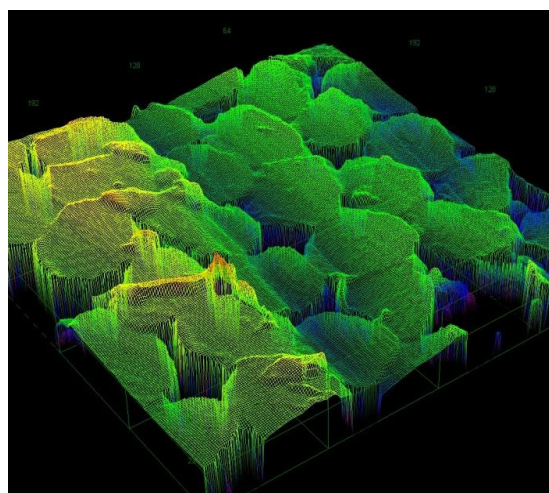
а) контрольный образец в режиме лазерного сканирования



б) контрольный образец (модель рельефа поверхности)



в) наноструктурированный образец в режиме лазерного сканирования



г) наноструктурированный образец (модель рельефа поверхности)

Рис.3.66 – КЛСМ-изображение поперечного среза образца шерстяного волоса ТМС «Сукно шинельное». Режим наноструктурирования ННТП:

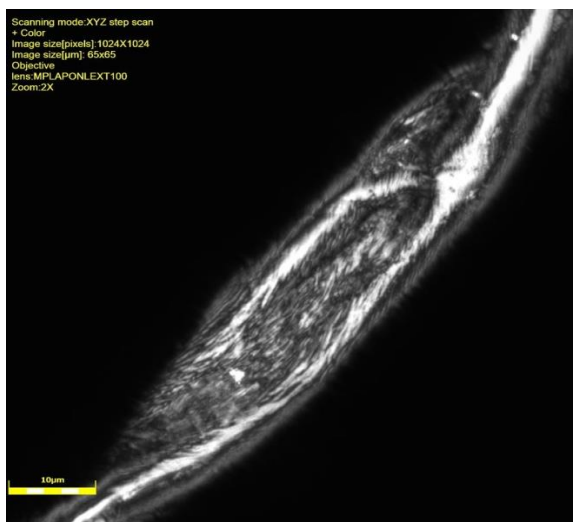
$$W_p = 4,0 \text{ кВт}, G_{\text{возд}} = 0,04 \text{ г/с}, P_k = 25-27 \text{ Па}, \tau = 1 \text{ м/мин}$$

Микроскопия четко показывает, что контрольный образец, представляющий собой грубую форму хлопкового и льняного волокна, имеет слегка скрученную структуру вокруг своей оси с мелкими внутренними бороздками и извилинами, чередующимися в обоих направлениях, в то время как наноструктурированный образец имеет более линейную и разветвленную структуру.

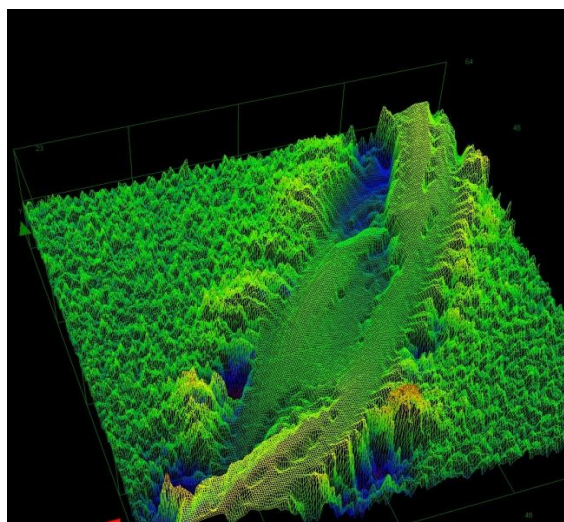
После наноструктурирования целлюлозосодержащих волокон в потоке ННТП при пониженном давлении наблюдалось увеличение их диаметра и

шероховатости поверхности, что привело к получению прочного текстильного полотна с хорошей адгезией. Диаметр волокон увеличился с 6,0 до 16,0 мкм.

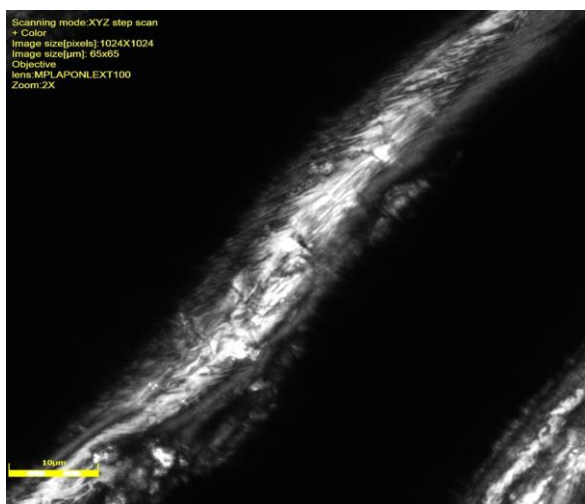
После воздействия потока ННТП наблюдается увеличение размерного эффекта ТМС, что проявляется в улучшении механических показателей качества (раздел 3.2) и связано с конформационными изменениями в микроструктуре волокна.



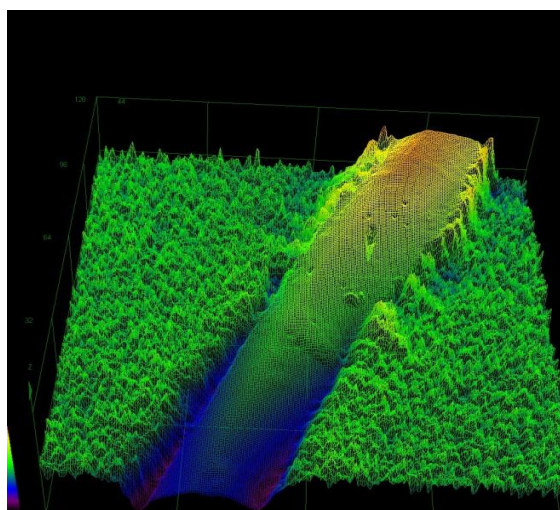
а) контрольный образец в режиме лазерного сканирования



б) контрольный образец (модель рельефа поверхности)



в) наноструктурированный образец (в режиме лазерного сканирования)

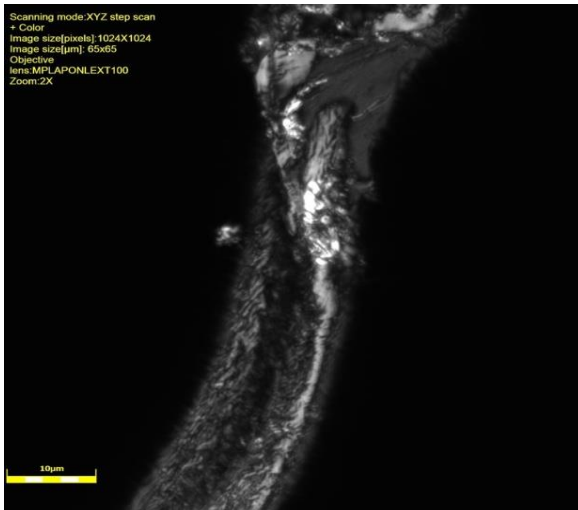


г) наноструктурированный образец (модель рельефа поверхности)

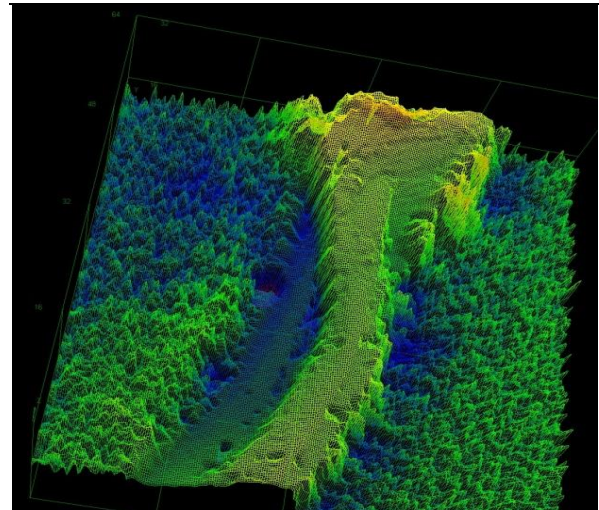
Рис.3.67 – КЛСМ-изображение поверхности хлопкового волокна суровой ТМС «Парусина полульняная» (50% хлопок, 50% лен), артикул 11292.

Режим наноструктурирования ННТП:  $W_p = 3,5$  кВт,  $G_{\text{возд}} = 0,04$  г/с,  $P_k = 20-21$  Па,  $\tau = 1$  м/мин

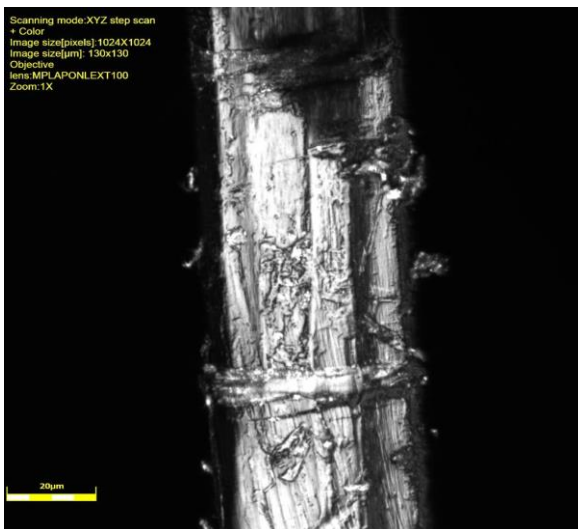




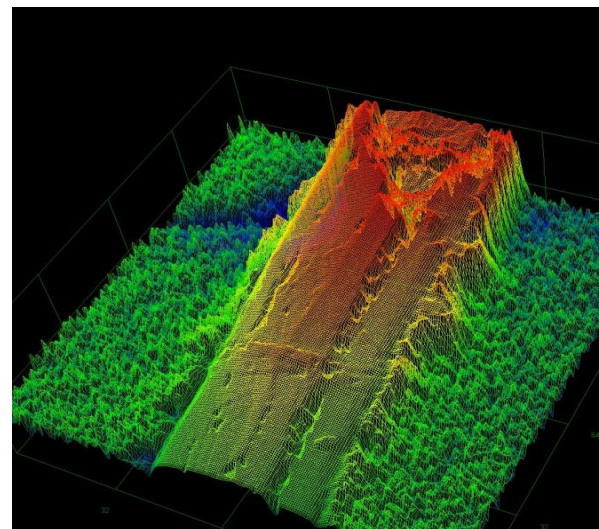
а) контрольный образец в режиме лазерного сканирования



б) контрольный образец (модель рельефа поверхности)



в) наноструктурированный образец (в режиме лазерного сканирования)



г) наноструктурированный образец (модель рельефа поверхности)

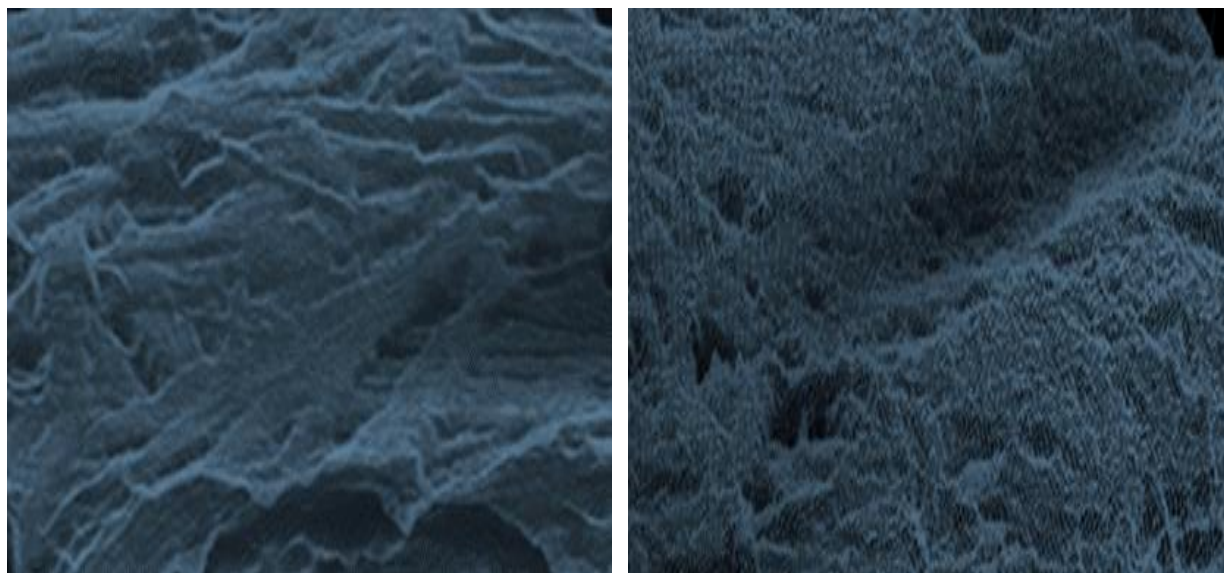
Рис.3.68 – КЛСМ-изображение поверхности льняного волокна суровой ТМС «Парусина полульняная» (50% хлопок, 50% лен), артикул 11292.

Режим наноструктурирования ННТП:  $W_p = 3,5$  кВт,  $G_{\text{возд}} = 0,04$  г/с,  
 $P_k = 20-21$  Па,  $\tau = 1$  м/мин

Исследование диаметров нановолокон контрольных и наноструктурированных образцов ТМС показало, что нити целлюлозосодержащих волокон разрыхлились, а адгезионная прочность отдельных нитей увеличилась. Результаты данного исследования показывают, что КЛСМ можно использовать для визуальной оценки изменений формы и поверхности волокон. Контрольные образцы хлопкового

и льняного волокна демонстрируют естественный микрорельеф поверхности и следы загрязнений, предположительно пектинового (природного клеевого) вещества (рис. 3.67а, 3.68а), а после наноструктурирования волокон наблюдаются изменения микрорельефа поверхности волокон и уменьшение следов загрязнения по сравнению с контрольными образцами (рис. 3.67в, 3.68в). Загрязнения, вероятно, удаляются путем ионно-плазменной обработки поверхности целлюлозосодержащих волокон с выраженными микродефектами. Изменение формы внутреннего объема позволяет изменять адсорбционные свойства целлюлозосодержащих волокон, что особенно важно для таких технических процессов, как отделка и крашение.

*Кожевенный материал (спилок).* На рисунках 3.69 и 3.70 представлены результаты исследований наноструктуры и микроструктуры контрольных и наноструктурированных КМС. Результаты конфокальной лазерной сканирующей 3D-микроскопии LEXT-4000 Olympus показывают некоторые различия в микроструктуре поверхности экспериментальных образцов после воздействия ННТП в режиме:  $W_p = 1,55$  кВт;  $\tau = 7$  мин;  $P_p = 26,6$  Па и  $G_{\text{Ar+пропан-бутан}} = 0,04$  г/с.



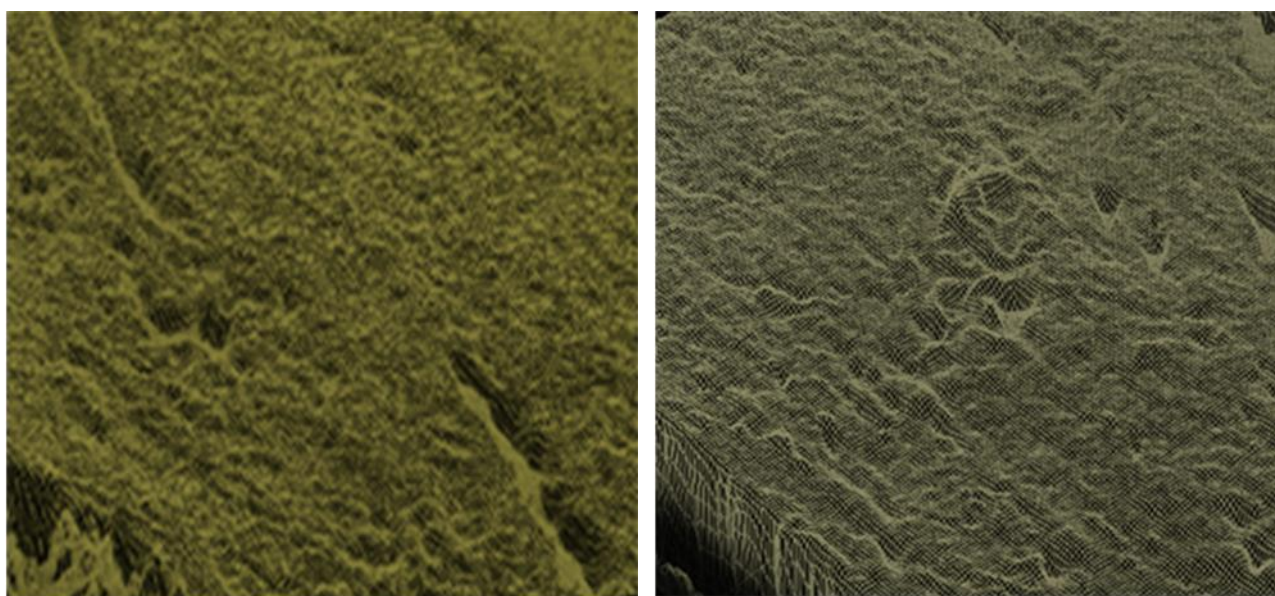
а - контрольный;

б - наноструктурированный ННТП

Рис.3.69 – КЛСМ-изображение лицевой поверхности спилка ННТП в режиме: ( $W_p = 1,55$  кВт;  $\tau = 7$  мин;  $P_p = 26,6$  Па и  $G_{\text{Ar+пропан-бутан}} = 0,04$  г/с).

Микроструктура поверхности всех экспериментальных образцов спилка (рис. 3.69) показывает, что коллагеновые волокна и пучки волокон переплетаются друг с другом. Как видно из результатов конфокальной лазерной сканирующей 3D-микроскопии, существует множество различий в микроструктуре поверхности исходных и наноструктурированных экспериментальных образцов спилка. Во-первых, поверхность исходного экспериментального образца МСМ довольно рыхлая и пористая, а во-вторых, хорошо видно переплетение пучков волокон и параллельное расположение волокон внутри пучков.

Партия образцов КМС после наноструктурирования ННТП (рис. 3.69 б) имеет схожую микроструктуру со стороны поверхности с контрольным образцом, но с некоторым уплотнением. На КЛСМ-изображении поперечного среза экспериментального образца спилка (рис. 3.70).



а - контрольный;

б - наноструктурированный ННТП

Рис.3.70 – КЛСМ-изображение поперечного среза спилка ННТП в режиме: ( $W_p = 1,55$  кВт;  $\tau = 7$  мин;  $P_p=26,6$ Па и  $G_{Ag+пропан-бутан}=0,04$ г/с).

Наблюдается четко дифференцированный морфологический сетчатый слой с характерными микроструктурными деталями. Вблизи поверхности наблюдается микроволокнистая структура, состоящая из коллагеновых и эластичных волокон. В сетчатом слое пучки волокон с

различимыми волокнами переплетаются довольно слабо. Степень структурных изменений спилка для спецодежды после плазменного наноструктурирования ННТП оценивалась с помощью электронной микроскопии поперечных срезов спилка (рис. 3.70). В контрольном экспериментальном образце (рис. 3.70а) структура дермы четко дифференцирована по сечению, при этом в рыхлых слоях контрольного образца наблюдается однородная структура (примерно 60-80% от ширины сечения), наноструктурированные слои с четкими признаками переплетения волокон и пучков, образующие плотную структуру спилка.

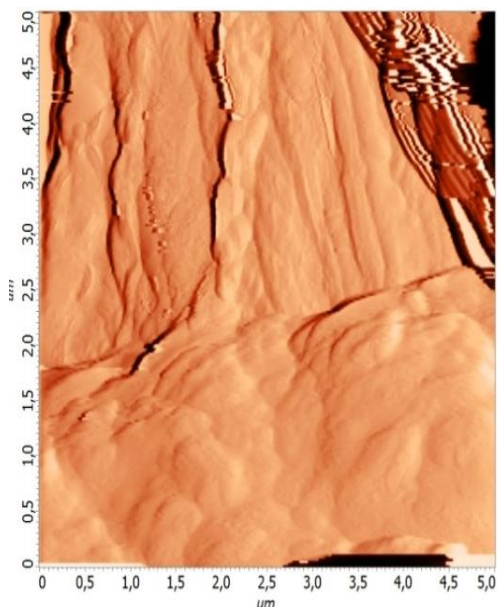
### **3.5.2 Экспериментальные исследования структуры текстильных и кожевенных материалов атомно-силовой микроскопией**

Разновидностью зондового микроскопа является атомно-силовой микроскоп (АСМ). Он позволяет исследовать структуру поверхности ТМС и КМС путем прямого измерения отталкивающих сил на расстояниях около 1 ангстрема и притягивающих сил на больших расстояниях. Принцип работы основан на сканировании экспериментальных образцов тканей и кожи, затем перемещении зонда относительно поверхности, регистрации его подъема в ответ на силовое взаимодействие между атомами образца и зонда (кантилевера) и попарном сравнении наноструктурированных и контрольных образцов. Результаты исследований МТКМС представлены на рисунках 3.71-3.75.

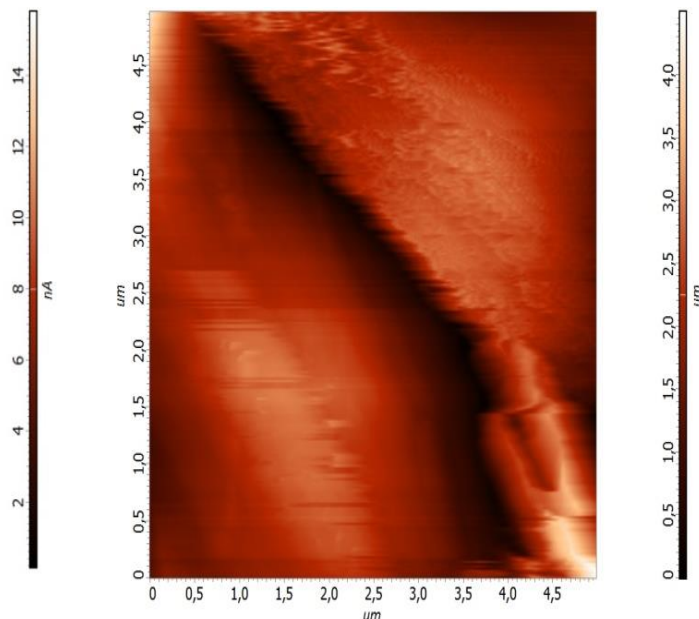
Исследования контрольных и наноструктурированных образцов «Полульняная парусина» (50% хлопка, 50% льна) показали, что рельеф варьируется до 4 мкм по высоте в зависимости от площади поверхности, что усложняет общую оценку структуры ТМС (рис. 3.71).

Структура отдельных участков ТМС имеет слоистую структуру, состоящую из нескольких слоев; наблюдение структуры ТМС под большим увеличением (рис. 3.72) показывает, что в наноструктурированных волокнах присутствуют отдельные частицы (или агрегаты частиц) размером от 50 до

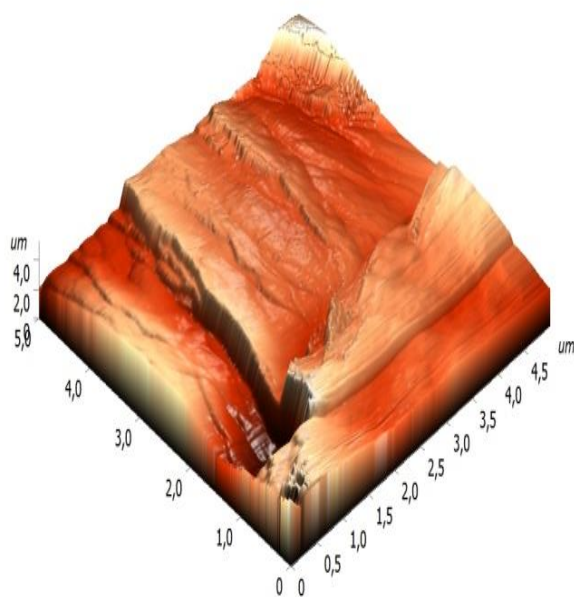
300 нм, которые ориентированы вдоль оси волокна, и что по сравнению с контрольными образцами поверхности оказались более структурированными.



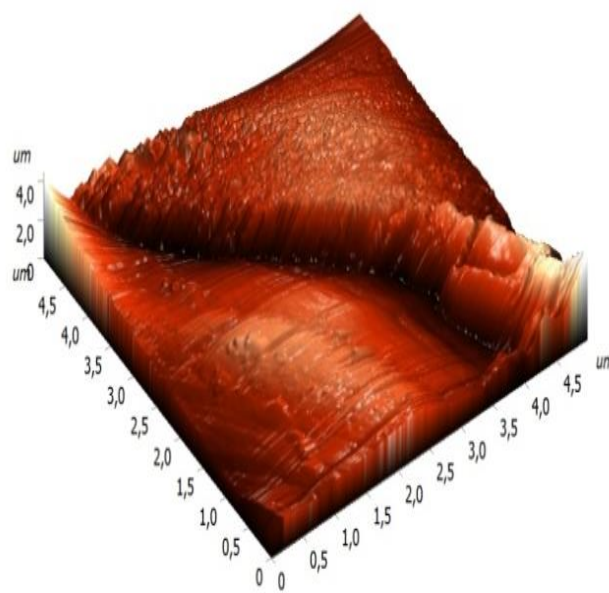
АСМ 2D изображение поверхности контрольного образца



АСМ 2D изображение поверхности наноструктурированный образец



АСМ 3D изображение поверхности контрольного образца

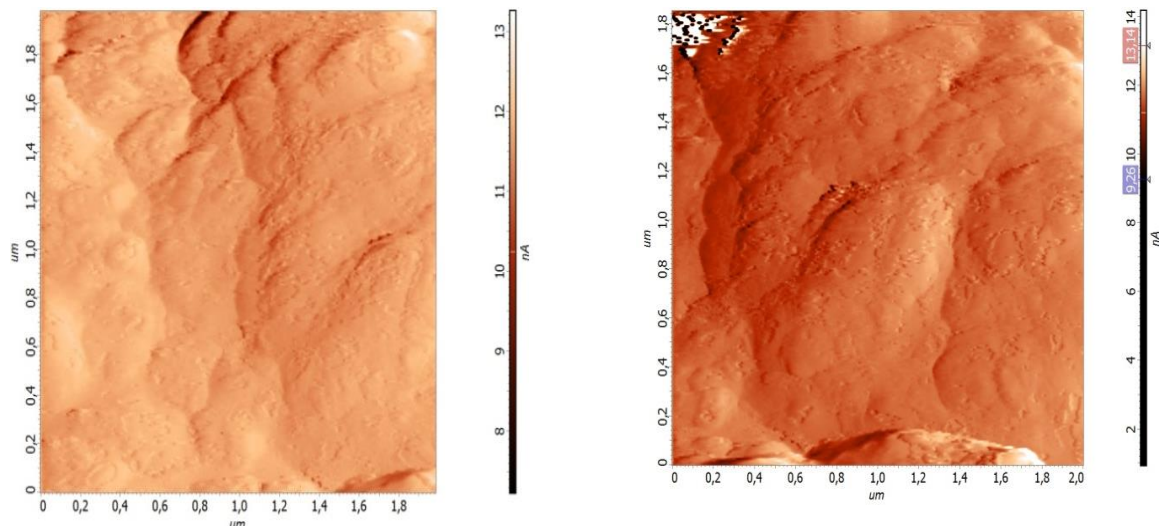


АСМ 3D изображение поверхности наноструктурированного образца

Рис. 3.71 – АСМ - изображения поверхности образцов в 2D и 3D-визуализации образцов тканей «Парусина полульняная».

Режим наноструктурирования ННТП:  $W_p = 3,5$  кВт,

$G_{\text{возд}} = 0,04$  г/с,  $P_k = 20-21$  Па,  $\tau = 1$  м/мин



АСМ 2D изображение поверхности  
контрольного образца

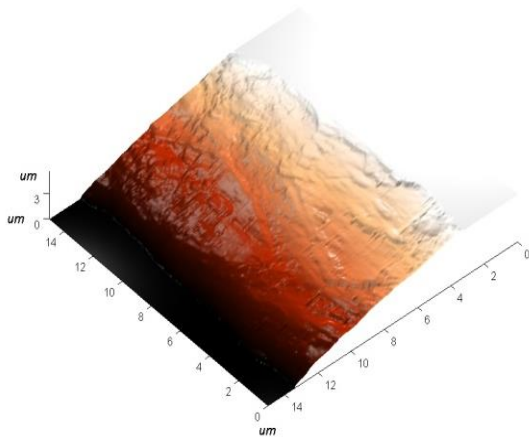
АСМ 2D изображение поверхности  
наноструктурированный образец

Рис. 3.72 – АСМ - 2D изображения участков образца ТМС «Парусина полульняная», размер 2x2 мкм. Режим наноструктурирования ННТП:  
 $W_p = 3,5$  кВт,  $G_{\text{возд}} = 0,04$  г/с,  $P_k = 20-21$  Па,  $\tau = 1$  м/мин

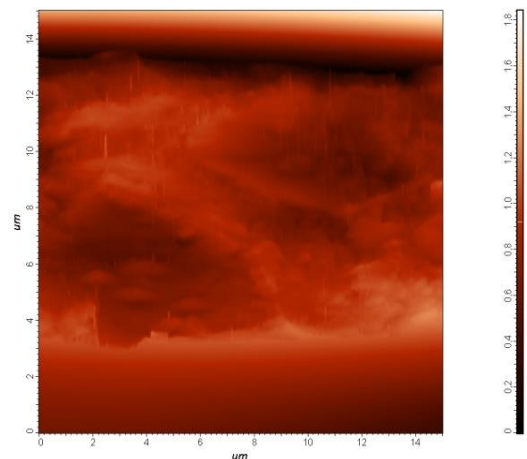
В результате исследования микрошероховатости поверхности с помощью МТКМС необходимость точного перемещения зонда в плоскости образца и уменьшения искажений привела к исследованию методом прерывистого контакта (полуконтактным), позволяющим точно измерять нано- и микроструктуру образцов текстиля и кожи.

Установлено, что особенностью строения исследуемой ТМС является выраженная неровность поверхности, часто со средней шероховатостью, превышающей 10 мкм. На поверхности наблюдаются многочисленные включения размером 200-500 нм, а также отдельные включения с продольными и поперечными размерами, соответственно 1 - 2 мкм и 0,5-1,0 мкм. Микроскопические исследования показали, что поверхности наноструктурированных волокон ТМС «Полульняная парусина» более однородные, без крупных включений, а у контрольного образца более грубая (рис.3.71, 3.72).

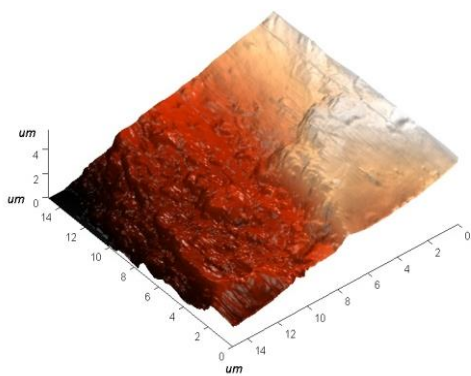
АСМ изображения исследуемых образцов ТМС «Сукно шинельное» (87% шерсти, 13% п/э) позволяют более четко рассмотреть детали микрорельефа шерстяных волокон (рис.3.73).



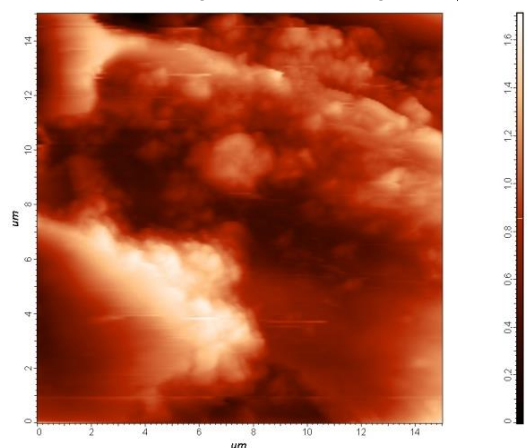
АСМ 3D изображение поверхности контрольного образца



АСМ 2D изображение поверхности контрольного образца



АСМ 3D изображение поверхности наноструктурированного образца



АСМ 2D изображение поверхности наноструктурированного образца

Рис. 3.73 – АСМ изображение образца шерстяного волокна ТМС «Сукно шинельное». Режим наноструктурирования ННТП:  $W_p = 4,0$  кВт,  $G_{\text{возд}} = 0,04$  г/с,  $P_k = 25-27$  Па,  $\tau = 1$  м/мин

Как видно из рисунка 3.73, поверхность контрольного образца достаточно бездефектна, с небольшим рельефом кутикулы, явно связанным с процессом механической обработки. Образец шерстяного волокна ТМС «Сукно шинельное», наноструктурированный в потоке ННТП пониженного давления с  $P_k = 25-27$  Па;  $W_p = 4,0$  кВт;  $G_{\text{возд}} = 0,04$  г/с;  $\tau = 1$  м/мин имели сильно развитый микрорельеф кутикулы, при этом на выступающих краях рельефа дефекты незначительны.

Оценивались изменения поверхности и формы внутреннего объема наноструктурированных ТМС, кроме того с помощью АСМ исследовались изменения поверхности наноструктурированных волокон в процессе

приготовления красителя и адсорбционные свойства волокон, которые особенно важны в процессе отделки.

Атомно-силовая микроскопия образцов спецодежды ТМС выявила различия в структуре поверхности волокон, образующих ткань. По-видимому, это связано с различиями в конечной отделке и составе сырья, которые определяют формирование структурных элементов разных форм и размеров.

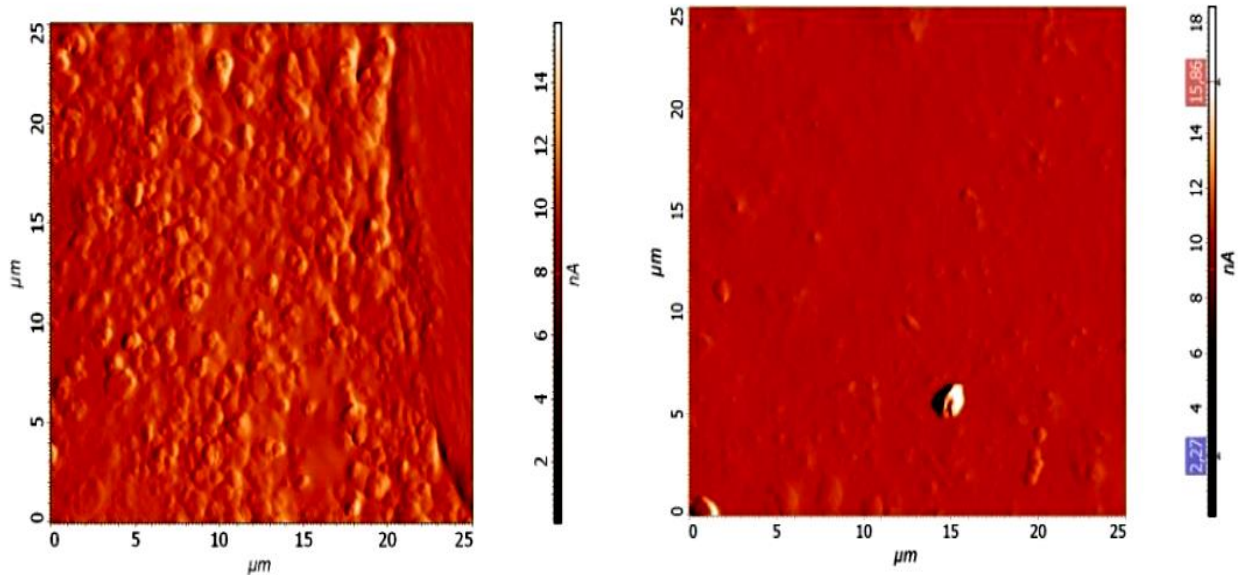
Таким образом, проведенные исследования показывают необходимость контроля качества поверхностей ТМС от технических и других примесей с целью повышения эффективности процессов крашения и отделки тканей для спецодежды.

Наноструктура поверхности экспериментальных образцов спилка натурального кожевенного материала исследована методом прямых измерений. Изображения, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии, очень информативны. Результаты исследований экспериментальных образцов спилка КМС представлены на рисунке 3.74 – для исследуемой площади  $25 \times 25$  нм, на рисунке 3.75 – для площади  $5 \times 5$  нм.

Наблюдаемые изменения хорошо видны на изображениях, представленных как на плоскостном снимке, так и на 3D-модели, полученной в топографическом режиме (рис. 3.74). Принцип данного исследования заключался в том, что зонд перемещался относительно поверхности и регистрировал ее рельеф в ответ на силовое взаимодействие.

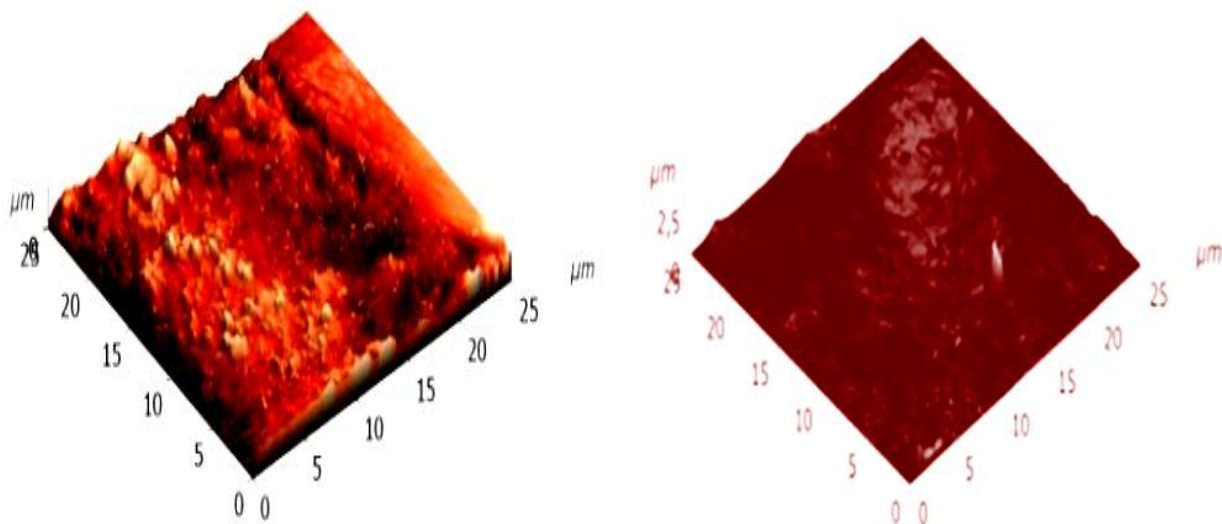
Результаты показали, что в области исследований  $25 \times 25$  нм и  $5 \times 5$  нм на поверхности контрольных образцов КМС из спилка, визуально наблюдались отдельные кластеры, образующие зернистый рельеф с множеством конических пиков, которые представлены на рисунках 3.74, 3.75 а,в. Наноструктурированные образцы КМС из спилка демонстрируют наиболее выраженное структурообразование и гладкую форму, с одинаковым разбросом по высоте ( $\approx 150$  нм) в областях исследования  $25 \times 25$  нм и  $5 \times 5$  нм (рис. 3.74-3.75 б,г).





а) АСМ 2D поверхности контрольного образца  $25 \times 25$  нм

б) АСМ 2D поверхности наноструктурированного образца  $25 \times 25$  нм

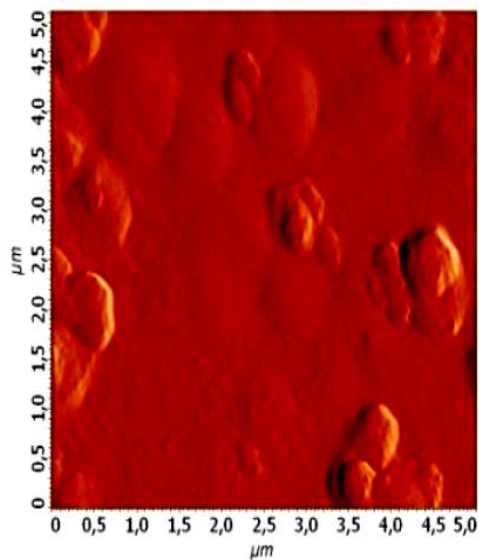


в) АСМ 3D изображение поверхности контрольного образца  $25 \times 25$  нм

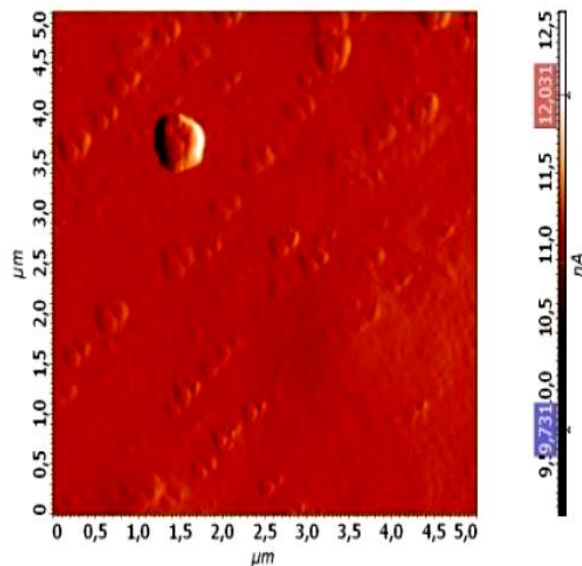
г) АСМ 3D поверхности наноструктурированного образца  $25 \times 25$  нм

Рис. 3.74 – АСМ-изображения поверхности образцов КМС из спилка. Режим наноструктурирования ННТП:  $W_p = 1,55$  кВт;  $G_{\text{Ag/пропан-бутан}} = 0,04$  г/с;  $P = 26,6$  Па;  $\tau = 7$  мин

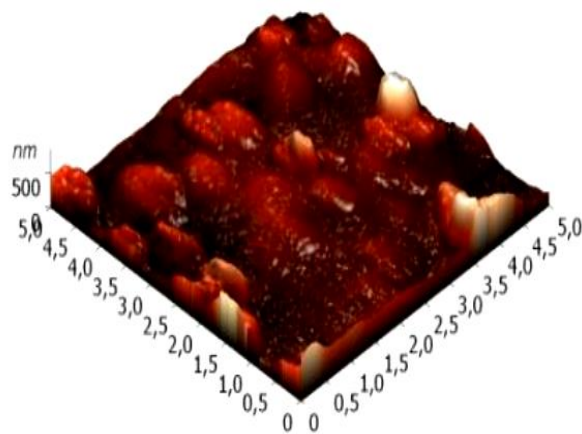
Как видно из рисунков 3.74 и 3.75, влияние потока ННТП пониженного давления в режиме  $W_p = 1,55$  кВт;  $G_{\text{Ag/пропан-бутан}} = 0,04$  г/с;  $P = 26,6$  Па;  $\tau = 7$  мин выражается в уменьшении количества шероховатых областей в КМС, характеризующихся небольшим количеством включений разного размера до 300 нм.



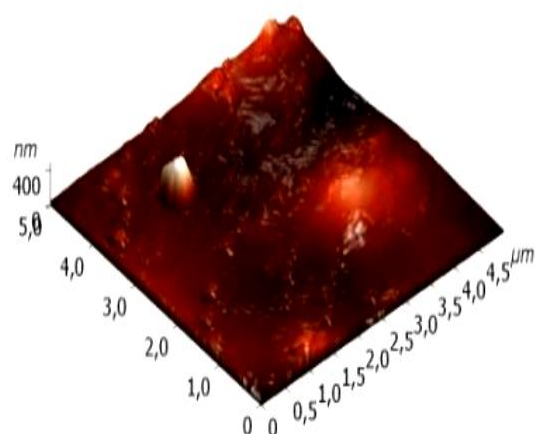
а) АСМ 2D поверхности контрольного образца  $5 \times 5$  нм



б) АСМ 2D поверхности наноструктурированного образца  $5 \times 5$  нм



в) АСМ 3D поверхности контрольного образца  $5 \times 5$  нм



г) АСМ 3D поверхности наноструктурированного образца  $5 \times 5$  нм

Рис. 3.75 – АСМ-изображения поверхности образцов КМС из спилка.

Результаты АСМ-сканирования экспериментальных образцов показывают различия в структуре поверхности волокон, образующих ткань и спилок. Поэтому на основании полученных АСМ-исследований оценены изменения поверхности экспериментальных образцов ТМС и КМС до и после воздействия ННТП.

### 3.5.3 Ионно-пучковый экспресс- метод исследования структуры материалов для легкой промышленности

Исследование приповерхностных слоев МТКМС до и после воздействия ННТП пониженного давления проводилось путем анализа состава и структуры с помощью высокоинформативного ионно-пучкового экспресс-метода, который основан на регистрации тяжелых заряженных частиц, рассеянных от исследуемых ТМС и КМС.

Ионно-пучковые исследования образцов МТКМС проводились с использованием комплекса ионно-пучкового анализа «Сокол-3», где потоки ионов, генерируемые электростатическим ускорителем ЭСУ-2, отклонялись аналитическим магнитом.

Для экспериментального исследования выбраны наиболее востребованные ТМС с содержанием натуральных волокон и КМС из спилка. В силу своей природы образцы МТКМС состояли из:

- целлюлозы, которая представлена химической формулой  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , где пропорции основных элементов варьировались в зависимости от волокнистого состава ТМС «Полульняная парусина» (59% льна, 41% хлопка) и (50% льна, 50% хлопка);

- шерсти, состоящей из белка вместе с небольшим процентом липидов, что делает ее химически совершенно отличной от хлопка и других растительных волокон, которая применяется в объекте исследования «Сукно шинельное» и в основном состоящая из 87% шерсти и 13% полиэфира;

- кожевенного материала органического происхождения (спилок), представляющий собой водно-белковый комплекс, содержащий молекулы жира, минеральные вещества и оксид хрома. Молекулы воды присутствовали в структуре спилка, которые относительно легко входили и выходили из этой структуры. Оксид хрома также являлся важным компонентом готовых к использованию КМС, что значительно улучшало потребительские качества спецодежды. Элементный состав кожи может варьироваться в определенных

пределах в зависимости от выбора способа ее выделки, а поверхность и объем материала в основном характеризуются заметными различиями в концентрации.

Одной из основных задач исследования являлось изучение влияния потока ННТП на состав и объемные изменения поверхностного слоя целлюлозосодержащего многофункционального текстильного материала «Полульняная парусина» и кожаного материала - спилка для рабочей одежды.

На рисунках 3.76, 3.77 представлены спектры рентгеновской флуоресценции контрольного и экспериментального образцов ТМС, полученные в условиях полного отражения потока возбуждения на их поверхности. Спектры регистрировались в условиях геометрии полного отражения внешнего потока (далее РФА ПВО) для поверхности образцов МТКМС, которые включали кварцевый планарный рентгеновский волноводный резонатор (ПРВР) с шириной щели 70 нм и углом падения от  $0^{\circ}$  до  $10^{\circ}$ .

Спектры исследуемых поверхностей регистрировались в условиях РФА ПВО, когда угол падения возбуждающего потока был близок к нулю. Рентгенофлуоресцентные спектры контрольного образца, ТМС «Полульняная парусина» (50% хлопка, 50% льна), получены в условиях рентгеновского пучка  $Mo\alpha$  и угла падения  $0^{\circ}$  на поверхность образца (рис. 3.76). По результатам эксперимента (рис. 3.76) в спектрах видны три линии рентгеновской флуоресценции:  $ArK\alpha$ ,  $TiK\alpha$  и  $FeK\alpha$ , причем линия  $ArK\alpha$  отражает, что наноструктурирование происходило в плазмообразующем газе - воздухе. Анализ спектров отражает выход рентгеновской флуоресценции из поверхностного слоя образца, толщина которого обычно составляла 3-5 нм. Для контрольных образцов ТМС эта величина находится в пределах 10 нм и явно в 1,5-2,0 раза больше из-за рыхлости поверхности структуры.

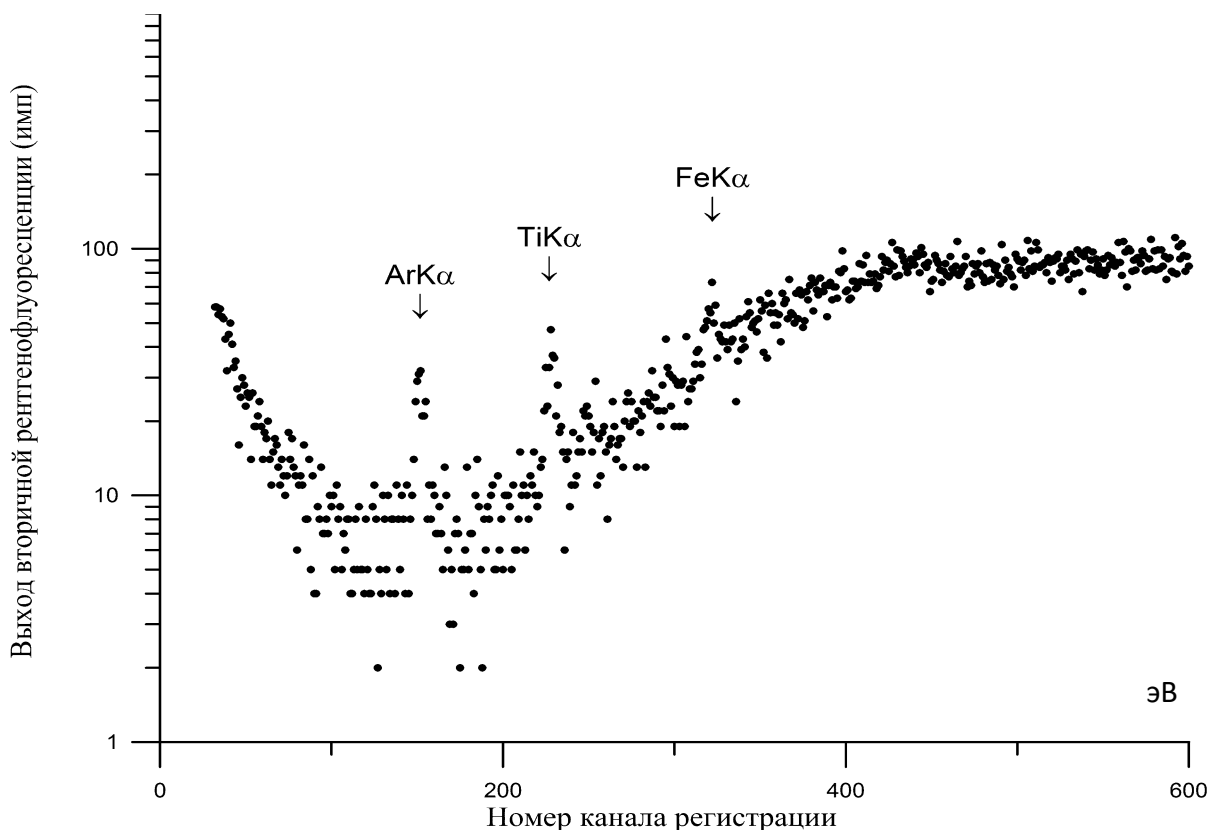


Рис. 3.76 – Спектр рентгеновской флуоресценции поверхности контрольного ТМС «Парусина полульняная» при угле падения потока возбуждения  $0^{\circ}$  (геометрия РФА ПВО). Энергетическая цена канала 20 эВ/канал

Представленная геометрия измерений не привела к изменению интенсивности основных компонентов спектра. Это означает, что основные примесные элементы равномерно распределены по толщине волокна ТМС: наиболее важными тяжелыми примесями в структуре материала считались титан  $TiK\alpha$  и железо  $FeK\alpha$ , содержание этих атомов составляло  $1 \times 10^{-6} \%$ . Однако линии основных и главных атмосферных элементов ( $N_2$ ,  $O_2$ ) не представлены в спектре, поскольку они полностью поглощены материалом волокна входного окна детектора.

Как показано на рисунке 3.76, далее появляются линии рентгеновской флуоресценции, образованные атомами в поверхностном слое ТМС «Полульняная парусина», толщина которого составляет около 10 нм.

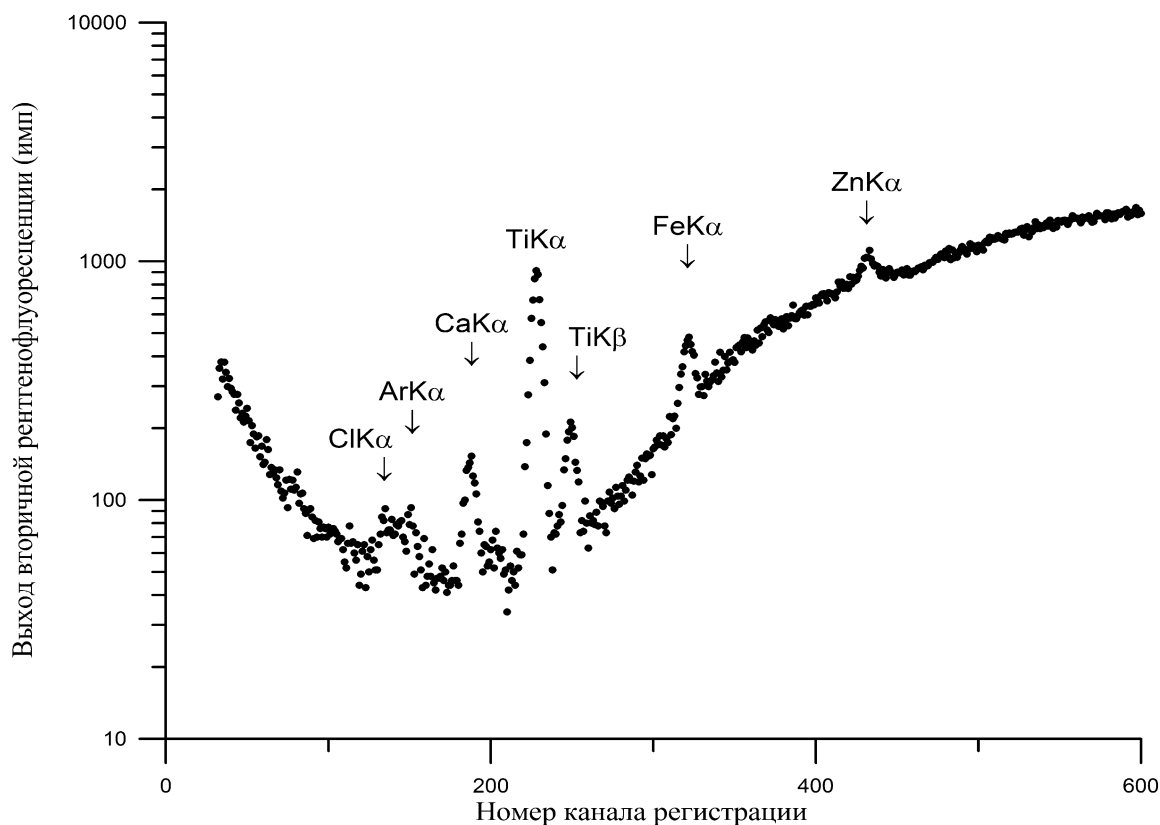


Рис. 3.77 – Спектр рентгеновской флуоресценции поверхности наноструктурированного образца ТМС «Парусина полульняная», при угле падения на поверхность образца  $0^\circ$  (геометрия РФА ПВО). Энергетическая цена канала 20 эВ/канал.

Сравнение спектров рентгенофазового анализа РФА, представленных на рисунках 3.76 и 3.77, показывает, что под действием потока ННТП пониженного давления содержание элементов в поверхностном слое типичного ТМС «Полульняная парусина» существенно меняется. Это свидетельствует о том, что примерно на порядок увеличилась плотность тончайшего поверхностного слоя волокон ТМС. Кроме того, интенсивность основных примесных компонентов (Ti и Fe) значительно повысилась в наноструктурированном ТМС более чем на порядок: в спектре рентгеновской дифракции РФА ПВО видны отчетливые линии  $ClK\alpha$ ,  $CaK\alpha$  и  $ZnK\alpha$ , которые отсутствовали в контрольном образце.

Поэтому предлагаются две версии наблюдаемого явления. Во-первых, плотный поверхностный слой образуется на волокнах ТМС за счет примесей, концентрирующихся на вновь образованном наноразмерном поверхностном

слое волокон, поскольку поверхностный слой ТМС толщиной около 100 нм подвергается плазменной очистке. Во-вторых, эффект притяжения атомов примесей к поверхности ТМС можно наблюдать по объему целлюлозосодержащих волокон. Согласно первой версии, она может считаться более вероятной, чем последняя.

Таким образом, в результате наноструктурирования поверхности ТМС основные компоненты полульняных волокон удаляются газовым потоком, а основные атомы примесей концентрируются на вновь образованном наноразмерном поверхностном слое «Парусины полульняной».

Для регистрации спектра контрольного образца спилковых КМС использовался источник излучения БСВ-28 (Мо) при  $U=25$  кэВ и  $I=10$  мА в течение 300 с при нулевом угле падения потока возбуждения, формируемого волноводным резонатором (рис. 3.78). При такой геометрии измерений возбуждалась рентгеновская флуоресценция атомов, расположенных в поверхностном слое КМС из спилка толщиной 10 нм.

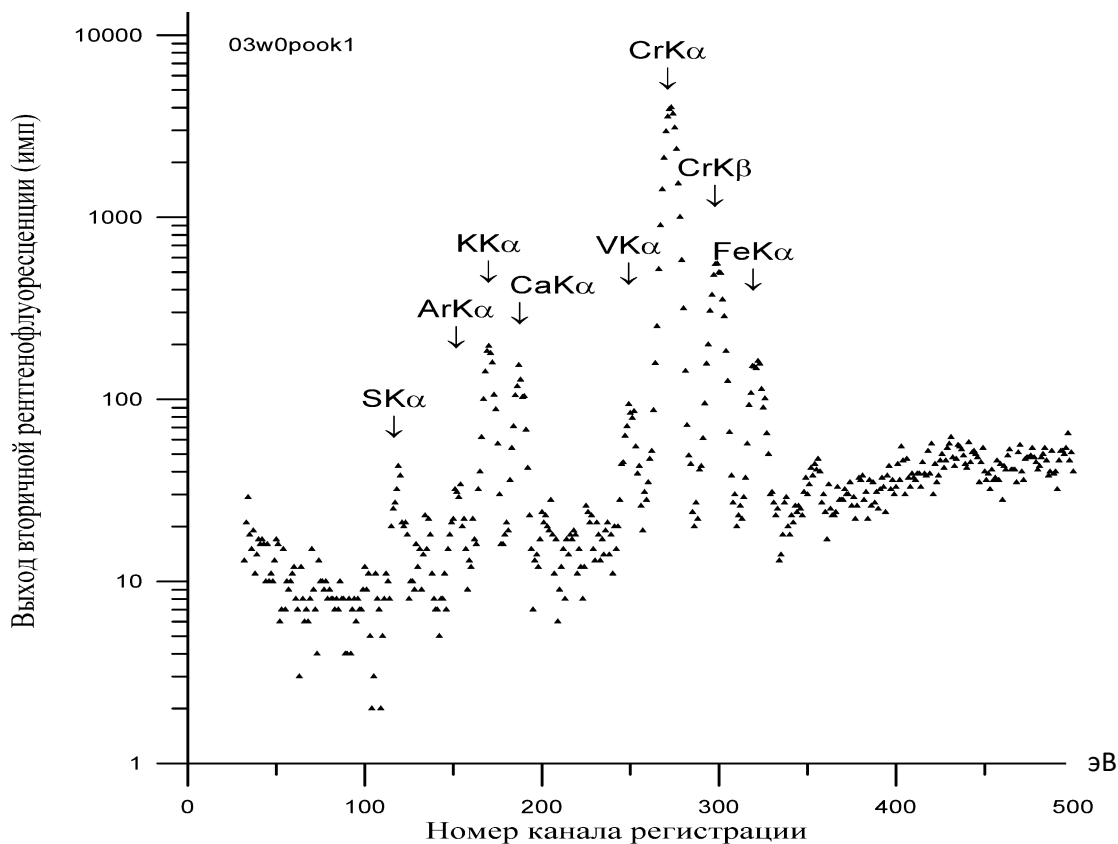


Рис. 3.78 – Схема РФА ПВО измерений и спектр РФА ПВО контрольного образца КМС из спилка при угле падения потока  $0^\circ$ . Энергетическая цена канала 20 эВ/канал

На рисунке 3.79 показан спектр РФА ПВО экспериментального образца наноструктурированного спилка, обработанного потоком ННТП. Спектр характеризует элементный состав поверхностного слоя спилка толщиной 10 нм, аналогичного необработанному экспериментальному образцу (рис. 3.78).

Установлено, что спектр зарегистрирован BSV-28 (Mo) при  $U = 25$  кэВ,  $I=10$  мА, времени 300 с при нулевом угле падения возбуждающего потока. Наиболее сильными линиями в спектре являются  $CrK\alpha$  и  $CrK\beta$ . Однако, в отличие от спектра необработанного образца спилка после наноструктурирования потоком ННТП пониженного давления, интенсивный пик  $CrK\alpha$ , хорошо заметный пик  $ZnK\alpha$  и линия, едва различимая на уровне фона  $NaK\alpha$ . Еще одно отличие заключается в том, что соотношение интенсивностей  $KK\alpha$  и  $CaK\alpha$  изменилось в пользу кальция.

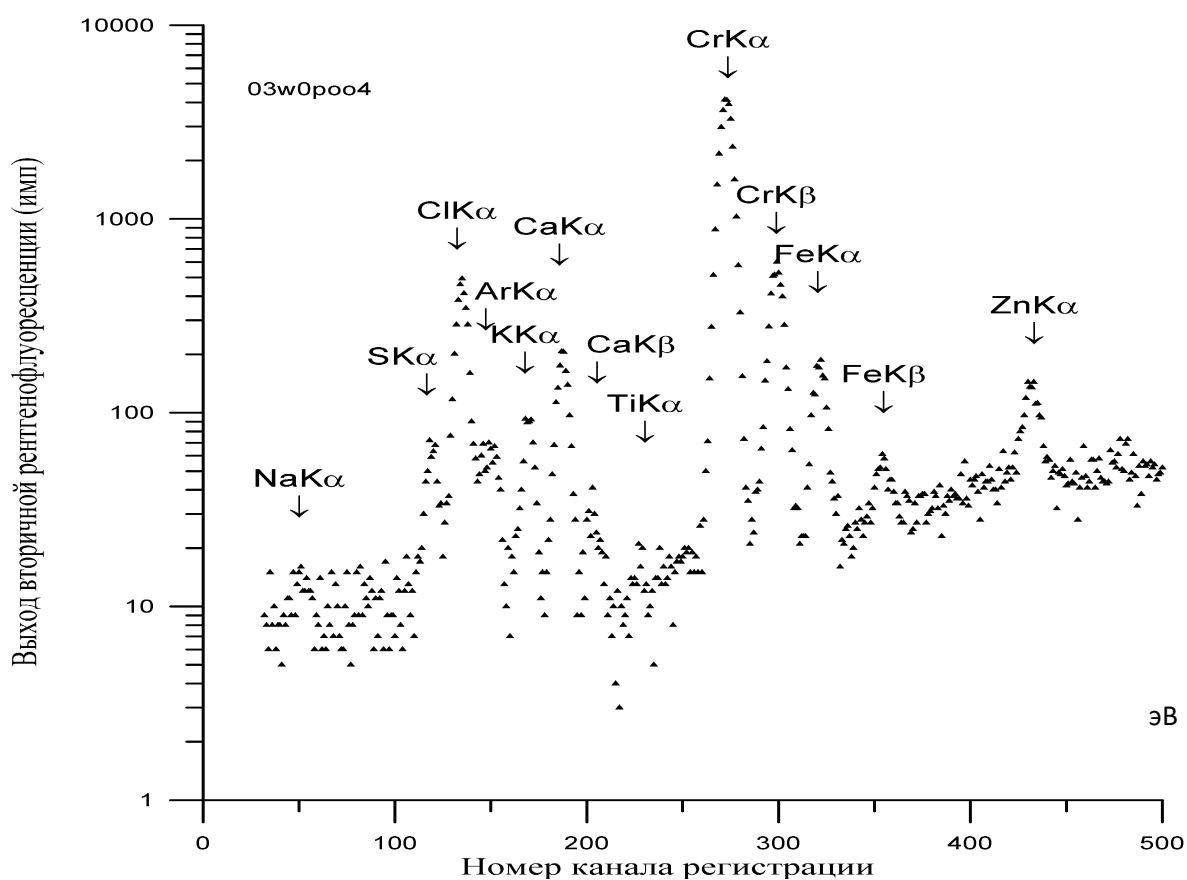


Рис. 3.79 – Спектр РФА ПВО наноструктурированного спилка при угле падения потока возбуждения  $0^\circ$



Сравнение набора спектров РФА ПВО, полученных для экспериментальных образцов спилка до и после наноструктурирования ННТП, показывает, что этот фактор является не случайностью, связанной с неоднородным распределением элементов на поверхности КМС, а результатом плазменной обработки. В результате эти данные показывают, что обработка потоком ННТП пониженного давления приводит к уменьшению количества атомов хрома в поверхностном слое наноструктурированных КМС по меньшей мере на 25%.

Это свидетельствует о том, что плазменная обработка с использованием потока ННТП пониженного давления удаляет атомы хрома не только из поверхностного слоя кожи, но и из ее объема. Кроме того, важно отметить, что интенсивность линий хлора в спектре, характеризующем объем, увеличена по сравнению с КМС в необработанном состоянии, но была относительно низкой по сравнению с интенсивностью линий других атомов, например, калия и кальция.

Спектр представленный на рисунке 3.79 свидетельствует о наличии в образце атомов Р, Se, Ti и V. Примесные элементы, такие как Fe и Zn, в спектре представлены не только линиями K $\alpha$ , но и линиями K $\beta$ . В то же время тот факт, что эти линии значительно превышают фоновые компоненты, отнюдь не свидетельствует о высоком содержании атомов Fe и Zn в наноструктурированных образцах спилка. Рентгеновские фотоны, соответствующие этим линиям, характеризуются высокой эффективностью возбуждения за счет потока излучения молибдена и практически не поглощаются во входном окне детектора. Поэтому, несмотря на высокую относительную интенсивность этих линий в спектре рентгеновской флуоресценции, концентрации Fe и Zn сопоставимы с содержанием атомов скандия, титана и ванадия в наноструктурированных образцах КМС.

На рисунке 3.80 представлены рентгенофлуоресцентные спектры контрольного образца ТМС «Полульняная парусина», полученные в условиях возбуждения ионами водорода с энергией 1,3 МэВ под углом 10<sup>0</sup> к его нормали. В отличие от спектра рентгеновского возбуждения

контрольного образца спилка, показанного на рисунке 3.78, этот спектр (рис. 3.80) характеризуется рядом характерных линий  $OK\alpha$ ,  $FK\alpha$ ,  $NaK\alpha$ ,  $MgK\alpha$ ,  $AlK\alpha$ ,  $SiK\alpha$ ,  $PK\alpha$ ,  $SK\alpha$ ,  $ClK\alpha$ ,  $KK\alpha$ ,  $CaK\alpha$ ,  $TiK\alpha$ ,  $FeK\alpha$  и  $CuK\alpha$  и отсутствием линий аргона (поскольку измерения проводились в вакууме) и существенно иной формой фоновой компоненты.

Использование пучков ионов, возбужденных рентгеновской флуоресценцией, обусловлено высокой чувствительностью этого метода при диагностике легких элементов. Как уже упоминалось выше, основными примесными элементами в текстиле «Полульняная парусина» (50% хлопка и 50% льна) являются атомы Fe и Ti, а также фтор.

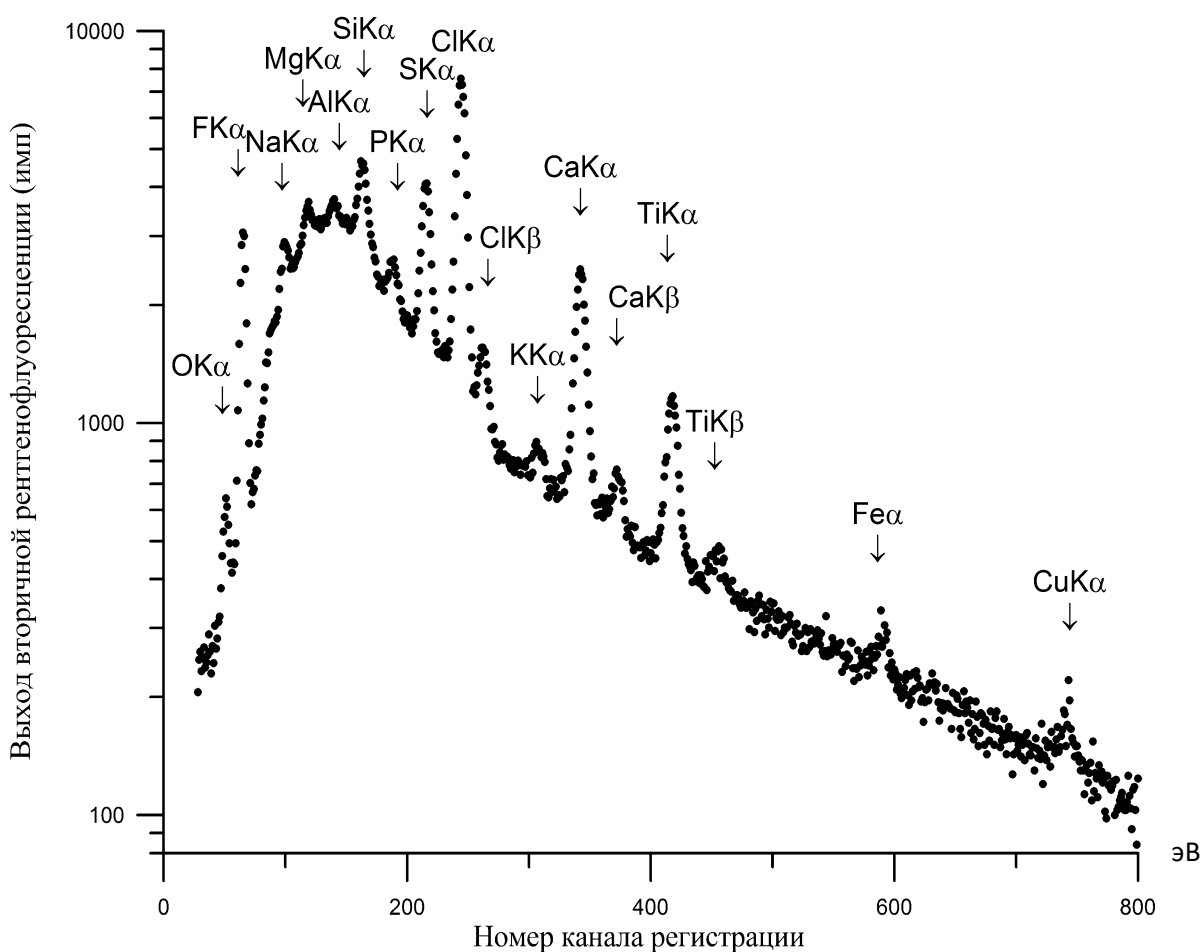


Рис. 3.80 – Спектр рентгеновской флуоресценции поверхности контрольного образца ТМС «Парусина полульняная», полученный в условиях возбуждения потоком ионов водорода ( $E_0=1,3$  МэВ), падавшим на поверхность образца под углом  $10^\circ$  к его нормали. Энергетическая цена канала 10,6 эВ/канал

Спектр рентгеновской флуоресценции, показанный на рисунке 3.80, отражает выход рентгеновской флуоресценции атомов в тонком поверхностном слое волокон ТМС. Следует отметить, что содержание фтора в волокнах оценивается на уровне  $(1 \div 2)\%$ . Содержание других элементов (за исключением Fe и Ti) оценивается на уровне  $(1 \div 3) \cdot 10^{-7}\%$ . Поэтому эти элементы не проявляются в условиях возбуждения рентгеновской флуоресценции.

На рисунке 3.81 представлены спектры рентгеновской флуоресценции образца ТМС «Полульняная парусина», то есть после воздействия потока ННТП пониженного давления и возбуждения пучком протонов с энергией 1,3 МэВ.

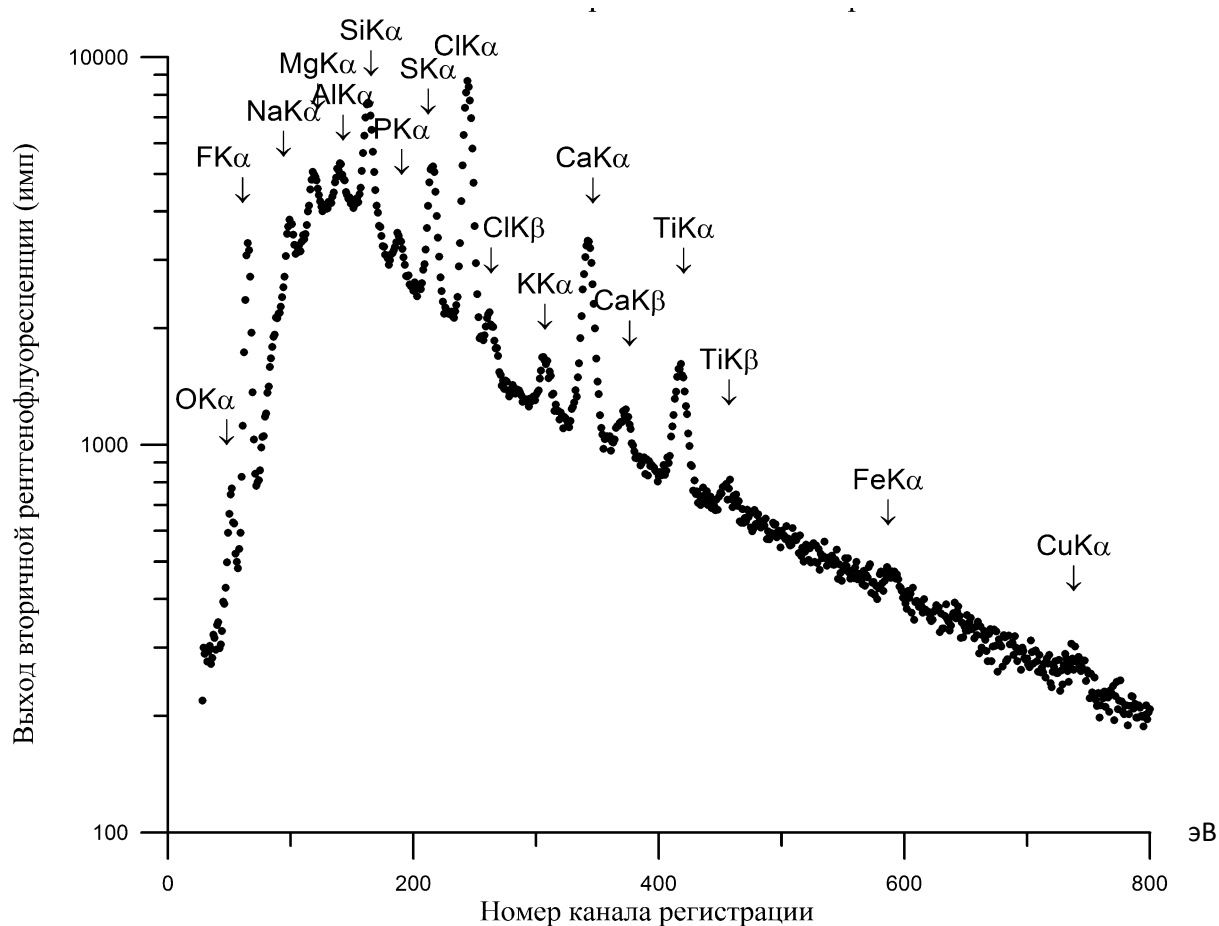


Рис. 3.81 – Спектр рентгеновской флуоресценции поверхности наноструктурированного образца ТМС «Парусина полульняная», зарегистрированный в условиях возбуждения потоком ионов водорода ( $E_0=1,3$  МэВ), падавшим на поверхность образца под углом  $10^\circ$  к его нормали. Энергетическая цена канала 10,6 эВ/канал.

Спектры интенсивности характерных выходных линий рентгеновского излучения практически не изменились по сравнению со спектром, представленным на рисунке 3.80 (спектр ННТП после наноструктурирования). Обнаружено, что в этом ТМС незначительно увеличилось содержание фонового компонента. Кроме того, содержание примесных компонентов в волокнах образцов ТМС не изменилось в результате объемного воздействия потока ННТП пониженного давления.

Спектры рентгеновской флуоресценции при ионном возбуждении (рис. 3.80 и 3.81) фиксируют результаты обратного рассеяния потока Резерфорда ионов водорода исследуемых образцов. Основой экспериментального образца ТМС «Полульняная парусина» является комбинация атомов углерода, водорода и кислорода в целлюлозе. При этом наличие атомов углерода и кислорода легко обнаруживается в спектре обратного рассеяния Резерфорда. Однако диагностировать наличие атомов водорода в образцах ТМС не представляется возможным по техническим причинам.

В ходе экспериментального исследования сняты спектры рентгеновской флуоресценции контрольных образцов спилка, полученного в условиях воздействия ионов водорода с энергией 1,3 МэВ, возбужденных под углом  $10^0$  к нормали (рис. 3.82).

Спектр отражает суммарный выход рентгеновской флуоресценции из объема и поверхности контрольного образца. Спектр на рисунке 3.82 демонстрирует наличие линии  $OK\alpha$ . Кроме этой линии, в спектре также присутствуют железо ( $FeL\alpha$ ), натрий ( $NaK\alpha$ ), цинк ( $ZnL\alpha$ ), фосфор ( $PK\alpha$ ), сера ( $SK\alpha$ ), хлор ( $ClK\alpha$ ), калия ( $KK\alpha$ ), кальция ( $CaK\alpha$ ), скандия ( $ScK\alpha$ ), титана ( $TiK\alpha$ ), ванадия ( $VK\alpha$ ). ) и атомов хрома, причем линии  $CrK\alpha$  и  $CrK\alpha$  доминируют в спектре. Как уже упоминалось выше, рентгенофлуоресцентная спектрометрия очень эффективна для элементного анализа контрольных экспериментальных образцов КМС при ионном возбуждении и для регистрации низкоэнергетических рентгеновских линий. С другой стороны,

она не является количественным аналитическим методом из-за трех серьезных недостатков в элементной диагностике материалов.

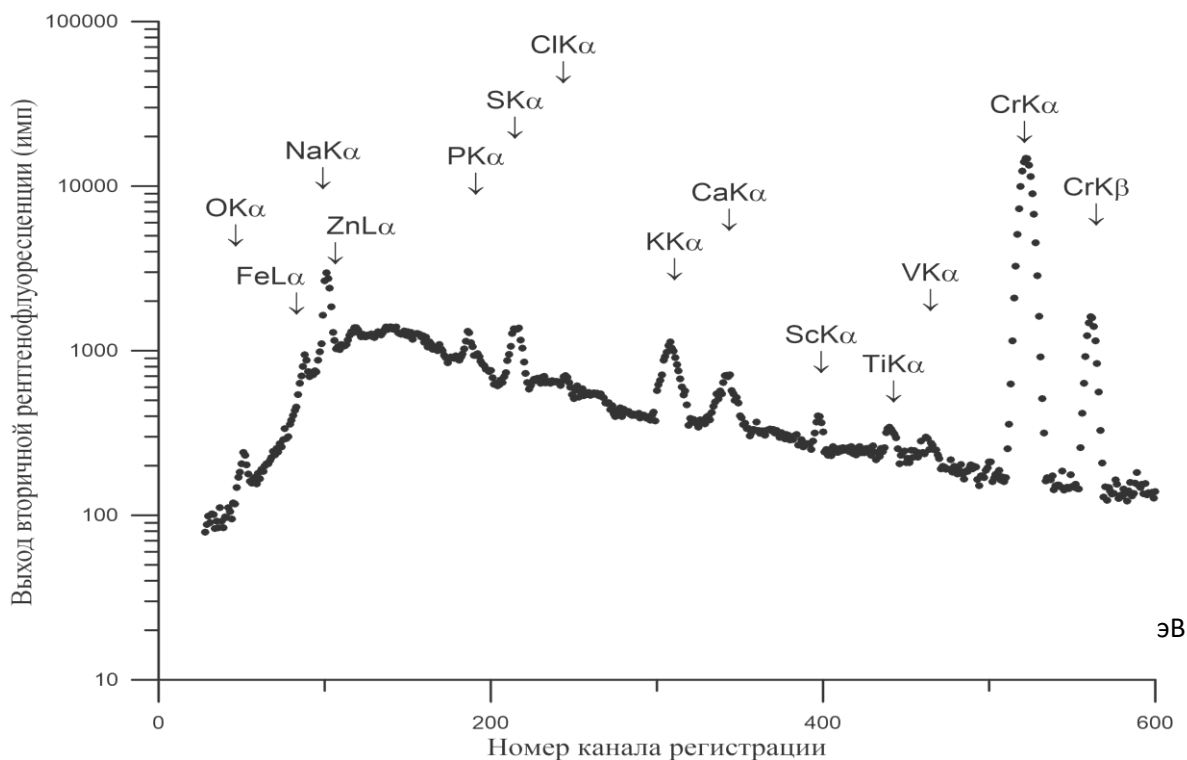


Рис. 3.82 – Спектр рентгеновской флуоресценции контрольных образцов спилка, полученный в условиях возбуждения потоком ионов водорода ( $E_0=1,3$  МэВ), падавшим на поверхность образца под углом  $10^\circ$  к его нормали. Энергетическая цена канала 10,6 эВ/канал.

Во-первых, элементный состав слоя материала, определяется по коэффициенту поглощения рентгеновского излучения; во-вторых, метод требует введения матричной коррекции и в-третьих, выход каждой линии характеризуется соответствующим КМС контрольного образца. Однако, благодаря высокой чувствительности, данные, полученные на основе РФА ПВО и резерфордского обратного рассеяния (РОР), могут быть улучшены. В случае диагностики экспериментальных образцов контрольного КМС из спилка данные рентгеноструктурного анализа при ионном возбуждении четко показали наличие в его структуре атомов натрия и фосфора.

На рисунке 3.83 показан спектр рентгеновской флуоресценции наноструктурированного образца спилка, обработанного в плазме потоком ННТП пониженного давления. Спектр отражает суммарный выход

рентгеновской флуоресценции из объема и поверхности образца КМС. Условия регистрации полностью совпадают со спектрами рентгеновской флуоресценции контрольных образцов спилка до плазменной обработки, а также с условиями регистрации.

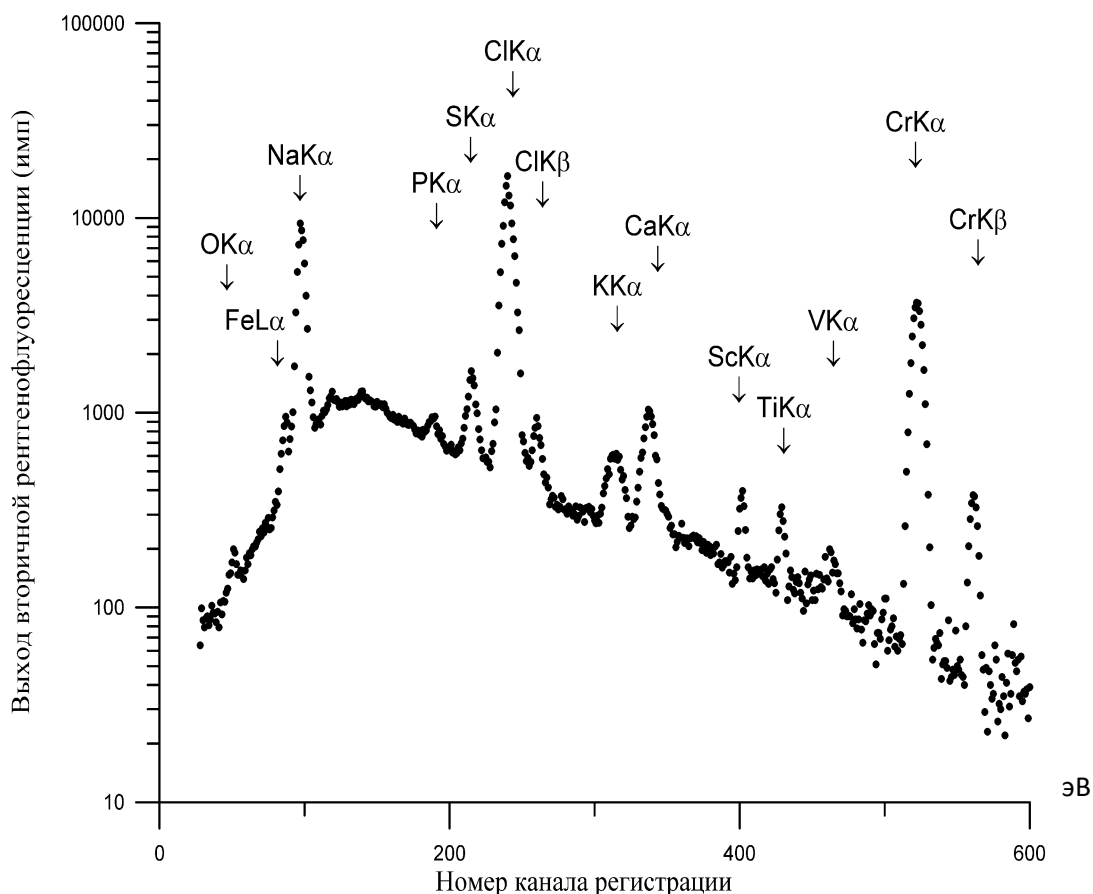


Рис. 3.83 – Спектр рентгеновской флуоресценции наноструктурированного образца спилка, зарегистрированного в условиях возбуждения потоком ионов водорода ( $E_0=1,3$  МэВ), падавшим на поверхность образца под углом  $10^\circ$  к его нормали. Энергетическая цена канала 10,6 кэВ/канал

Несмотря на то, что рентгенофлуоресцентный анализ, проводимый в условиях ионного возбуждения, не является методом количественной элементной диагностики при сравнении спектров, полученных до и после плазменной обработки потоками ННТП, наблюдаются изменения суммарного содержания элементов в объемных и поверхностных слоях экспериментальных образцов исследуемого кожаного материала.

Сравнивая спектры, представленные на рисунках 3.82 и 3.83, можно заметить, что при изменении соотношения интенсивностей линий  $KK\alpha$  и

$\text{CaK}\alpha$  и небольшом увеличении фоновой составляющей резко возрастает интенсивность линии  $\text{ClK}\alpha$ , значительно увеличиваются интенсивности линии  $\text{NaK}\alpha$  и линии  $\text{SK}\alpha$  значительно возрастает, а интенсивности линий  $\text{CrK}\alpha$ ,  $\text{CrK}\alpha$  и линии  $\text{PK}\alpha$  незначительно уменьшаются.

Таким образом, есть основания утверждать, что обработка образцов КМС потоком ННТП пониженного давления привела к увеличению относительного содержания атомов Na, Ca и S и уменьшению относительного содержания хрома, фосфора и, возможно, кислорода, при одновременном быстром увеличении содержания хлора. Увеличение интенсивности фоновых компонент свидетельствует о выделении атомов водорода с поверхности и из объема экспериментальных образцов спилка.

В то же время из относительных соотношений интенсивностей рентгеновской флуоресценции спектров, представленных на рис. 3.76, 3.77 и 3.80, 3.81 и рис. 3.78, 3.79, 3.82 и 3.83, трудно сделать количественные выводы из-за наличия матричных эффектов. Значения этих интенсивностей дают полезную дополнительную информацию к сведениям, полученным на основе данных, зафиксированных в результате аппроксимации спектров РФА ПВО и РОР высокоэнергетических потоков ионов водорода на объектах исследования МТКМС.

На рисунке 3.84 показаны экспериментальный и теоретический спектры РОР ионов  $\text{H}^+$  ( $E_0 = 1,306 \text{ МэВ}$ ), полученные для контрольного образца ТМС «Полульняная парусина» (50% хлопка, 50% льна). Как видно из рисунка, экспериментальный спектр имеет угол рассеяния  $160^\circ$ . Стрелками указаны энергии, соответствующие атомам углерода, кислорода и фтора, расположенным на поверхности целлюлозосодержащих волокон ТМС.

Расчетная модель, соответствующая химической формуле  $\text{C}_{0.68}\text{O}_{0.28}\text{F}_{0.04}$  для ТМС «Полульняная парусина», получена путем введения в расчет значений резерфордовского вклада в рассеяние ионов  $\text{H}^+$  на ядрах атомов кислорода, углерода и фтора, без учета наличия водорода в материале, который показывает неизменность элементного состава по толщине

целлюлозных волокон: основным легирующим элементом ТМС является фтор, а основные примесные элементы, Fe и Ti, не фиксируются рентгеновской дифракцией и характеризуются содержанием  $10^{-6}\%$ .

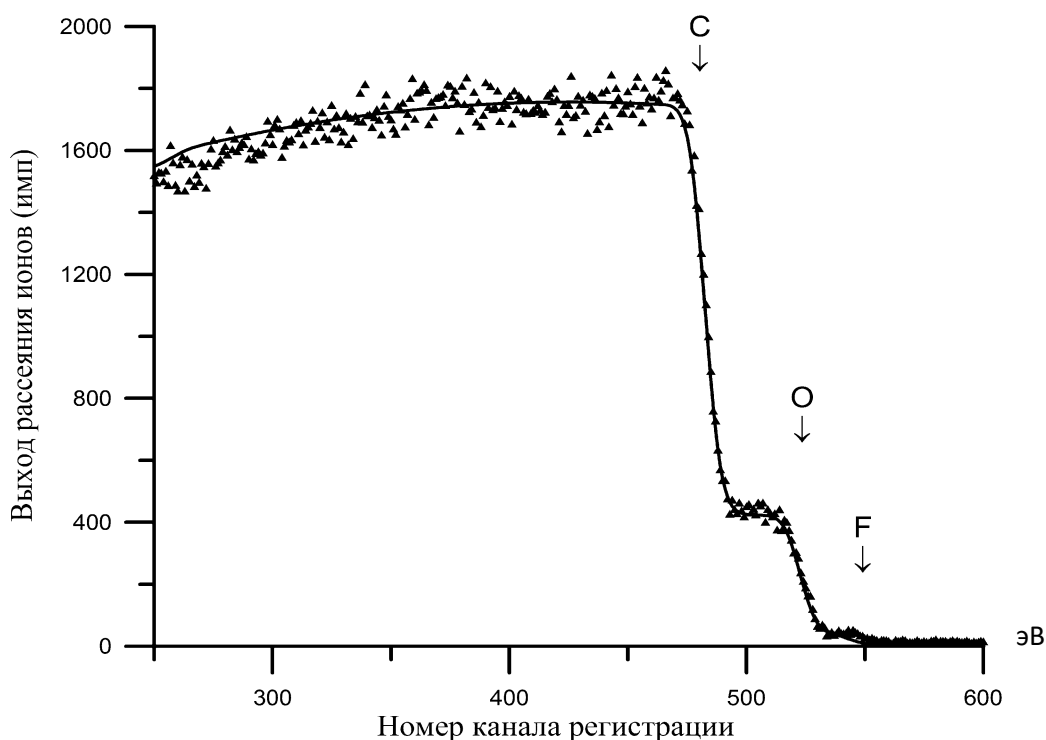


Рис.3.84 – Экспериментальный и теоретический спектры РОР пучка ионов водорода ( $E_0=1,306$  МэВ), полученные для контрольного образца ТМС «Парусина полульняная». Энергетическая цена канала 1,9 кэВ/канал

В результате аппроксимации модели были сформированы теоретический и экспериментальный спектры (рис. 3.85) обратного ретерфордского рассеяния ( $E_0=1,306$ МэВ) ионов  $H^+$ , зарегистрированные после обработки наноструктурированного образца ТМС «Полульняная парусина» (50% хлопка, 50% льна) потоком ННТП пониженного давления, на которых видны атомы углерода, кислорода и атомы фтора на поверхности волокон, а стрелками указаны энергии, соответствующие рассеянию ядер атомов фтора. Аналогично экспериментальному спектру РОР, показанному на рисунке 3.84, стрелками указаны энергии, соответствующие рассеянию атомов углерода, кислорода и фтора на поверхности ТМС, полученные для угла рассеяния  $160^\circ$ .



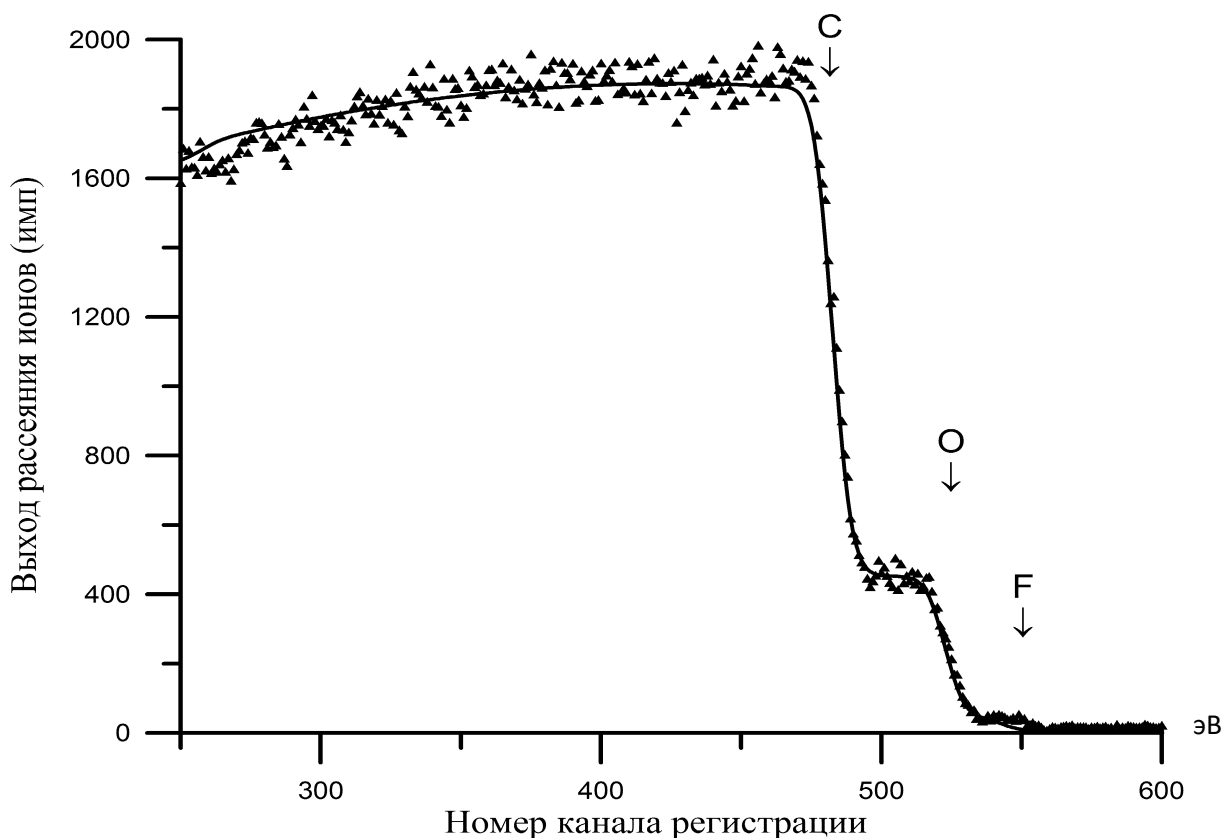


Рис. 3.85 – Экспериментальный и теоретический спектры РОР пучка ионов водорода ( $E_0=1,306$  МэВ), зарегистрированные для образца наноструктурированных ТМС «Парусина полульняная». Энергетическая цена канала 1,9 кэВ/канала.

Установлено, что концентрация атомов тончайшего приповерхностного слоя наноструктурированных волокон ТМС, зарегистрированная методом РФА ПВО, выше предела обнаружения примесных атомов методом РОР и соответствует той же химической формуле  $C_{0.68}O_{0.28}F_{0.04}$ , что и контрольный образец ТМС «Полульняная парусина» (50% хлопка, 50% льна).

В целом, сравнительные исследования экспериментальных образцов ТМС до и после воздействия потока ННТП позволяют сделать следующие выводы: с поверхности целлюлозосодержащих волокон толщиной около 100 нм удалены основные структурообразующие компоненты: С, Н, О и F. В то же время основными примесными атомами в этом слое являются: Cl, Ca, Ti, Fe и Zn, которые представляют собой наноструктурные слои, образующиеся после воздействия плазменного потока. Концентрация этих

примесей в данном слое как минимум на порядок выше, чем их содержание в объеме.

Эффективность улучшения показателей качества текстильных материалов для спецодежды при различных видах возбуждения, полученных до и после наноструктурирования потоком ННТП пониженного давления по выбранной плазменной технологии, подтверждена экспериментальными и теоретическими данными на основе рентгенофлуоресцентного и ионно-пучкового анализа образца ТМС «Полульняная парусина».

В результате исследований установлено, что плазменное наноструктурирование экспериментальных образцов ТМС «Полульняная парусина» с толщиной поверхностного слоя около 10 нм характеризуется высокой плотностью и концентрацией примесей основных структурных компонентов (С, Н и О) по отношению к объему волокна. Установлено, что чем тоньше и плотнее волокна, тем выше их физико-механические и эксплуатационные свойства.

Выявлено, что в светоизлучающей области многофункциональный ТМС приобретает специфический поверхностный блеск за счет повышенной отражательной способности сформированных нанослоев. С практической точки зрения наноструктурированный ТМС характеризуется появлением специфического блеска, который влияет на формоустойчивость, стойкость к истиранию и низкую ворсистость материала. Возможно, следует признать, что наноструктурирование поверхности ТМС «Полульняная парусина» улучшает его надежность при эксплуатации в производственных условиях.

Для сравнения натуральных волокнистых материалов сняли спектры РОР ионов  $H^+$  ( $E_0=1,3$  МэВ) на контрольных и образцах спилка после плазменного наноструктурирования, которые представлены на рисунке 3.86 и 3.87.

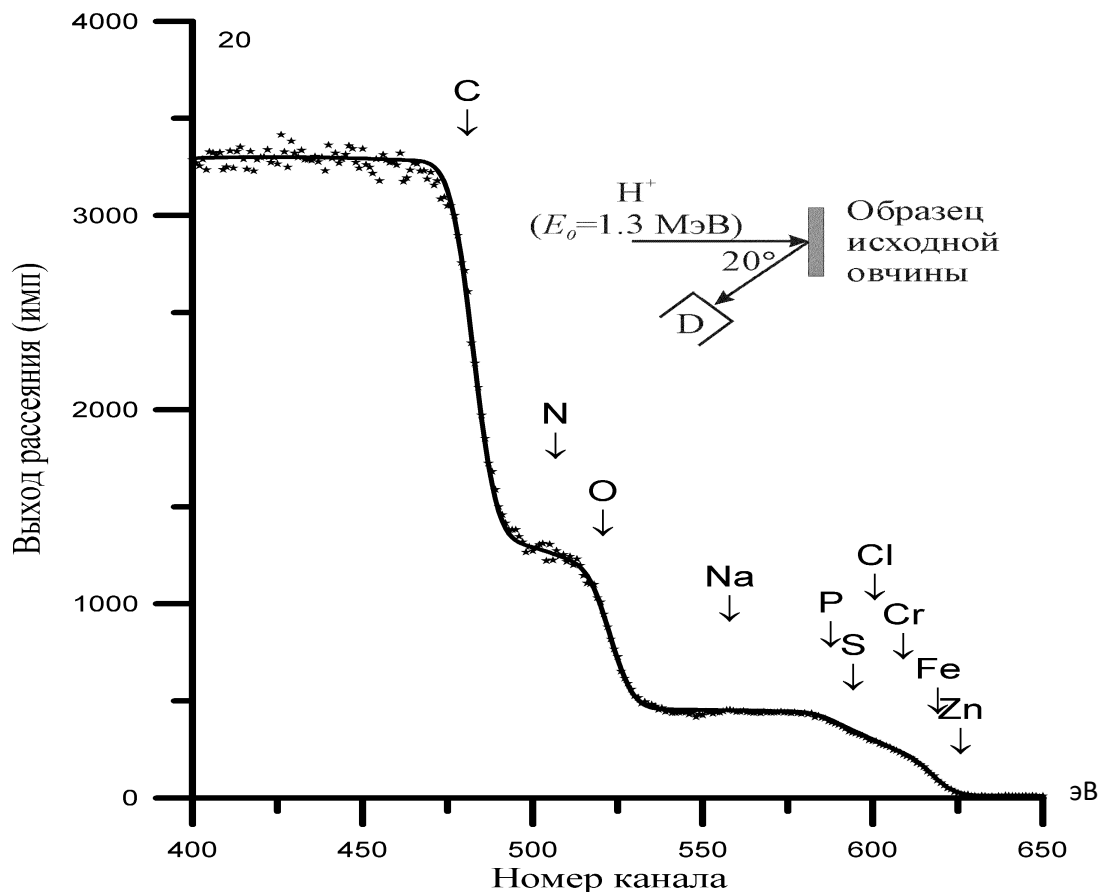


Рис. 3.86 – Экспериментальный спектр ROP ионов  $H^+$  ( $E_0=1,3$  МэВ для контрольных образцов спилка

Спектр характеризуется тремя ступенями, две из которых показывают резкий подъем, а ступень в области 600-го канала показывает сильно размытую границу раздела с ярко выраженным перегибом. Ступень, характеризующаяся резким подъемом, соответствует рассеянию ионов водорода на ядрах атомов углерода и кислорода; небольшое изменение в области 500-го канала связано с наличием атомов азота в структуре кожевенного материала контрольного образца. К сожалению, точность измерений концентрации азота на фоне больших шагов, характеризующих наличие углерода и кислорода в КМС из спилка не очень высока, хотя относительное соотношение содержания этих атомов оценивается как  $C_{0.51}O_{0.33}F_{0.08}$ .

Низкая точность количественного определения азота объясняется наличием так называемого нерезельфордовского вклада в рассеяние ионов водорода на ядрах атомов углерода и кислорода, величина которого зависит

как от энергии сталкивающихся ионов, так и от угла рассеяния. Стрелками показана энергия рассеяния ионов относительно ядер на поверхности спилка. Энергетическая цена канала составляет 1,9 эВ/канал.

На рисунке 3.88 показаны спектры РОР ионов  $H^+$  ( $E_0 = 1,3$  МэВ) после обработки экспериментально приготовленного образца спилка КРС в потоке ННТП. Стрелками указана энергия рассеяния ионов относительно ядер на поверхности кожи.

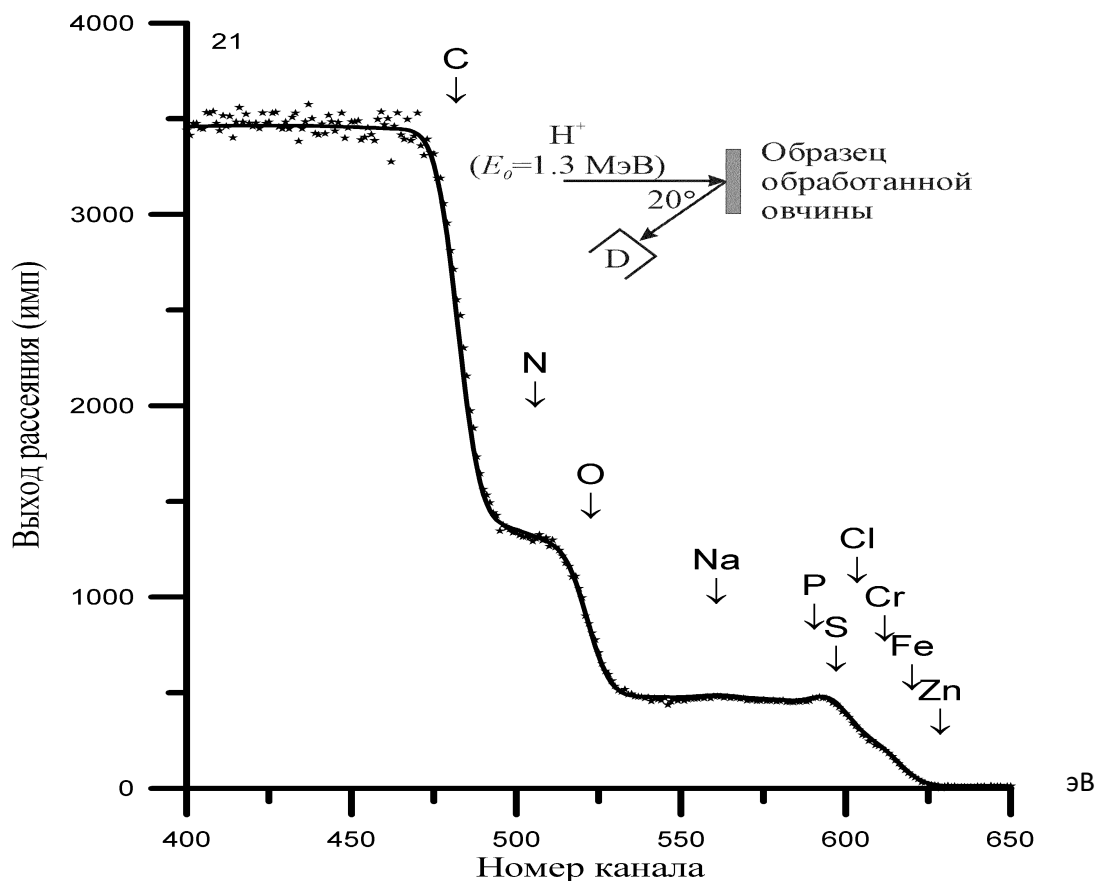


Рис. 3.87 – Экспериментальный спектр РОР ионов  $H^+$  ( $E_0=1,3$  МэВ), наноструктурированного образца спилка. Энергетическая цена канала 1,9 эВ/канал.

Сравнивая этот спектр со спектром РОР контрольного образца, можно констатировать, что основной контур спектра не изменился после наноструктурирования КМС потоком ННТП пониженного давления. Однако детальный анализ показывает, что форма подъема первой ступени спектра изменилась. На первой стадии появляются два небольших максимума, сама первая стадия немного выше, вторая стадия также немного выше, а плато на третьей стадии незначительно уменьшается.

Изменение формы подъема первой ступени и появление максимумов являются следствием значительного влияния потока ННТП пониженного давления на поверхностный слой наноструктурированных образцов спилка. Предварительная аппроксимация спектров показывает, что толщина поверхностного слоя экспериментальных образцов КМС, претерпевших значительные изменения элементного состава в результате плазменной обработки потоком ННТП пониженного давления, несколько больше, чем зафиксированная по рентгеновским данным. Установлено, что толщина этого поверхностного слоя составляет не менее 50 нм, причем наиболее значительные изменения характерны для поверхностного слоя толщиной около 10 нм, о чем свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа, полученные при измерении РФА ПВО.

На рисунке 3.88 показана теоретическая зависимость сечения рассеяния ионов водорода на ядре изотопа углерода  $^{12}\text{C}^6$  при угле рассеяния  $160^\circ$  и аналогичная зависимость, полученная экспериментально.

В нашем случае для рассеяния ионов водорода на ядрах углерода при энергии потока 1,3 МэВ коэффициент роста нерезерфордовского рассеяния, составил 6. При этой энергии фактор роста нерезерфордовского рассеяния для ядра кислорода  $^{16}\text{O}^8$  составил 2. В результате данных факторов точность измерения содержания азота близка к 30% (составило  $0,08 \pm 0,025$ ), а также оказывается недостижимой задачей диагностирования атомов азота даже в условиях рентгенофлуоресцентного анализа при ионном возбуждении (рис. 3.88), так как в установке «Сокол-3» установлен рентгеновский детектор с бериллиевым падающим окном толщиной 8 нм. При таком падающем окне диагностика атомов азота невозможна даже в условиях феноменально высоких сечений возбуждения рентгеновской низкоэнергетической флуоресценции. В то же время можно качественно установить наличие кислорода в анализируемом материале.

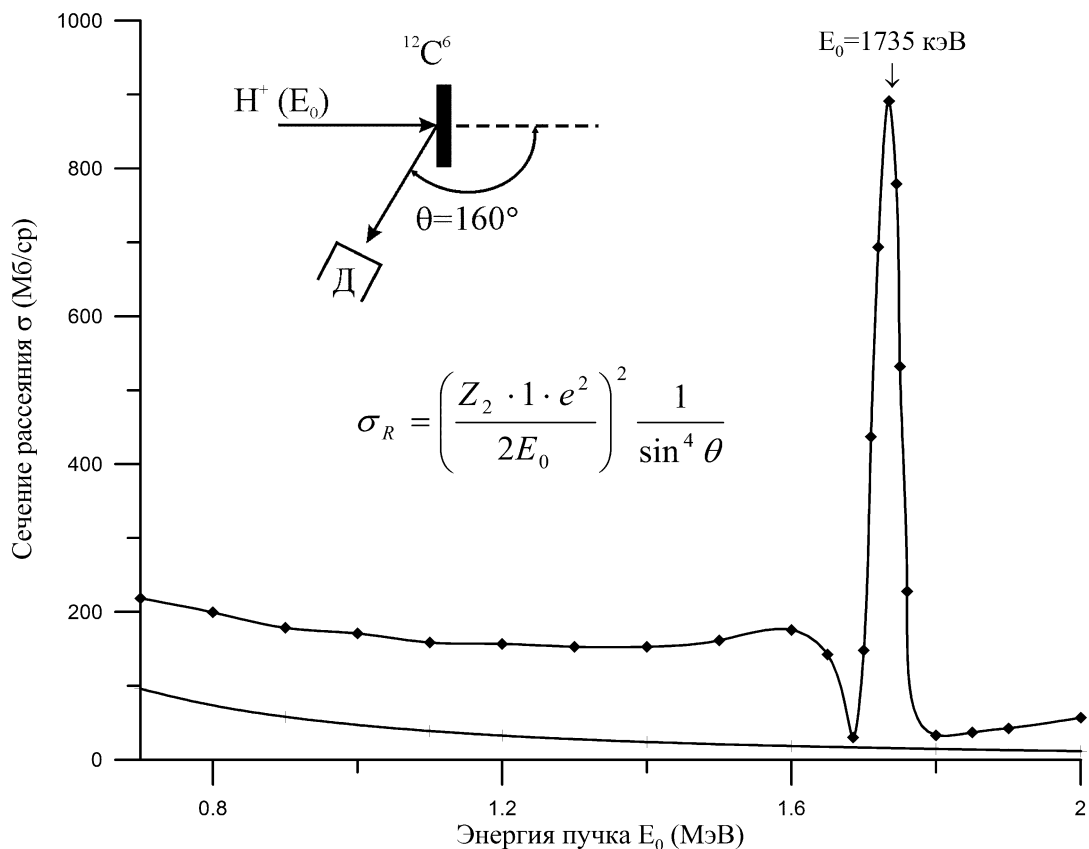


Рис. 3.88 – Теоретическая и экспериментальная зависимости сечения рассеяния потока ионов водорода для угла рассеяния  $160^\circ$  на ядрах атомов  $^{12}\text{C}$  от энергии налетающих ионов

Используя полную информацию о содержании элементов в контрольных образцах спилка (рис. 3.87), можно определить средние концентрации элементов (за исключением водорода) в поверхностном слое толщиной 10 нм и объеме контрольных образцов. Полученные данные обобщены в таблице 3.24.

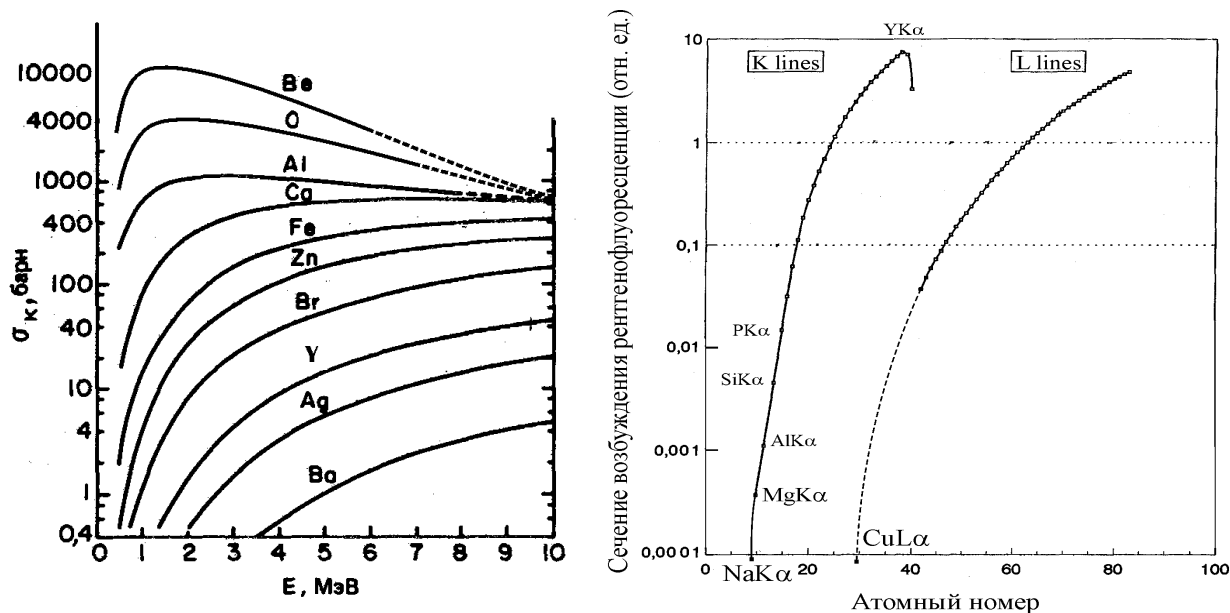
Таблица 3.24 - Содержание основных структурообразующих элементов в поверхностном слое и объеме контрольных образцов спилка

	C	O	N	Na	Cr	K	Ca	P	S	Cl	$\Sigma^*$
Объем	0,50	0,32	0,07	0,03	0,022	0,006	0,006	0,008	0,013	0,007	0,002
Поверх.	0,50	0,31	0,07	0,024	0,014	0,006	0,007	0,008	0,013	0,014	0,002

\* $\Sigma$  - суммарное содержание основных примесных элементов (Sc, Ti, V, Fe и Zn) материале.

Экспериментальные образцы наноструктурированного спилка потоком ННТП также исследованы методами РОР и РФА ПВО, первоначально при возбуждении рентгеновской флуоресценции.

Для окончательной аппроксимации спектров РОР наноструктурированных образцов спилка, обработанных в потоке ННТП, необходимы данные о содержании атомов натрия и фосфора в образце. Такие данные не могут быть получены чисто рентгеновскими измерениями, поскольку эти элементы имеют малые сечения возбуждения рентгеновской флуоресценции за счет рентгеновского квантового потока (рис. 3.89).



а. возбуждение протонным пучком

б. возбуждение потоком рентгеновского излучения MoK $\alpha$

Рис. 3.89 – Сечения возбуждения рентгенофлуоресценции пучком протонов и MoK $\alpha$

В целом, использовали результаты исследования экспериментальных образцов наноструктурированных КМС из спилка на поверхностном слое толщиной 10 нм и рентгеновской дифракции РФА ПВО. Наглядная аппроксимация рентгенодифракционного спектра ионов H<sup>+</sup> (E<sub>0</sub> = 1,3 МэВ) для экспериментального образца обработанного спилка (рис. 3.88). Результаты этой аппроксимации сведены в таблицу 3.25.

Таблица 3.25 - Содержание основных структурообразующих элементов в поверхностном слое и объеме наноструктурированных образцов спилка

	C	O	N	Na	Cr	K	Ca	P	S	Cl	$\Sigma^*$
Объем	0,52	0,33	0,09	0,026	0,016	0,008	0,007	0,008	0,015	0,016	0,002
Поверх.	0,52	0,17	0,06	0,06	0,013	0,008	0,009	0,003	0,003	0,018	0,002

\* $\Sigma$  - суммарное содержание основных примесных элементов (Sc, Ti, V, Fe и Zn) материале.

В то же время видно, что спектры РОР обработанных и необработанных экспериментальных образцов спилка получены в одинаковых условиях. Из этих сравнений можно сделать вывод, что экспериментальные образцы КМС потеряли не менее 5 % содержащегося в них водорода в результате обработки потоком ННТП пониженного давления.

Плазменная обработка экспериментальных образцов увеличила толщину поверхностного слоя на 10 нм и изменила элементный состав в объеме. В поверхностном слое произошло частичное замещение атомов кислорода на хлор. Изменение концентрации других элементов, по-видимому, является сопутствующим эффектом.

Таким образом, микроскопические и ионно-пучковые методы недостаточны для исследования структуры материалов для легкой промышленности, проводимые для решения задачи повышения качества (надежности, работоспособности и защитных свойств) МТКМС после воздействия ННТП. Важным аспектом является определение структурных характеристик ТМС и КМС, степени их упорядоченности и однородности, основанные на использовании физико-нефтехимических методов анализа материалов легкой промышленности, позволяющих изучать надмолекулярную структуру волокнообразующих полимеров и их структурные элементы.

### **3.5.4 Экспериментальные исследования структуры многофункциональных материалов легкой промышленности с помощью рентгеновского дифракционного анализа**

Метод рентгенодифракционного анализа с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 основан на том, что исследуется кристаллическая фаза ТМС и КМС, содержащие кристаллические или анизотропные структуры, а также индивидуальные кристаллические решетки, обусловленные рассеянием рентгеновских лучей материалов, при этом дифракционная картина позволяет изучать влияние внешних факторов на



надмолекулярную структуру волокнообразующих полимеров. Наличие примесей и неоднородностей в материалах легкой промышленности влияет на изменение их структуры, что в свою очередь отражается на изменении их физико-нефтехимических свойств.

Суровые и расшлихтованные ТМС «Полульняная парусина» (50% хлопка, 50% льна) исследованы методом рентгеновской дифракции и оказались в целом схожими по своей структуре (рис. 3.90-3.91). Степень кристалличности ( $P$ ) зависит от площади кристаллизации целлюлозы и скорости рассеяния рентгеновских лучей ( $\varphi$ ) и рассчитана по уравнению (3.1):

$$P = \varphi = A_{кр}/A_{обр} \times R \times 100\%, \quad (3.1)$$

где  $A_{кр}$  – интегральная интенсивность рассеяния кристаллическими областями целлюлозы;

$A_{обр}$  – интегральная интенсивность рассеяния образцом в интервале углов дифракции  $2\theta = 18^\circ \div 26^\circ$ ;

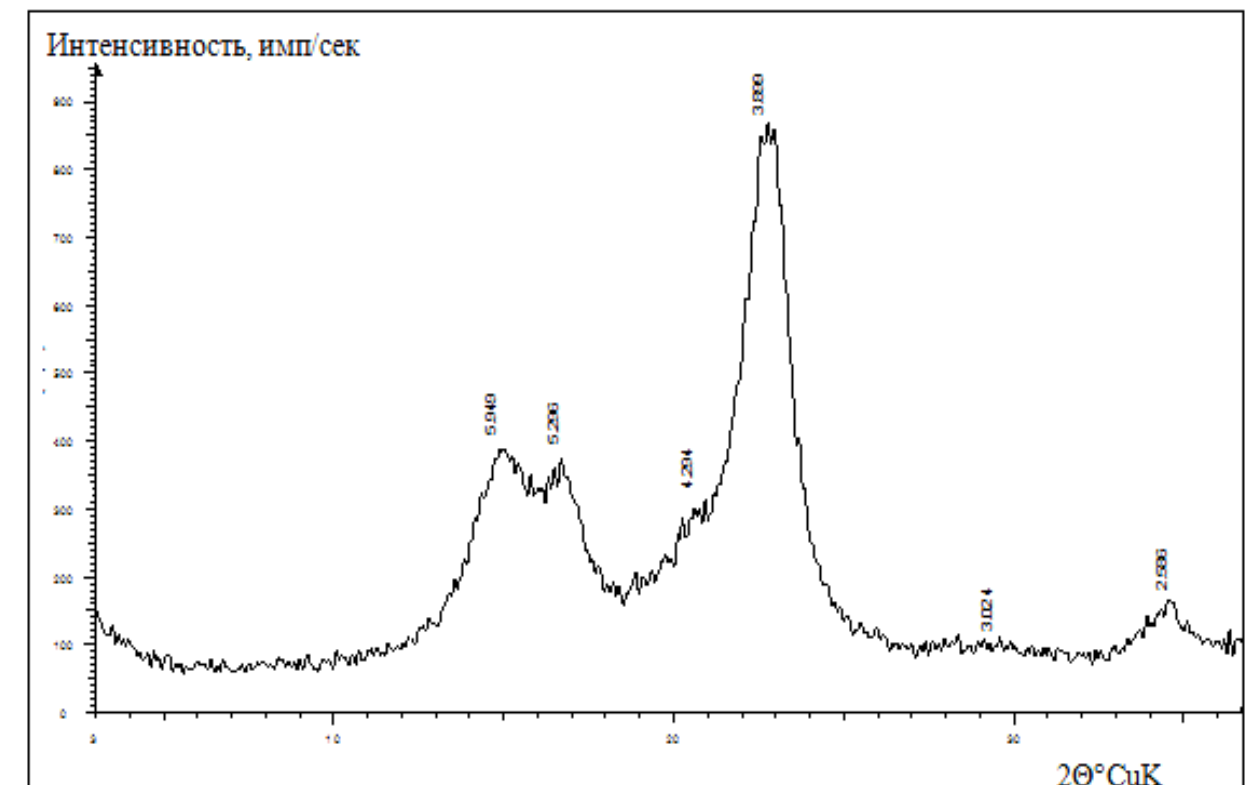
$R$  – коэффициент, учитывающий некогерентное диффузное рассеяние рентгеновских лучей.

Полуширину отражения измеряли на уровне половины его высоты. Межплоскостные расстояния внутри кристаллитов рассчитывались по формуле Вольфа-Брегга. Интенсивность линий определялась как разница между измеренной интенсивностью и интенсивностью фона и считалась линейной в пределах линии.

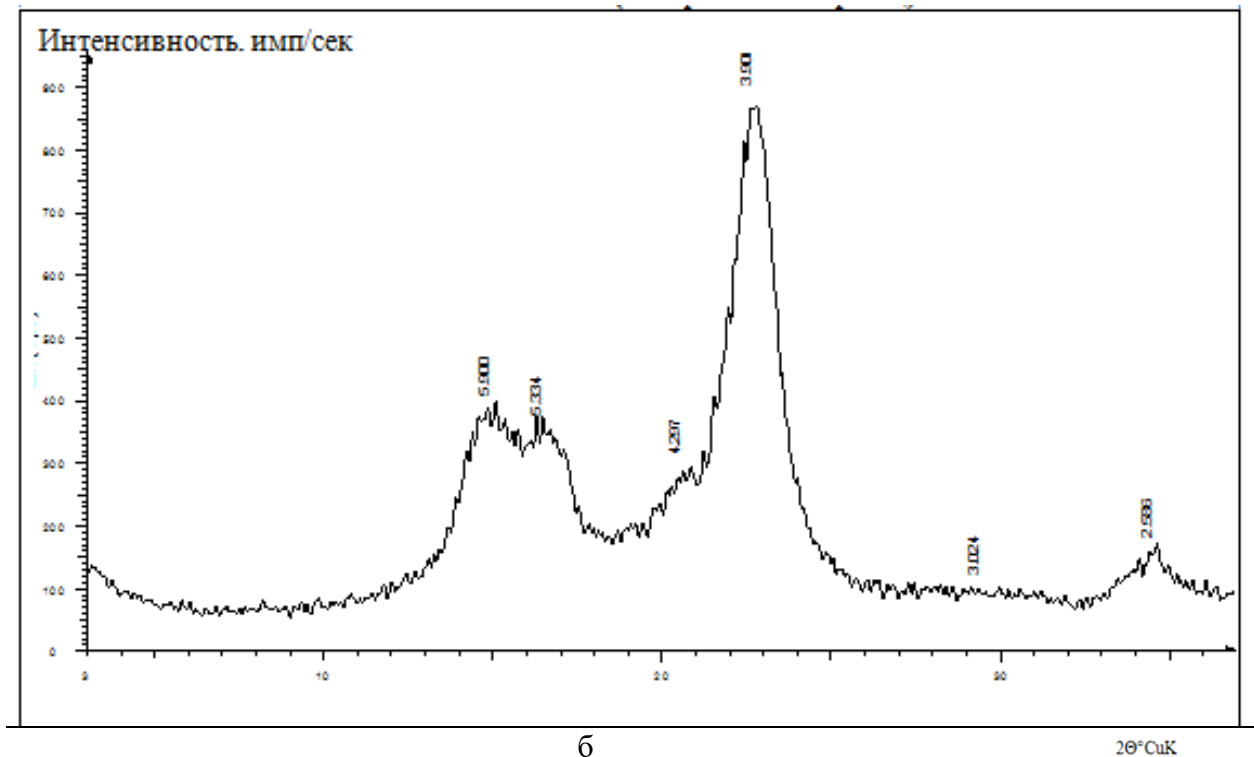
При сравнении дифрактограмм суровой и расшлихтованной ТМС наблюдаются небольшие различия в угловых сечениях  $13-18^\circ 2\theta^0 \text{CuK}$ , причем в наноструктурированных образцах появляются два отражения с расстоянием между гранями  $5,9$  и  $5,3 \text{ \AA}$  (рис. 3.90 и 3.91). Кроме того, в наноструктурированных суровых ТМС выше кристалличность, что обычно объясняется изменением пространственного заполнения молекул целлюлозы или отдельных целлюлозных единиц.

Установлено, что для наноструктурированного образца ТМС «Полульняная парусина» с межплоскостным расстоянием  $15,4 \text{ \AA}$  на

дифракционной диаграмме появились дополнительные отражения в угловом диапазоне  $5-10^\circ 2\theta^{\circ}\text{CuK}$ , которые явно связаны с изменением пространственной упаковки молекул целлюлозы (рис. 3.91).



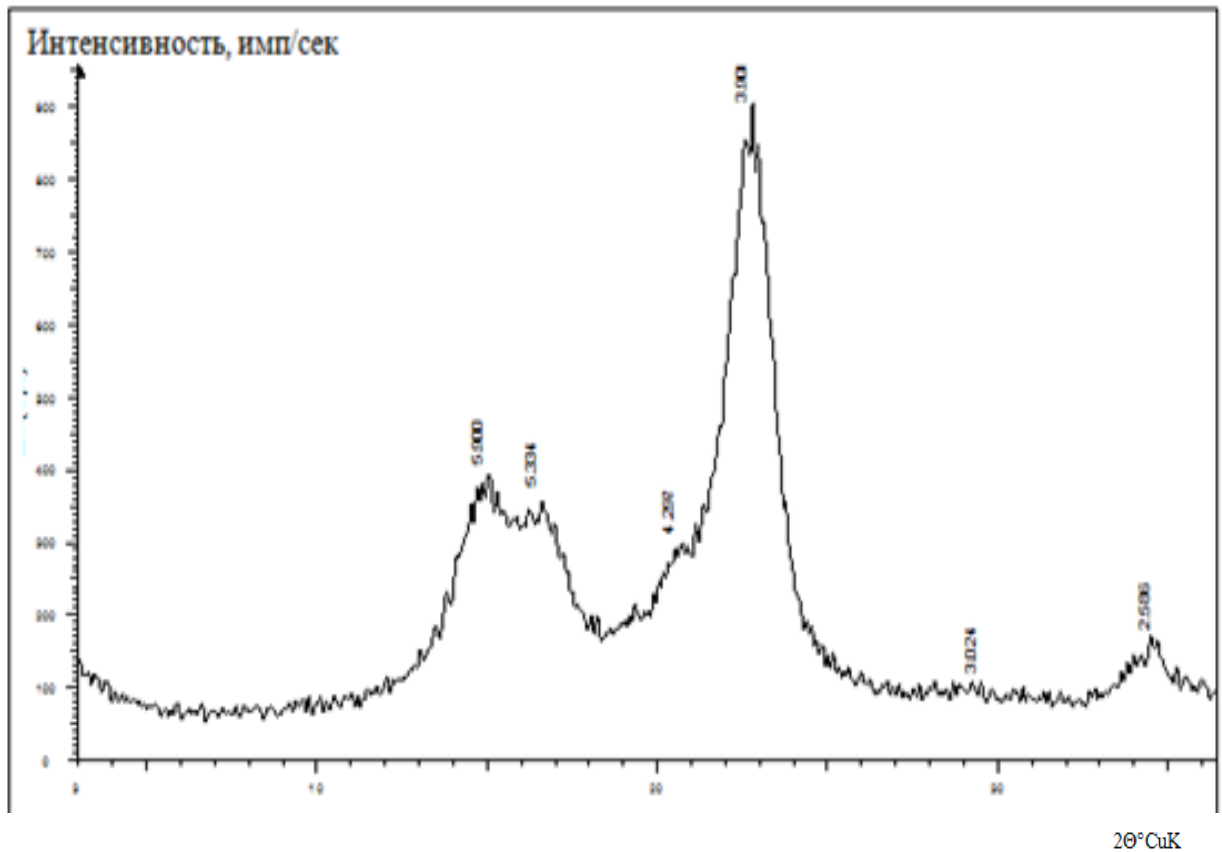
а



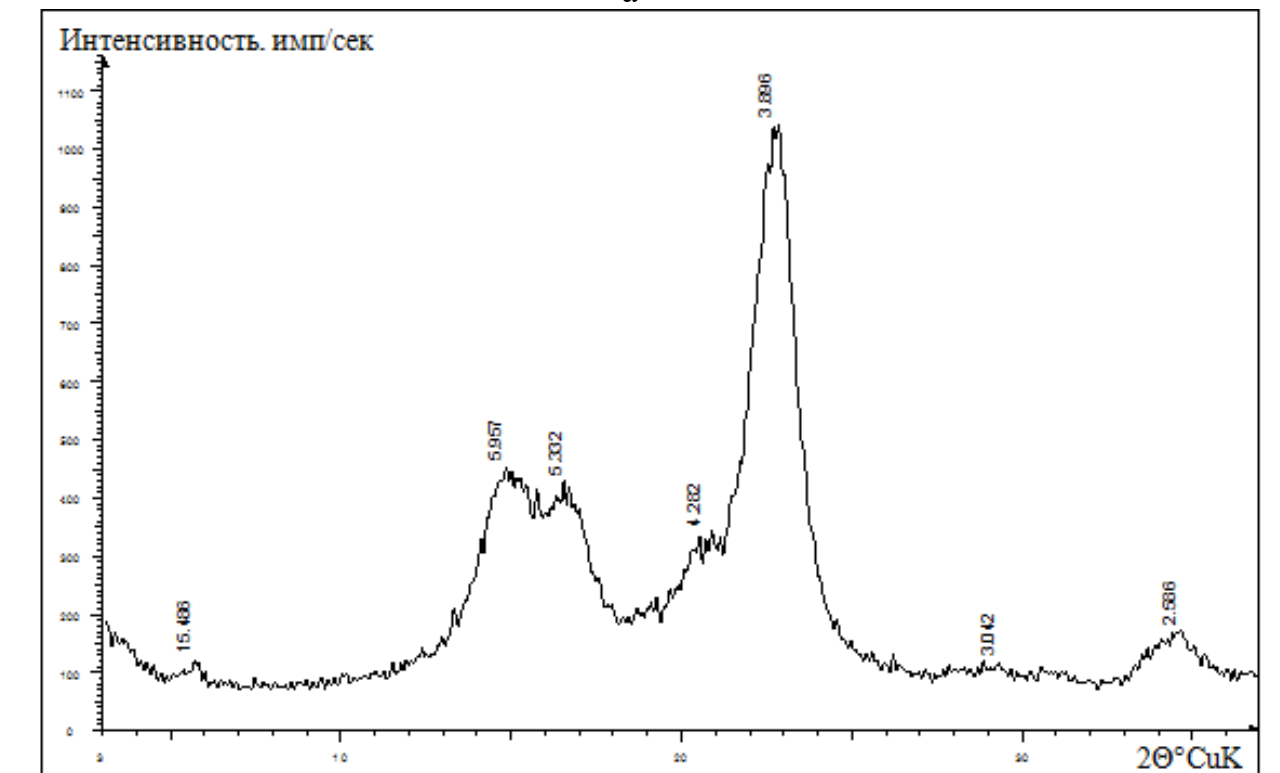
б

а) контрольный образец, б) наноструктурированный образец

Рис. 3.90 – Дифрактограмма суровой ТМС «Парусина полульняная» (50% хлопка, 50% льна). Режим наноструктурирования ННТП:  $P_k=20-21\text{Па}$ ;  $W_p=3,5\text{ кВт}$ ;  $G_{\text{возд.}} = 0,04\text{ г/с}$ ;  $\tau = 1\text{ м/мин}$ .



а



б

а) контрольный образец, б) наноструктурированный образец  
 Рис. 3.91 – Дифрактограмма расщелоченной ТМС«Парусина  
 полульняная» (50% хлопка, 50% льна). Режим наноструктурирования  
 ННТП:  $P_k=20-21$ Па;  $W_p=3,5$  кВт;  $G_{гозд.} = 0,04$  г/с;  $\tau = 1$ м/мин.

При наноструктурировании целлюлозных волокон ННТП предполагается, что снижение структурной упорядоченности вероятно, связано с глубоким проникновением плазмообразующего газа в межволоконные промежутки. Наблюдаемое уплотнение областей кристаллической фазы целлюлозы может быть результатом образования новых связей (с функциональными группами препарата) и перераспределения межволоконных связей вследствие уменьшения содержания воды в целлюлозе. После воздействия ННТП сорбция воды в расшлихтованных ТМС и уменьшение связывания приводят к неравномерному заполнению кристаллических областей в натуральных волокнах и нарушению кристаллической фазы ТМС. В таблице 3.26 приведены результаты испытаний рентгеновской дифракции в суровом и расшлихтованном виде ТМС «Полульняная парусина» (50% хлопка, 50% льна) для контрольных и наноструктурированных образцов.

Таблица 3.26 – Показатели рентгенографического анализа суровых и расшлихтованных ТМС «Парусина полульняная» (50% хлопка, 50% льна)

Образец ТМС	Степень кристалличности ( $P$ ) при режимах обработки	
	Суровье:	Расшлихтованная:
Наноструктурированный ННТП	$P_k=20-21$ Па; $W_p=3,5$ кВт; $G_{возд.}=0,04$ г/с; $\tau=2$ м/мин	
	0,90	0,87
Контрольный образец	0,82	

Данные, приведенные в таблице 3.26, демонстрируют увеличение кристалличности с ростом содержания хлопка и льна в ТМС «Полульняная парусина» после обработки ННТП. Более того, при найденном оптимальном режиме обработки (давление в вакуумной камере и мощности разряда) кристалличность увеличилась как для суровых, так и для расшлихтованных тканей, что подтверждается спектральными данными, представленными на рисунках 3.90-3.91.

*Кожевенный материал (спилки)*. КМС различного происхождения находят широкое применение в спецодежде. Одним из методов доказательства улучшения физико-механических свойств является определения кристалличности КМС рентгенографическим методом анализа (РМА) для определения пространственной структуры контрольного и наноструктурированного белка.

Для выполнения качественного и количественного РМА используется дифрактометр порошковый D2 Phaser для анализа кристалличности внешней (лицевой) и внутренней (изнаночной) поверхности полуфабрикатов МКМ, а также механически воздействовать на любые участки молекулы  $\alpha$ -спирали (состоящей из плотных витков вокруг длинной оси молекулы с шагом 0,54 нм) и фибриллярного белка коллагена.

Дифракционный спектр внешней поверхности контрольного и экспериментального образца наноструктурированной КМС показала дифракционные максимумы, принадлежащие коллагену (*Col*) в области с межплоскостным расстоянием 0,4503 нм (рис. 3.92).

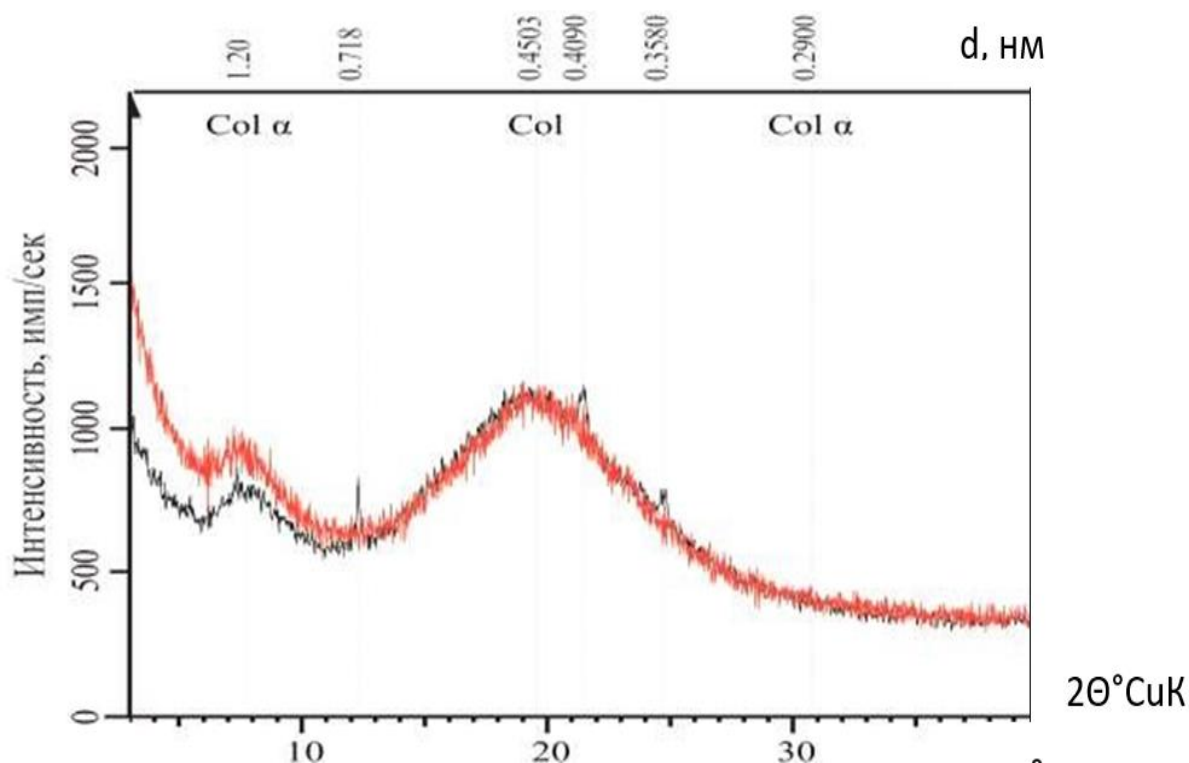


Рис. 3.92 – РСА кожной ткани спилка.  
 Режим наноструктурирования ННТП:  $W_p=1,55$  кВт;  
 $G_{\text{Ag/пропан-бутан}}=0,04$  г/с;  $P=26,6$  Па;  $\tau=7$  мин

По результатам исследования  $\alpha$ -спиралей и *Col* в экспериментальных образцах спилка (рис.3.99), установлено, что после их модификации в наноструктуре *Cola* наблюдалось дальнейшее структурирование с максимумом в области 1,1-1,2 нм. В то же время молекулярные цепи в  $\alpha$ -спиралях фибриллярного белка коллагена существенно упорядочиваются и частично гидратируются.

Кроме того, дифракционные максимумы наблюдаются для слоистых алюмосиликатов (каолинит, 0,718 нм; 0,358 нм) и кремнезема (кварц, 0,3343 нм), которые относятся к минеральным соединениям и образуют сильное гиперпространство, выполняющие механическую функцию. Максимумы на межплоскостном расстоянии 1,2 нм отвечают за расстояние между молекулярными цепями  $\alpha$ -спиралей коллагена, а максимум на расстоянии 0,45 нм указывает на упорядочение компонентов коллагенового волокна под действием потока ННТП; в области 0,290 нм за периодичность отвечает периодичность вдоль  $\alpha$ -спиралей, при этом также наблюдается слабая дифракция. Результаты по  $\alpha$ -спирали и коллагену для экспериментальных образцов спилка представлены в таблице 3.30.

Таблица 3.30 - Результаты исследований  $\alpha$ -спирали и коллагеновой спирали в экспериментальных образцах спилка

Измеряемые показатели	Теоретические исследования	Услов. обозначение на спектрах	Межплоскостные расстояния между цепями, d нм	
			Контрольные образцы	Наномодифицированные образцы шкур
			Внешняя (лицевая) поверхность МКМ	
$\alpha$ -спираль	не менее 0,15 нм	<i>Col</i> $\alpha$	1,11	1,20 -1,30
коллагеновая спираль	не менее 0,29 нм	<i>Col</i>	0,4503	0,4503
$\alpha$ -спираль	не менее 0,15 нм	<i>Col</i> $\alpha$	Внутренняя (изнаночная) поверхность	
			1,20	1,23-1,30
коллагеновая спираль	не менее 0,29 нм	<i>Col</i>	0,4503	0,4503

Анализ данных таблицы 3.30 показывает, что увеличение межплоскостного расстояния на  $\alpha$ -спиралях наноструктурированных образцов приводит к снижению жесткости и увеличению относительного удлинения при растяжении КМС. На основании исследования  $\alpha$ -спиралей и коллагена в экспериментальных образцах спилка после наноструктурирования, на любой стадии технологического процесса его переработки, наблюдается дальнейшее структурирование экспериментального образца, которое в наибольшей степени проявляется в наноструктурированных КМС, что приводит к повышению кристалличности вторичной структуры белковой молекулы  $\alpha$ -спирали.

### **Выводы по главе**

1. Предложена технология наноструктурирования текстильных и кожевенных материалов для производства спецодежды с использованием потока ННТП пониженного давления для контроля качества МТКМС и улучшения их технических характеристик.

2. Воздействие потока ННТП пониженного давления с плазмообразующими газами аргоном, воздухом и пропан-бутаном изменяет качественные показатели (физико-механические, гигиенические и защитные свойства) образцов МТКМС, что было подтверждено серией экспериментальных исследований.

3. Относительная разрывная нагрузка ТМС после плазменного наноструктурирования увеличилась до 38,6% (основа) и до 34,8% (уток) в зависимости от типа содержания волокон, а увеличение относительного разрывного удлинения составило до 45% (основа) и от 18,8 до 47,2% (уток). Показатели ТМС выше в суровых тканях по сравнению с расшлихтованными и контрольными образцами, что достигается за счет более полного процесса релаксации, уменьшения остаточных напряжений, максимального повышения кристалличности волокон.

4. Выявлено, что наноструктурирование ТМС повышает износостойкость полульняных тканей в 3 раза и на 16% тканей из сукна, а объемная обработка и изменение надмолекулярной структуры волокон увеличивают диаметр волокон с 6,0 мкм до 16,0 мкм, что приводит к повышению поверхностной плотности и предотвращению преждевременного износа спецодежды.

5. Установлено, что изменяя режим наноструктурирования в потоке ННТП пониженного давления, можно снизить жесткость ТМС до 40%, а также вызвать обратный процесс этого увеличения, приводящий к частичному разрушению ТМС и структурным изменениям в микроструктуре волокон при увеличении мощности разряда.

6. Установлено, что наноструктурирование ННТП позволило повысить показатели качества, характеризующие гигиенические свойства ТМС (водостойкость повысилась до 65,6%, краевой угол смачивания до 113,4°), уплотнение волокон и использование особопрочных гидрофобных и огнестойких пропиток с лицевой поверхности ТМС, при этом гигроскопичность с изнаночной стороны повысилась до 11 %, по сравнению с контрольным образцом за счет увеличения пористости и расщепления межмолекулярных связей.

7. Согласно экспериментальным данным в наноструктурированных ТМС наблюдается повышение стойкости к агрессивным средам: к щелочи до 40% и серной кислоте в 2 раза.

8. Выявлено, что ТМС «Полульняная парусная» и «Сукно шинельное» с огнестойкой пропиткой не поддерживают горение при воздействии открытого пламени в течение 480-600с. В результате увеличения концентрации раствора до 40% прочность ТМС в контрольном образце снизилась до 5,8 %, а в наноструктурированном образце до 14 %, что связано с увеличением пористости ТМС после наноструктурирования ННТП, что позволяет глубже проникать раствору антипирена.

9. Установлено, что разработанный КМС по предложенной методике (раздел 3.3), обладает высокими физико-механическими и защитными



свойствами: на 32,3% выше предел прочности на 45% и выше удлинение при растяжении 10 МПа, на 26,2 % выше стойкость к истиранию, на 15 % выше краевой угол смачивания ( $<107^0$ ), гигроскопичность на 30,2 %, влагоотдача на 30,6 %, устойчивость окраски к сухому / мокрому трению до 5/4 баллов, стойкость к прожиганию до  $800^0$  С, за счет дополнительного упорядочения компонентов коллагеновых волокон и улучшения кристалличности вторичной структуры молекулярной  $\alpha$ -спирали.

10. Экспериментально доказано, что модификация образцов красителя и полуфабриката кожи под воздействием потока ННТП повышает реакционную способность поверхности спилка, увеличивает выбираемость кислотного красителя до 95%, сокращает время до 30 минут, позволяя получить насыщенный цвет изделия.

11. Рентгенофлуоресцентные спектры образцов ТМС для спецодежды показывают, что основными примесными атомами, образующимися после плазменной обработки являются Cl, Ca, Ti, Fe и Zn, которые конденсируются на самом тонком поверхностном слое волокон, толщина которых составляет около 10 нм. Плазменное наноструктурирование удаляет с поверхности основные структурообразующие компоненты: С, Н, О, F и формирует плотный поверхностный слой волокон за счет примесей с толщиной слоя около 100 нм.

12. Установлено, что обработка плазмой пониженного давления значительно наноструктурировала поверхностный слой экспериментального образца спилка, что свидетельствует об изменении элементного состава в объеме. В поверхностном слое часть атомов кислорода заменена на хлор для дезинфекции. Изменение концентрации других элементов, по-видимому, является сопутствующим эффектом.

13. Предварительная аппроксимация спектра рентгеновской флуоресценции КМС установила толщину образца спилка в результате ННТП обработки, что составило не менее 50 нм. Выявлено, что наиболее резкие изменения характерны на поверхностном слое КМС толщиной около

10 нм, где находится максимальное количество примесных элементов (Sc, Ti, V, Fe, Zn) и потеря водорода составила не менее 5%.

14. Установлено, что наноструктурированные ТМС характеризуются появлением специфического блеска на поверхности, который влияет на формоустойчивость, стойкость к истиранию и пиллингу шерстяных материалов. Определено, что наноструктурирование поверхности ТМС приводит к улучшению их физико-механических, гигиенических и защитных свойств.

## **ГЛАВА IV ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЯ НАТУРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯМИ КАЧЕСТВА СПЕЦОДЕЖДЫ**

В данном разделе представлены результаты исследования материалов легкой промышленности (парусина, сукно, спилок) после применения технологии наномодифицирования, включающей наноструктурирование в потоке ННТП пониженного давления с последующей обработкой коллоидным раствором наночастиц серебра для улучшения дополнительных показателей качества спецодежды. Наномодифицирование экспериментальных образцов МТКМС проводили с целью придания им антибактерицидных свойств, путем применения комбинированной пропитки с добавлением КРНС в гидрофобную пропитку.

Производилась оценка показателей качества наномодифицированных МТКМС по комплексу показателей надежности, эксплуатационным показателям и антибактериальной стойкости изделий [385, 417-429]. Кроме того, представлены результаты нано- и микроструктурных исследований контрольных и наномодифицированных экспериментальных образцов методами инфракрасной спектроскопии, сканирующей зондовой микроскопии, атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа и электронной трехмерной микроскопии.

### **4.1 Разработка технологии наномодифицирования натуральных материалов для легкой промышленности**

Существует два способа получения бактерицидных ТМС и КМС. При первом способе в поры вводится бактерицидное вещество КРНС, которое расходуется медленно или не расходуется вовсе. Второй способ заключается в комбинированной пропитке МТКМС на основе добавления КРНС в раствор ООП, МВО и СКШВО. Первый способ обеспечивает гораздо более длительную защиту, но его сложнее применять. Выбрали второй способ,

который включает комбинированную пропитку КРНС предварительно наноструктурированных МТКМС потоком ННТП пониженного давления. Наноструктурирование волокнистых материалов с использованием потока ННТП пониженного давления оказалось эффективным способом модификации поверхностных свойств МТКМС, как показано в экспериментальных исследованиях, представленных в главе 3 [417,423].

Целью предварительного плазменного наноструктурирования экспериментальных образцов являлась активация поверхностей МТКМС, что в дальнейшем благоприятно сказывалось на антибактериальной обработке КРНС. Предварительное наноструктурирование МТКМС потоком ННТП дополнительно активирует его поверхность, позволяя наночастицам серебра оседать на поверхности материалов и предотвращая их агломерацию [419].

В качестве бактерицидной пропитки использовали КРНС с концентрацией наночастиц серебра 0,1–0,2 г/дм<sup>3</sup>. Необходимую концентрацию раствора получали путем разбавления дистиллированной водой (ГОСТ 6709-72). Комбинированная пропитка КРНС осуществлялась в условиях текстильного производства индустриального партнера. Общая технологическая схема производства наномодифицированных образцов ТМС и КМС специального назначения по стадиям технологического процесса представлена на рисунке 4.1 [417,418].

*Приготовление КРНС.* Раствор содержит нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$ , аммиачную воду  $\text{NH}_4\text{OH}$ , дистиллированную воду, полиакриловую кислоту и полиакрилат натрия. Приготовление КРНС проводили в соответствии с экспериментальной методикой, описанной в главе 2 (раздел 2.4). Концентрацию металла в полученном КРНС рассчитывали по формуле:  $C_{\text{Ag}_2\text{O}} = 13,334 \cdot 95 / 100 = 12,667$  мг/мл, где исходная концентрация ионов серебра в растворе составляла 13,334 мг/мл, а количество частиц  $\text{Ag}_2\text{O}$  в ионе, с учетом потери взвешенных частиц на стадии промывки оксида серебра, составляло 95 % [418].

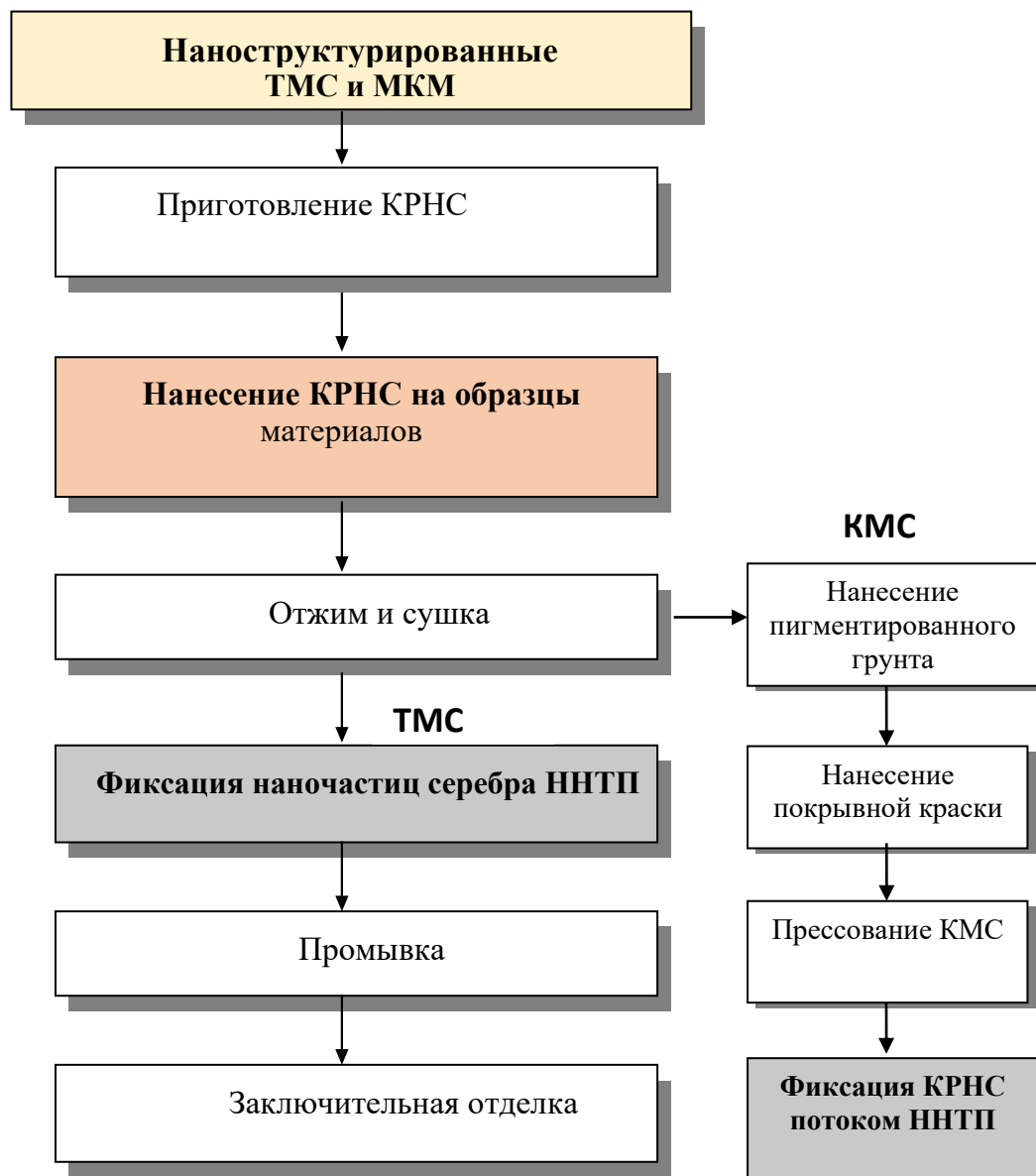


Рис. 4.1- Технологическая блок - схема производства наномодифицированных ТМС и КМС

Размер наночастиц серебра в растворе измеряли с помощью анализатора размера частиц 90Plus/BI-MAS. На рисунке 4.2 представлен график распределения размеров наночастиц серебра в коллоидном растворе при концентрации серебра  $0,1 \text{ г/дм}^3$ . Распределение размеров основной фракции наночастиц серебра находится в диапазоне 13-18 нм. Средний размер наночастиц серебра составил 16 нм.

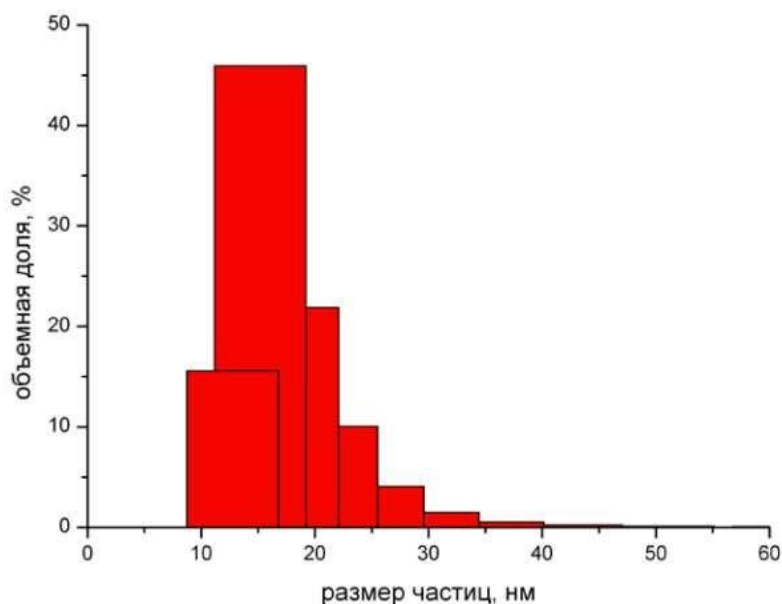


Рис. 4.2– Распределение по размерам частиц серебра с концентрацией серебра 0,1 г/дм<sup>3</sup>

Таким образом, наночастицы металлического серебра получены с выходом 40-60%, вместо обычных 1-3%, и упакованы в пористую структуру материала КРНС для усиления его водоотталкивающих и бактерицидных свойств.

*Нанесения КРНС.* Проведение данной операции - одно из основных стадий технологического процесса заключительной отделки наноструктурированных ТМС и КМС, в результате которой они должны приобрести ряд дополнительных потребительских свойств: бактерицидную стойкость, гигиеничность, повышенную износостойчивость.

*ТМС для спецодежды.* Комбинированную пропитку на основе фторкарбоновых смол и КРНС наносили на наноструктурированные ТМС с использованием пропиточных машин роликового типа (рис.4.3), при температуре пропиточного состава КРНС не выше 60 °С и относительной влажности воздуха не более 70 %. Время пропитки КРНС составляло от 10 до 15 минут, а температура раствора в диапазоне от 20 до 24<sup>0</sup>С.

*КМС для спецодежды.* Нанесение КРНС (пропиточного состава) на наноструктурированный КМС осуществлялось методом погружения в ванну

при  $T=22-50^{\circ}\text{C}$  и времени комбинированной пропитки наночастиц серебра в течении 2 часов.

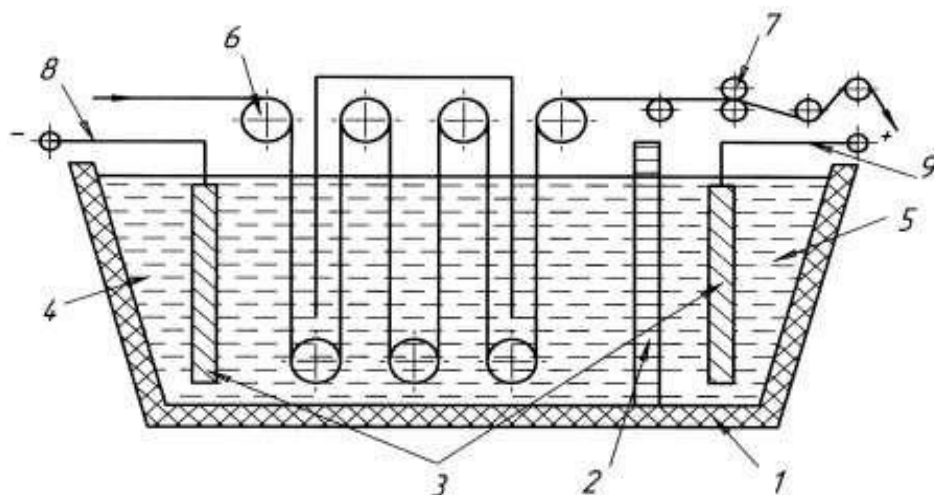


Рис. 4.3 - Аппарат для пропитки текстильных материалов КРНС

1- резервуар из металла; 2- перегородка с фильтрами; 3- датчики для поддержания температуры в ванне; 4- ванна, 5- комбинированный раствор КРНС; 6- направляющий ролик подачи ТМС; 7- направляющие ролики для отжима и вывода из ванны наномодифицированной ТМС, 8 и 9- дозаторы для введения комбинированной пропитки КРНС.

Таким образом, комбинированный пропиточный состав на основе кремний фторорганических полимеров (силиконов), производных жирных кислот и КРНС наносился равномерно по всей поверхности наноструктурированных КМС.

Устройство для пропитки КМС позволяло поштучно обрабатывать КРНС кожевенный полуфабрикат (рис.4.4). Для более равномерного распределения влаги по толщине спилка, производили пролежку КМС на подставке 12 часов.

*Отжим и сушка.* После пропитки способом погружения ТМС отжимался на 85—90 % на плюсовке и подсушивался на сушильных барабанах (СБМ2-2/120) при температуре 100-120 $^{\circ}\text{C}$ . Удаление избыточной влаги в КМС осуществлялось до 50-60 % на проходной валичной машине.

*Нанесение пигментированного грунта КМС* с промежуточной подсушкой и прессованием способствовало приданию поверхности КМС

необходимый цвет, выравниванию микронеровностей с использованием щеточной машины АГСТ -1800-К.

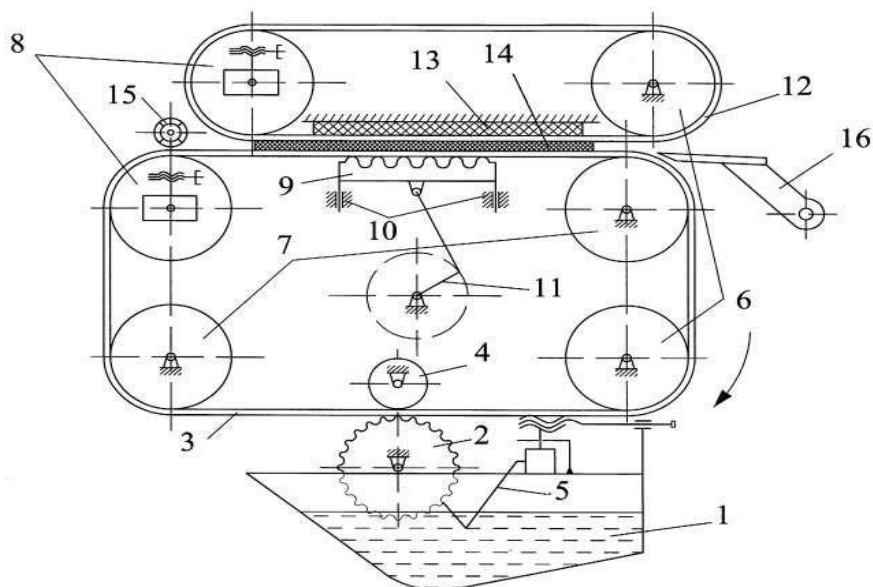


Рис. 4.4 - Устройство для комбинированной пропитки КРНС  
многофункциональных кожевенных материалов

1- ванна с комбинированной пропиткой КРНС; 2- рифленый вал; 3- транспортер; 4 - прижимной валик; 5 - устройство для создания гидродинамического клина; 6- приводной вал; 7- промежуточный вал; 8 - натяжной вал; 9- рабочий орган, выполненный в виде рельефной плоскости; 10 - направляющие; 11- кривошип; 12- вспомогательный транспортер; 13- упругое контртело; 14- кожевенный полуфабрикат; 15- разглаживающий вал; 16- устройство для съема полуфабриката

*Нанесение покрывной краски КМС* придает красивый внешний вид, устойчивость к истиранию и повышенной температуре. Покрывная краска наносилась на загрунтованную поверхность КМС очень тонкими слоями путем многократного распыления с помощью распылительного агрегата МАП (за счет 3 - 4 покрытия с промежуточной подсушкой).

#### ***Фиксация КРНС потоком ННТП на поверхностях ТМС и КМС.***

Обязательной операцией технологического процесса бактерицидной отделки наноструктурированных материалов МТКМС является фиксация КРНС, чтобы достаточно прочно удержать их на волокне при химчистках и во время эксплуатации спецодежды.



*ТМС для спецодежды.* Фиксация наночастиц серебра ТМС производилась на установке «ВАТТ 4000 ПТ ПЛАЗМА 3», общий вид и описание которой представлен в разделе 2.2. Режим фиксации КРНС:  $P_k=20-21$  Па;  $W_p=3,5$  кВт;  $G_{\text{осзд.}}=0,04$  г/с;  $\tau=3$  м/мин (для целлюлозосодержащих ТМС) и  $P_k=25-27$  Па;  $W_p=4,0$  кВт;  $G_{\text{осзд.}}=0,04$  г/с;  $\tau=2$  м/мин (для ТМС из сукна).

*КМС для спецодежды.* Технологический комплекс прецизионной плазменной установки (ТКППУ) по обработке поверхности кожевенных материалов позволяет проводить фиксацию наночастиц серебра одновременно 60 единиц спилка из шкур КРС, так как объем камеры не менее  $4 \text{ м}^3$ . Общий вид и характеристики установки представлены в разделе 2.4. Режим фиксации КРНС:  $W_p=1,55$  кВт;  $\tau=5$  мин;  $G_{\text{осзд.}}=0,04$  г/с,  $P_k=26,6$  Па.

Таким образом, можно заключить, что массовая доля осажденного серебра слабо зависит от природы материала. Это свидетельствует в пользу того, что частицы удерживаются за счет физической адсорбции: поток ННТП, по-видимому, выталкивает частицы на поверхность материала. Средний размер частиц составляет 16 нм. В процессе фиксации КРНС потоком ННТП пониженного давления на волокнах ТМС и КМС, частицы КРНС крепко прилипают и не удаляются соответственно при химчистках и эксплуатационных носках спецодежды.

*Промывка ТМС* осуществлялась после фиксации КРНС потоком ННТП пониженного давления. Пропитанный материал промывался от остатков незафиксированных наночастиц серебра. Окончательная отмывка от КРНС производилась во второй промывной секции путем обработки ткани холодной и горячей водой.

*Заключительная отделка ТМС.* При заключительной отделке ТМС преследуется цель придания материалу эстетичного внешнего вида и гладкости, что облегчает дальнейшие раскройные и швейные операции в швейном производстве. Окончательная отделка осуществлялась в условиях предприятий производителей текстильных материалов «Полульняная

парусина» в ООО «Владимирский текстиль» и «Сукно шинельное» в ООО «Башкирский текстильный комбинат».

ТМС «Полульняная парусина» при заключительной отделке подвергается ширению и глажению, которые позволяют выравнить ткань по ширине, устранить её перекосы и провести глажение на каландрах.

ТМС «Сукно шинельное» при заключительной отделке проходит следующие виды обработки: стрижку для подравнивания высоты ворса и прессование. Оно проводится с целью уплотнения, выравнивания ткани и придания ей блеска.

Таким образом, как видно из технологической последовательности получения экспериментальных образцов ТМС и КМС, модернизация коснулась части наномодифицирования комбинированной пропиткой КРНС многофункциональных текстильных и кожевенных материалов для спецодежды, а также фиксации КРНС потоком ННТП.

Экспериментальные образцы ТМС и КМС, созданные с помощью предложенного метода наномодифицирования должны обладать высоким качеством по комплексу показателей надежности, эксплуатационным показателям и антибактериальной стойкости.

Для улучшения результатов теоретического исследования в экспериментальные методики получения наномодифицированных образцов ТМС внесен ряд изменений, а именно: используемое технологическое оборудование, время обработки экспериментальных образцов и другие. Сравнительный анализ используемых методов получения наноструктурированных образцов текстильных материалов представлен в таблице А1, Приложения А. Как видно из рисунка 4.1, установлена определенная последовательность методов получения наномодифицированных экспериментальных образцов ТМС. Модернизация затрагивает фиксацию КРНС на наномодифицированных образцах ТМС и КМС. Кроме того, для закрепления КРНС на поверхности МТКМС и внутри наноструктуры с помощью потока ННТП пониженного давления в условиях

вакуума, что приводило к равномерной обработке и закреплению КРНС на образцах ТМС и КМС.

## **4.2 Экспериментальные исследования управления показателями качества наномодифицированных материалов для легкой промышленности**

Исследован метод получения бактерицидной спецодежды путем наномодифицирования материалов из натуральных волокон КРНС. Рассматривается метод наномодифицирования КРНС за счет управления показателями надежности, гигиенических свойств и стойкости для изготовления бактерицидной спецодежды.

### **4.2.1 Управление показателями надежности защитных тканей спецодежды из натуральных волокнистых материалов**

В качестве основных показателей качества выбраны показатели надежности, характеризующие механические свойства наномодифицированных ТМС: разрывная нагрузка, относительное разрывное удлинение, износостойкость и жесткость при изгибе [385, 427].

**Разрывная нагрузка (Н)** по основе и по утку наномодифицированных экспериментальных образцов тканей для рабочей одежды, содержащих натуральные волокна, измерялась в соответствии с ГОСТ 29104.4-91 [362] для контрольных и наномодифицированных образцов КРНС. Результаты их исследований представлены в виде диаграммы изменения разрывной нагрузки по основе и утку (рис. 4.5).

В результате анализа рисунка 4.5, можно сделать вывод, что опытные образцы ТМС наномодифицированные КРНС не теряют своих прочностных свойств. В то же время относительная разрывная нагрузка ТМС «Сукно шинельное» увеличилась до 20% по основе и до 16,0% по утку.

Повышение прочности сукна обеспечивает улучшение эксплуатационных свойств получаемых ТМС и изделий из них. Прочностные

характеристики наномодифицированного сукна обусловлены наличием КРНС и цистиновых (дисульфидных) связей. В состав цистина входит сера, имеющая существенное значение для прочности шинельного сукна [385].

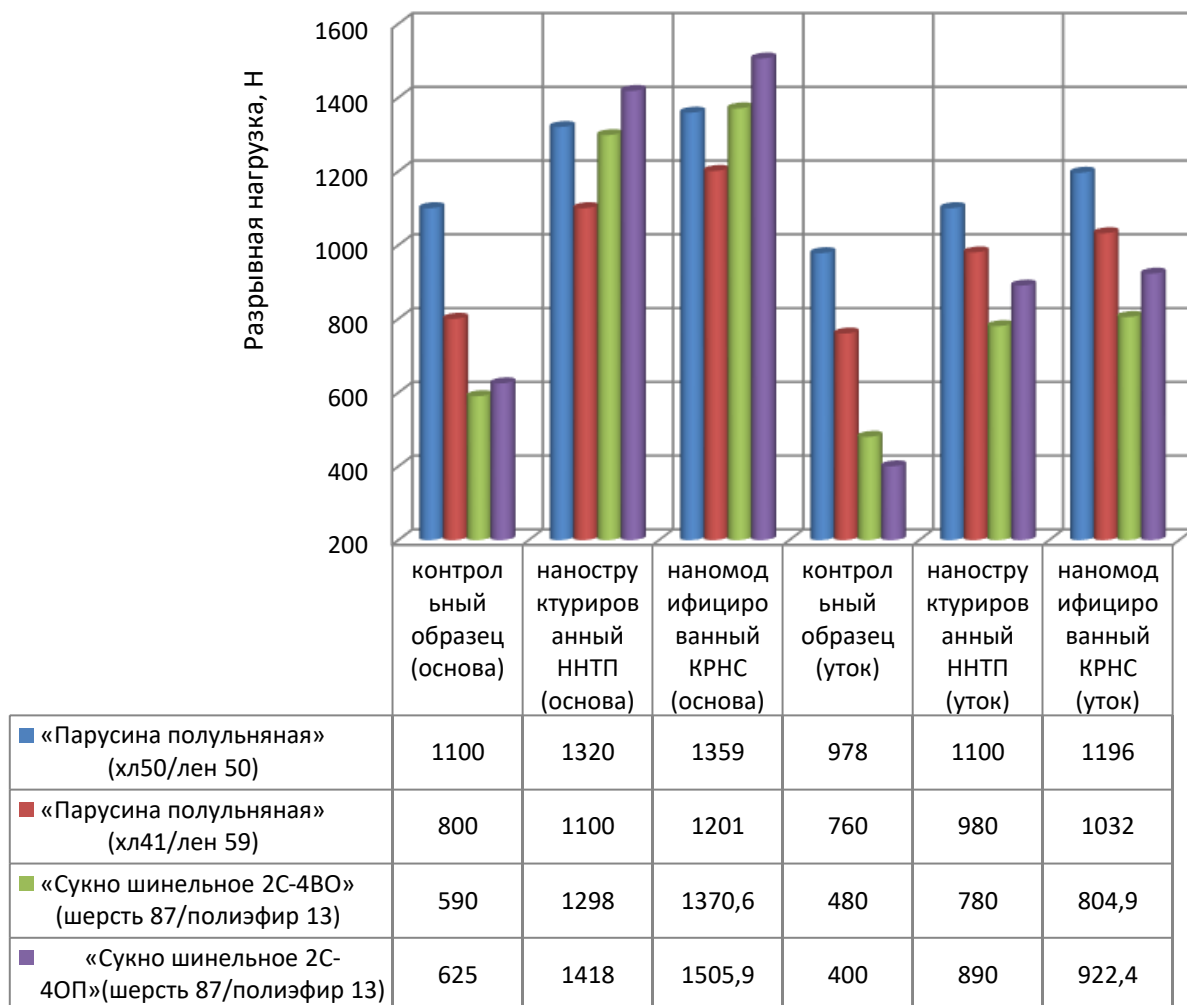


Рис. 4.5 – Гистограмма распределения разрывной нагрузки образцов ТМС для спецодежды

Результаты экспериментальных данных влияния КРНС на разрывную нагрузку экспериментальных наномодифицированных образцов суровых и расшлихтованных ТМС «Полульняная парусина», представлены на рисунке 4.5.

Доказано, что наномодификация ТМС «Полульняная парусина» с помощью КРНС приводит к значительному увеличению ее относительной разрывной нагрузки. Максимальное увеличение прочности (до 26,3% по основе и 18,8% по утку) достигается при обработке шерстяных суровых тканей КРНС. Наномодифицирование КРНС после расшлихтовки повышает

прочность ТМС (по основе до 9,09%, а по утку 26,6%), по сравнению с суровым ТМС, где разрывная нагрузка является основным преимуществом такой ткани, вследствие конформационных изменений макромолекул целлюлозы (рис.4.5).

На основе анализа рисунка 4.5 установлено, что в ТМС «Полульняная парусина» суровая, наблюдается увеличение прочности (по основе до 15,4% и по утку до 3,3%), а в расшлихтованной ткани более равномерно (по основе до 14,6% и по утку до 13,8%), так как состав ткани имеет 50% хлопка и 50% льна, что достигается в случае введения наночастиц серебра в виде небольших количеств низкомолекулярных реагентов со специфическими свойствами. Наночастицы серебра располагаются между полимерами без химического взаимодействия с ним и способствуют повышению прочностных свойств ТМС.

Таким образом, экспериментальные образцы наномодифицированных волокнистых материалов превышают разрывную нагрузку по основе 600 Н, а по утку 400 Н, что соответствует требованиям показателя качества [420].

**Относительное разрывное удлинение** (%) контрольных ТМС и наномодифицированных КРНС измеряли в соответствии с ГОСТ 29104.4-91 [362]. На рисунке 4.6 показано изменение относительного удлинения при разрыве исследуемых экспериментальных наномодифицированных образцов ТМС. Как видно из представленного рисунка 4.6, в результате наномодификации КРНС, относительная разрывная нагрузка ТМС не уменьшилась относительно контрольных образцов. Относительное удлинение при разрыве увеличилось до 24,7 % (по основе) и до 14,2 % (по утку) у опытных образцов ТМС «Сукно шинельное»; у ТМС «Полульняное полотно» до 12,0 % (по основе) и до 6,7 % (по утку), что соответствует требованиям показателя качества материалов для спецодежды [420]. Наибольшее относительное удлинение при разрыве имеет суровый ТМС.

**Стойкость к истиранию.** Провели исследования и измерили значения стойкости к поверхностному истиранию опытных образцов наномодифицированных тканей КРНС в сравнении с контрольными

образцами [358]. Исследование образцов ТМС показало, что после наномодификации ткани КРНС все использованные в исследовании материалы показали повышенную износостойкость. В таблицах 4.1-4.2 представлены результаты исследований стойкости к истиранию экспериментальных образцов наномодифицирования текстильных материалов.

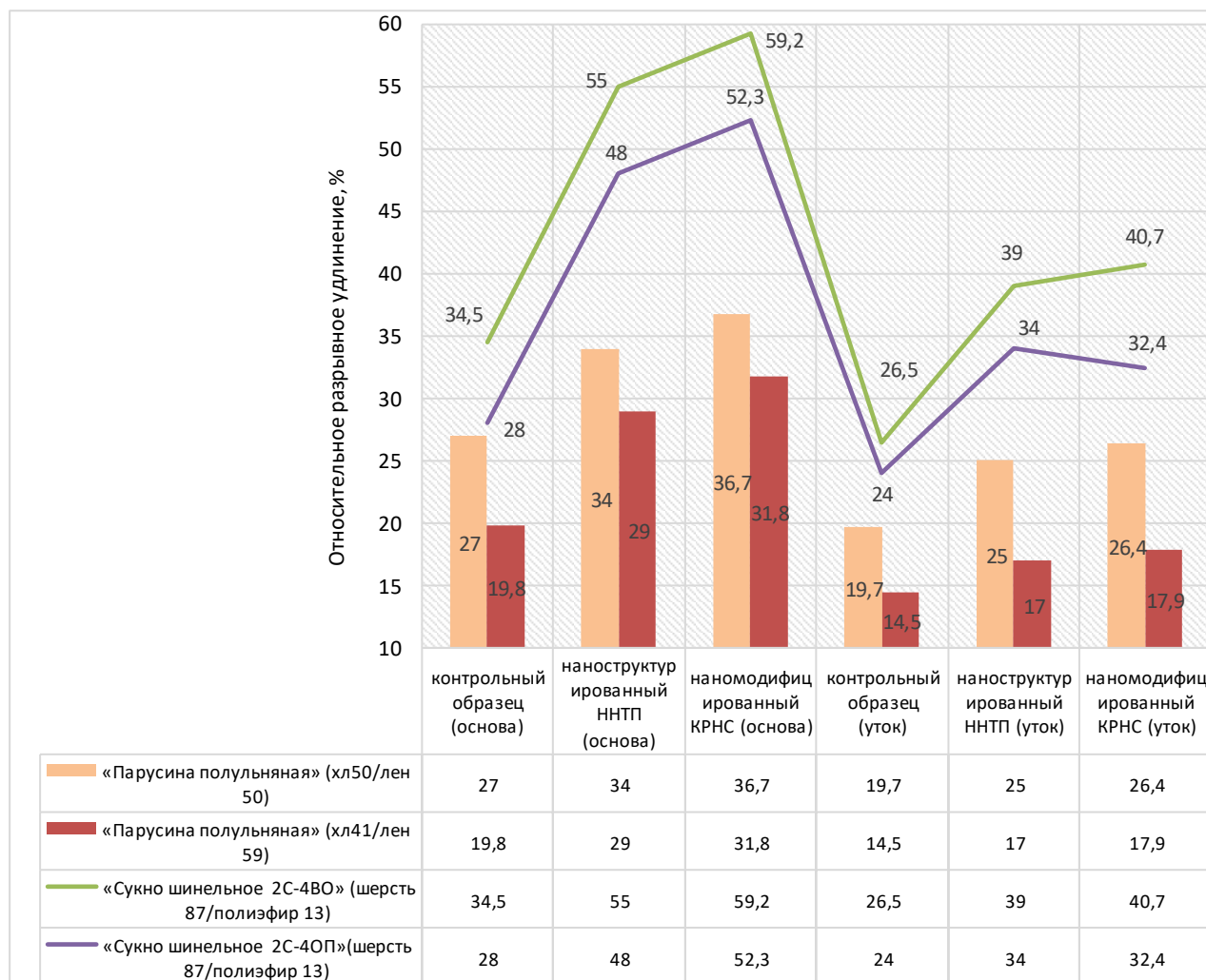


Рис. 4.6– Гистограмма распределения относительного разрывного удлинения образцов ТМС для спецодежды

На основании полученных результатов и анализа данных, приведенных в таблицах 4.1-4.2, определена стойкость ТМС «Сукно шинельное» 2С-4ОП и 2С-4ОО (87 % хлопок + 17 % полиэстер), наномодифицированных КРНС. Стойкость к истиранию ТМС 2С-4ВО составляет 29 000 циклов, а ТМС 2С-4ОП равна 30850 циклов, в контрольных образцах ТМС соответственно 25000 и 27000 циклов, то есть не ниже требований ГОСТ Р 57877-2017 не

менее 600 циклов. Износостойкость опытных образцов ТМС 2С-4ВО после наномодификации КРНС увеличилась на 30,38%, а для ТМС 2С-40П на 22,33%, по сравнению с контрольными образцами .

Таблица 4.1 – Сравнительный анализ изменения стойкости к истиранию наноструктурированных и наномодифицированных образцов ТМС для спецодежды «Сукно шинельное»

Виды экспериментальных образцов	Стойкость к истиранию, циклы					Среднее значение, циклы
	ТМС 1	ТМС 2	ТМС 3	ТМС 4	ТМС 5	
Сукно шинельное 2С-4ВО, шерсть 87%+полиэфир 13%, пов. плотн.760 г/м <sup>2</sup>						
Контрольный	24800	25300	24600	25200	25100	25000
Наноструктурированный ННТП	29050	28800	29100	29150	28900	29000
Наномодифицированный ННТП+КРНС	32700	32800	32900	32600	31980	32596
Сукно шинельное 2С-40П, шерсть 87%+полиэфир 13%, пов. плотн.760 г/м <sup>2</sup>						
Контрольный	26800	27100	27500	26600	27100	27000
Наноструктурированный ННТП	30150	32800	30150	31250	29900	30850
Наномодифицированный ННТП+КРНС	33500	32600	33100	33400	32550	33030

Анализ результатов экспериментального исследования ТМС, представленных в таблице 4.2, показал, что износостойкость опытных образцов наномодифицированных ТМС «Полульняная парусина» (50 % хл.+50 % льна, поверхностной плотностью  $550 \pm 40$  г/м) и (41% хл.+59% льна, поверхностной плотностью  $450 \pm 40$  г/м<sup>2</sup>) в суровом виде определена соответственно 1100 циклов и 1800 циклов, а в контрольных образцах 770 циклов и 688 циклов, что соответствует требованиям ГОСТ [415]. Износостойкость опытных образцов после наномодификации КРНС увеличивается для ТМС (50 % хл.+50 % льна) и ТМС (41% хл.+59% льна) в 5,2 раза, а после наноструктурирования ННТП в 3,7 раза по сравнению с контрольными образцами.

Таблица 4.2 – Сравнительный анализ изменения стойкости к истиранию наноструктурированных и наномодифицированных образцов ТМС для спецодежды «Полульняная парусина»

Виды экспериментальных образцов	Стойкость к истиранию, циклы					Среднее значение, циклы
	ТМС 1	ТМС 2	ТМС 3	ТМС 4	ТМС 5	
Хлопок 50%+лен 50%, пов. плотн.550±40 г/м <sup>2</sup>						
Контрольный	720	740	800	810	780	770
Наноструктурированный ННТП	2850	2900	2920	2880	2750	2860
Наномодифицированный ННТП+КРНС	3950	4100	4150	4200	3900	4060
Хлопок 41%+лен 59%, пов. плотн.450±40 г/м <sup>2</sup>						
Контрольный	680	710	720	660	670	688
Наноструктурированный ННТП	2550	2580	2610	2620	2590	2590
Наномодифицированный ННТП+КРНС	3590	3600	3650	3700	3550	3618

Полученные значения показателей износостойкости экспериментальных образцов ТМС из наномодифицированного КРНС зависят от вида и состава используемых волокон, их структуры и поверхности износа материала. Повышение износостойкости образцов после наномодификации КРНС обусловлено уплотнением надмолекулярной структуры натуральных волокон [427].

*Жесткость при изгибе (P)* ТМС наномодифицированных КРНС измеряли по методу кольца в соответствии с ГОСТ 10550-93 [359]. На основании проведенных исследований ТМС жесткости при изгибе всех типов экспериментальных образцов после наномодифицирования КРНС существенно не увеличилась по сравнению с контрольными образцами, используемыми в качестве объектов исследования. Результаты исследования экспериментальных образцов наномодифицированных ТМС представлены в таблицах 4.3- 4.6.



Таблица 4.3 – Показатели качества по жесткости при изгибе наномодифицированных ТМС «Сукно шинельное» 2С-4ВО

W <sub>p</sub> , кВт	P, (Н)			
	P <sub>к</sub> = 16 Па	P <sub>к</sub> = 20 Па	P <sub>к</sub> = 24 Па	P <sub>к</sub> = 28 Па
2,0	0,78	0,79	0,82	0,86
2,5	0,74	0,76	0,79	0,82
3,0	0,75	0,74	0,74	0,80
3,5	0,70	0,72	0,70	0,74
4,0	0,63	<b>0,60</b>	<b>0,62</b>	0,64
4,5	0,55	0,64	0,70	0,70
КО	0,68			

Таблица 4.4 – Показатели качества по жесткости при изгибе наномодифицированных ТМС «Сукно шинельное» 2С-4ОП

W <sub>p</sub> , кВт	P, (Н)			
	P <sub>к</sub> = 23 Па	P <sub>к</sub> = 25 Па	P <sub>к</sub> = 27 Па	P <sub>к</sub> = 29 Па
2,0	0,73	0,75	0,79	0,79
2,5	0,70	0,75	0,78	0,79
3,0	0,68	0,70	0,72	0,75
3,5	0,65	<b>0,61</b>	<b>0,63</b>	0,68
4,0	0,69	0,72	0,74	0,78
4,5	0,75	0,78	0,79	0,79
КО	0,70			

Анализ экспериментальных данных в таблицах 4.3 и 4.4 показывает жесткость при изгибе ТМС «Сукно шинельное» (87% хл., 17% п/э), наномодифицированного КРНС, жесткость при изгибе 0,60 Н для отделки 2С-4ВО и 0,61 Н для отделки 2С-4ОП. Для сравнения, значения для контрольных образцов составили 0,68 Н и 0,70 Н соответственно. Жесткость при изгибе после наномодификации опытного образца ткани КРНС несколько снижается по сравнению с контрольным образцом, с отделкой 2С-4ВО на 10,0% и с отделкой 2С-4ОП на 12,9 %.

Результаты экспериментальных исследований ТМС приведенные в таблицах 4.5 и 4.6, показывают, что ТМС «Полульняная парусина» (50% хл. + 50% льна) с поверхностной плотностью  $550 \pm 40$  г/м<sup>2</sup> показали, что в суровых и расшлихтованных образцах ТМС наномодифицированных КРНС,

жесткость при изгибе составляет 0,64 Н и 0,58 Н соответственно, а в контрольных образцах – 0,70 и 0,65 Н, что соответствует требованиям ГОСТ 15530-93 [374]. Жесткость при изгибе ТМС после наномодифицирования КРНС снижается на 9,37 % для суровой ткани и на 12,06 % для расшлихтованной ТМС по сравнению с контрольными образцами.

Таблица 4.5 – Показатели качества по жесткости при изгибе наномодифицированных ТМС суровье «Полульняная парусина» (хл.50%+50% лен, арт.11292)

W <sub>p</sub> , кВт	P, (Н)			
	P <sub>к</sub> = 18 Па	P <sub>к</sub> = 20 Па	P <sub>к</sub> = 21 Па	P <sub>к</sub> = 22 Па
2,0	0,70	0,72	0,75	0,80
2,5	0,69	0,69	0,72	0,75
3,0	0,68	0,68	0,70	0,72
3,5	0,65	<b>0,64</b>	<b>0,66</b>	0,68
4,0	0,66	0,68	0,68	0,74
4,5	0,68	0,69	0,72	0,78
КО	0,70			

Таблица 4.6 – Показатели качества по жесткости при изгибе наномодифицированного ТМС «Парусина полульняная» (хл.50%+50% лен, арт.11292) после расшлихтовки

W <sub>p</sub> , кВт	P, (Н)			
	P <sub>к</sub> = 18 Па	P <sub>к</sub> = 20 Па	P <sub>к</sub> = 21 Па	P <sub>к</sub> = 22 Па
2,0	0,63	0,68	0,70	0,72
2,5	0,63	0,66	0,65	0,70
3,0	0,65	0,65	0,62	0,64
3,5	0,66	<b>0,58</b>	<b>0,58</b>	0,60
4,0	0,70	0,58	0,66	0,65
4,5	0,74	0,66	0,68	0,71
КО	0,65			

Анализ результатов экспериментальных исследований на опытных образцах спецодежды, приведенных в таблицах 4.7 и 4.8, показывает, что ТМС «Полульняная парусина» (50% хл. + 50% льна) с поверхностной плотностью  $530 \pm 40$  г/м<sup>2</sup>, в суровых и расшлихтованных образцах ТМС наномодифицированных КРНС, жесткость при изгибе составляет 0,52 Н и

0,58 Н соответственно, а в контрольных образцах – 0,70 Н и 0,65 Н, что соответствует требованиям ГОСТ 15530-93 [415]. Жесткость при изгибе ТМС после наномодификации КРНС снижается на 34,6 % для суровой ткани и на 12,1 % для расшлихтованной по сравнению с контрольными образцами.

Таблица 4.7 – Показатели качества по жесткости при изгибе наномодифицированного ТМС суровье «Полульняная парусина» (хл.41%+59% лен, арт.11293)

W <sub>p</sub> , кВт	P, (Н)			
	P <sub>к</sub> = 18 Па	P <sub>к</sub> = 20 Па	P <sub>к</sub> = 21 Па	P <sub>к</sub> = 22 Па
2,0	0,60	0,59	0,60	0,62
2,5	0,59	0,58	0,55	0,61
3,0	0,57	0,55	0,54	0,60
3,5	0,55	<b>0,52</b>	<b>0,52</b>	0,58
4,0	0,59	0,58	0,63	0,66
4,5	0,61	0,65	0,68	0,74
КО	0,62			

Таблица 4.8 – Показатели качества по жесткости при изгибе наномодифицированного ТМС «Полульняная парусина» (хл.41%+59% лен, арт.11293) после расшлихтовки

W <sub>p</sub> , кВт	P, (Н)			
	P <sub>к</sub> = 18 Па	P <sub>к</sub> = 20 Па	P <sub>к</sub> = 21 Па	P <sub>к</sub> = 22 Па
2,0	0,60	0,69	0,75	0,80
2,5	0,65	0,66	0,70	0,78
3,0	0,70	0,64	0,66	0,75
3,5	0,60	<b>0,58</b>	<b>0,59</b>	0,70
4,0	0,64	0,62	0,65	0,72
4,5	0,74	0,72	0,72	0,80
КО	0,65			

Следовательно, на жесткость ТМС влияют состав и структура волокон, свойства волокон и нитей, а также структура и отделка самого материала. Чем более линейны и ориентированы цепные молекулы волокнообразующего полимера, тем больше внутреннее трение, ограничивающее движение молекулярных цепей и тем менее гибким является волокно. После

наномодифицирования КРНС уменьшается жесткость полульняных тканей и сукна, что обусловлено понижением коэффициентом жесткости льняных и шерстяных волокон.

#### **4.2.2 Управление показателями гигиенических свойств наномодифицированных материалов из натуральных волокон для спецодежды**

В зависимости от назначения, показатели качества ТМС характеризуются следующими единичными показателями: водоупорностью и гигроскопичностью.

**Водоупорность** ( $B_y$ ) экспериментальных наномодифицированных образцов тканей спецодежды, содержащих КРНС, измеряли по ГОСТ Р 51553-99 [361]. На основании проведенных исследований экспериментальных образцов ТМС водоупорность всех материалов после наномодификации КРНС увеличивается, но в большинстве случаев незначительно по сравнению с контрольными образцами. Результаты исследований ТМС представлены в таблицах 4.9–4.12.

Анализ результатов исследований качественного показателя водоупорности ТМС «Полульняная парусина» (50 % хл. + 50 % лен), артикул 11292 с п/п  $550 \pm 40$  г/м<sup>2</sup>, наномодифицированный КРНС (табл. 4.9, 4.10) является экспериментальным. Образцы суровых и расшлихтованных ТМС показали высокую водостойкость - 43,22 кПа и 32,64 кПа соответственно. Суровый контрольный ТМС соответствует среднему значению  $B_y = 21,10$  кПа, расшлихтованный образец имеет  $B_y = 21,48$  кПа, что соответствует требованиям ГОСТ 15530-93 [415]. После наномодификации КРНС водоупорность опытных образцов увеличилась на 104,8 % для суровой ткани и на 51,9% для расшлихтованной ткани по сравнению с контрольными образцами.

Таблица 4.9 – Показатели качества водоупорности наномодифицированного ТМС суровье «Полульняная парусина» (хл.50%+50% лен, арт.11292)

W <sub>p</sub> , кВт	B <sub>y</sub> , (кПа)			
	P <sub>к</sub> = 18 Па	P <sub>к</sub> = 20 Па	P <sub>к</sub> = 21 Па	P <sub>к</sub> = 22 Па
2,0	21,63	21,98	21,84	21,85
2,5	21,85	22,05	22,09	21,99
3,0	21,91	32,14	32,14	22,06
3,5	32,07	<b>43,22</b>	<b>43,22</b>	32,13
4,0	21,91	31,81	31,76	21,81
4,5	21,87	21,76	21,67	21,66
КО	21,10			

Таблица 4.10 – Показатели качества водоупорности наномодифицированного ТМС «Полульняная парусина» (хл.50%+50% лен, арт.11292) после расшлихтовки

W <sub>p</sub> , кВт	B <sub>y</sub> , (кПа)			
	P <sub>к</sub> = 18 Па	P <sub>к</sub> = 20 Па	P <sub>к</sub> = 21 Па	P <sub>к</sub> = 22 Па
1	2	3	4	5
2,0	22,21	22,39	22,06	22,06
2,5	22,22	22,45	22,19	22,25
3,0	22,31	22,56	22,44	22,36
3,5	32,59	<b>32,64</b>	<b>32,63</b>	32,41
4,0	22,49	22,51	22,41	22,31
4,5	22,35	22,46	22,36	22,21
КО	21,48			

Таблица 4.11 – Показатели качества водоупорности наномодифицированного ТМС суровье «Полульняная парусина» (хл.41%+59% лен, арт.11293)

W <sub>p</sub> , кВт	B <sub>y</sub> , (кПа)			
	P <sub>к</sub> = 18 Па	P <sub>к</sub> = 20 Па	P <sub>к</sub> = 21 Па	P <sub>к</sub> = 22 Па
2,0	22,04	22,11	22,11	1,96
2,5	22,09	22,28	22,19	2,15
3,0	2,11	2,46	22,44	2,21
3,5	32,16	<b>33,04</b>	<b>33,04</b>	32,36
4,0	22,08	22,41	22,21	22,01
4,5	22,07	22,16	22,16	21,91
КО	21,14			

Таблица 4.12 – Показатели качества водоупорности наномодифицированного ТМС «Полульняная парусина» (хл.41%+59% лен, арт.11293) после расшлихтовки

W <sub>p</sub> , кВт	B <sub>y</sub> , (кПа)			
	P <sub>к</sub> = 18 Па	P <sub>к</sub> = 20 Па	P <sub>к</sub> = 21 Па	P <sub>к</sub> = 22 Па
2,0	22,63	22,19	22,11	22,01
2,5	23,75	22,25	22,29	22,05
3,0	22,81	22,36	22,34	22,16
3,5	32,88	<b>32,56</b>	<b>32,56</b>	32,96
4,0	22,89	23,00	22,53	22,91
4,5	22,77	22,91	22,06	22,81
КО	21,02			

Как видно из таблиц 4.11, 4.12, где представлены результаты экспериментальных исследований водоупорности на ТМС «Полульняная парусина», п/п  $450 \pm 40$  г/ м<sup>2</sup>, показатели B<sub>y</sub> в суровых и расшлихтованных образцах, наномодифицированных КРНС, составили 33,04 кПа и 32,56 кПа и

соответственно, а в контрольных образцах 21,14 кПа и 21,02 кПа, что соответствуют требованиям ГОСТ 15530-93 не менее 10,00 кПа [415]. После наномодификации КРНС водостойкость опытных образцов увеличивается на 56,2 % для суровой ткани и на 54,9% для расшлихтованной ткани по сравнению с контрольными образцами.

Проведенные экспериментальные исследования позволили установить, что за счет удаления органических соединений с поверхности полульняного материала и придания КРНС высоких адгезионных свойств происходит улучшение показателя качества ТМС (повышение водоупорности).

**Гигроскопичность (Н).** Согласно ГОСТ 3816-81 [360] гигроскопичность наномодифицированных опытных образцов тканей спецодежды, содержащих натуральные волокна, определяли на контрольных и наномодифицированных КРНС образцах ТМС.

На основании исследований выявлено, что после наномодификации экспериментальных образцов КРНС увеличивается гигроскопичность всех материалов, используемых в качестве объекта исследования. Результаты исследования экспериментальных образцов волокнистых материалов, наномодифицированных КРНС, представлены в табл. 4.13–4.16.

Таблица 4.13 – Показатели качества гигроскопичности наномодифицированного ТМС «Сукно шинельное» 2С-400

W <sub>p</sub> , кВт	Н, (%)			
	P <sub>к</sub> = 16 Па	P <sub>к</sub> = 20 Па	P <sub>к</sub> = 24 Па	P <sub>к</sub> = 28 Па
2,0	7,30	7,55	7,44	7,41
2,5	7,48	7,65	7,50	7,54
3,0	7,52	7,72	7,60	7,64
3,5	7,60	7,85	7,75	7,71
4,0	7,76	<b>8,40</b>	<b>8,40</b>	7,83
4,5	7,55	7,65	7,78	7,71
КО	6,9			

Таблица 4.14 – Показатели качества гигроскопичности наномодифицированного ТМС «Сукно шинельное» 2С-4ОП

W <sub>p</sub> , кВт	H, (%)			
	P <sub>к</sub> = 23 Па	P <sub>к</sub> = 25 Па	P <sub>к</sub> = 27 Па	P <sub>к</sub> = 29 Па
2,0	7,51	7,64	7,53	7,41
2,5	7,87	7,74	7,71	7,62
3,0	7,91	7,91	7,81	7,74
3,5	7,95	<b>8,20</b>	<b>8,20</b>	7,84
4,0	7,84	7,94	7,82	7,74
4,5	7,74	7,84	7,71	7,62
КО	6,8			

По полученным результатам и анализу таблиц 4.13 и 4.14, гигроскопичность контрольных ТМС «Сукно шинельное» 2С-4ОО и 2С-4ОП равна соответственно 6,9 % и 6,8 %, удовлетворяет требованиям ГОСТ 15530-93 (не менее чем 6,0 %) [415]. После наномодификации КРНС гигроскопичность опытных образцов увеличивается на 21,7 % для тканей с отделкой 2С-4ОО и на 20,5 % для тканей с отделкой 2С-4ОП, что составляют соответственно 8,4 % и 8,2 %.

Таблица 4.15 – Показатели качества гигроскопичности наномодифицированного ТМС суровье «Полульняная парусина» (арт.11292)

W <sub>p</sub> , кВт	H, (%)			
	P <sub>к</sub> = 18 Па	P <sub>к</sub> = 20 Па	P <sub>к</sub> = 21 Па	P <sub>к</sub> = 22 Па
2,0	7,11	7,14	7,04	7,01
2,5	7,42	7,54	7,21	7,17
3,0	7,71	8,01	7,41	7,24
3,5	8,01	<b>8,10</b>	<b>8,12</b>	7,94
4,0	7,32	7,44	7,34	7,24
4,5	7,29	7,04	7,02	7,01
КО	6,8			



Таблица 4.16 – Показатели качества гигроскопичности наномодифицированного ТМС «Полульняная парусина» (арт.11292) после расшлихтовки

W <sub>p</sub> , кВт	H, (%)			
	P <sub>к</sub> = 18 Па	P <sub>к</sub> = 20 Па	P <sub>к</sub> = 21 Па	P <sub>к</sub> = 22 Па
2,0	7,94	7,71	7,76	7,87
2,5	8,07	8,27	7,81	7,95
3,0	8,31	8,51	8,26	8,21
3,5	8,41	<b>8,60</b>	<b>8,60</b>	8,46
4,0	7,86	8,51	7,91	7,61
4,5	7,76	7,96	7,81	7,56
КО	7,8			

На рисунках 4.15 и 4.16 представлены результаты исследования гигроскопичности ТМС «Полульняная парусина» (арт. 11292). Установлено, что в суровых и расшлихтованных образцах она увеличивается после наномодифицирования КРНС на 8,1% и 8,6% и соответствует требованию ГОСТ 15530-93 (не менее 6,0%). Гигроскопичность наномодифицированных образцов ТМС увеличивается на 19,1 % в суровой ткани и на 10,2% в расшлихтованной ТМС по сравнению с контрольными образцами.

Анализируя результаты экспериментальных исследований, приведенные в таблицах 4.17 и 4.18, определили гигроскопичность опытных образцов ТМС «Полульняная парусина» (41% хл.,59% лен) с п/п 450 ± 40 г/м<sup>2</sup>. Определена гигроскопичность для суровых и расшлихтованных ТМС, соответственно 8,0% и 8,2%, что также превышает требованиям ГОСТ 15530-93 не менее 6%. Гигроскопичность суровых ТМС после наномодификации КРНС, соответственно увеличивается на 19,4 % и на 20,5% в расшлихтованной ТМС, по сравнению с контрольным образцом.

Таблица 4.17 – Показатели качества гигроскопичности наномодифицированного ТМС суровье «Полульняная парусина» (арт.11293)

W <sub>p</sub> , кВт	H, (%)			
	P <sub>к</sub> = 18 Па	P <sub>к</sub> = 20 Па	P <sub>к</sub> = 21 Па	P <sub>к</sub> = 22 Па
2,0	7,44	7,54	7,64	7,56
2,5	7,62	7,81	7,85	7,67
3,0	7,71	7,91	7,91	7,74
3,5	7,81	<b>8,00</b>	<b>8,00</b>	7,91
4,0	7,64	7,86	7,91	7,84
4,5	7,54	7,73	7,86	7,74
КО	6,7			

Таблица 4.18 – Показатели качества гигроскопичности наномодифицированного ТМС «Полульняная парусина» (арт.11293) после расшлихтовки

W <sub>p</sub> , кВт	H, (%)			
	P <sub>к</sub> = 18 Па	P <sub>к</sub> = 20 Па	P <sub>к</sub> = 21 Па	P <sub>к</sub> = 22 Па
2,0	7,71	7,71	7,64	7,51
2,5	7,72	7,96	7,81	7,67
3,0	7,61	8,01	7,91	7,76
3,5	8,04	<b>8,20</b>	<b>8,20</b>	7,77
4,0	7,94	7,95	7,93	7,64
4,5	7,86	7,91	7,88	7,57
КО	6,8			

Достаточная гигроскопичность исследованных наномодифицированных волокнистых материалов объясняется наличием в составе натуральных волокон. Известно, что натуральные волокна целлюлозосодержащих волокон и шерсти являются наиболее

гигроскопичными. Повышенная гигроскопичность исследуемых экспериментальных образцов ТМС может быть объяснена тем, что после наноструктурирования натуральных волокон КРНС диффундирует в толщу волокна по всему объему. Это объясняется тем, что при воздействии потока ННТП пониженного давления происходит объемная обработка ТМС [417].

#### **4.2.3 Управление показателем стойкости наномодифицированных текстильных материалов для спецодежды**

**Огнестойкость.** Защитные свойства ТМС предназначены для защиты от искр, брызг и теплового излучения расплавленного металла и соответствуют значениям, указанным в таблице 4.19, 4.20. ТМС не должны допускать прилипания искр и брызг расплавленного металла к их поверхности в течение 30 с.

В таблицах 4.19, 4.20 представлены результаты исследований разрывной нагрузки после воздействия искр и брызг расплавленного металла на экспериментальных наноструктурированных и наномодифицированных образцах ТМС после воздействия в течение 600с. Показатели остаточной  $P_n$  огнезащищенных ТМС «Сукно шинельное 2С-4ОП» и «Полульняная парусина», позволили определить, что модификация ТМС незначительно от 5 до 10% снижает разрывную нагрузку экспериментальных образцов.

Анализ результатов ТМС, представленных на рисунке 4.7, показывает, что наноструктурированные и наномодифицированные экспериментальные образцы «Полульняная парусина» (50% хл. +50% лён, поверхностная плотность  $550 \pm 40$  г/м<sup>2</sup>) и (41% лён, поверхностная плотность  $450 \pm 40$  г/м<sup>2</sup>) пропитаны СКППВО, соответственно  $P_n$  составила 51,93% и 60,65% по основе ткани, а также 49,23% и 55,15% по утку в сравнении с контрольными образцами.

Таблица 4.19 – Разрывная нагрузка после воздействия искр и брызг расплавленного металла наноструктурированных и наномодифицированных образцов ТМС для спецодежды «Сукно шинельное»

Виды экспериментальных образцов	Разрывная нагрузка после воздействия искр и брызг расплавленного металла, Н					Среднее значение, циклы
	ТМС 1	ТМС 2	ТМС 3	ТМС 4	ТМС 5	
Сукно шинельное 2С-4ОП, шерсть 87%+полиэфир 13%, пов. плотн.760 г/м <sup>2</sup>						
Контрольный основа	460	475	485	490	500	482
Контрольный уток	340	365	380	370	355	362
Наноструктурированный ННТП основа	1220	1250	1300	1320	1210	1260
Наноструктурированный ННТП уток	740	790	800	760	770	772
Наномодифицированный ННТП+КРНС, основа	1360	1380	1375	1345	1350	1362
Наномодифицированный ННТП+КРНС, уток	810	840	835	850	855	838

Таблица 4.20 – Разрывная нагрузка после воздействия искр и брызг расплавленного металла наноструктурированных и наномодифицированных образцов ТМС для спецодежды «Полульняная парусина»

Виды экспериментальных образцов	Разрывная нагрузка после воздействия искр и брызг расплавленного металла, Н					Среднее значение, циклы
	ТМС 1	ТМС 2	ТМС 3	ТМС 4	ТМС 5	
1	2	3	4	5	6	7
Хлопок 50%+лен 50%, пов. плотн.550±40 г/м <sup>2</sup>						
Контрольный основа	760	770	780	795	775	776
Контрольный уток	530	550	560	535	540	543
Наноструктурированный ННТП основа	1160	1170	1190	1195	1180	1179
Наноструктурированный ННТП уток	780	790	710	715	795	798
Наномодифицированный ННТП+КРНС, основа	1220	1230	1250	1270	1260	1246

Продолжение таблицы 4.20

1	2	3	4	5	6	7
Наномодифицированный ННТП+КРНС, уток	830	850	860	845	865	850
Хлопок 41%+лен 59%, пов. плотн.450±40 г/м <sup>2</sup>						
Контрольный основа	710	735	725	705	740	723
Контрольный уток	520	530	535	525	510	524
Наноструктурированный ННТП основа	1100	1150	1050	1125	1120	1109
Наноструктурированный ННТП уток	770	800	790	785	765	782
Наномодифицированный ННТП+КРНС, основа	1120	1145	1135	1150	1100	1130
Наномодифицированный ННТП+КРНС, уток	800	820	805	815	825	813

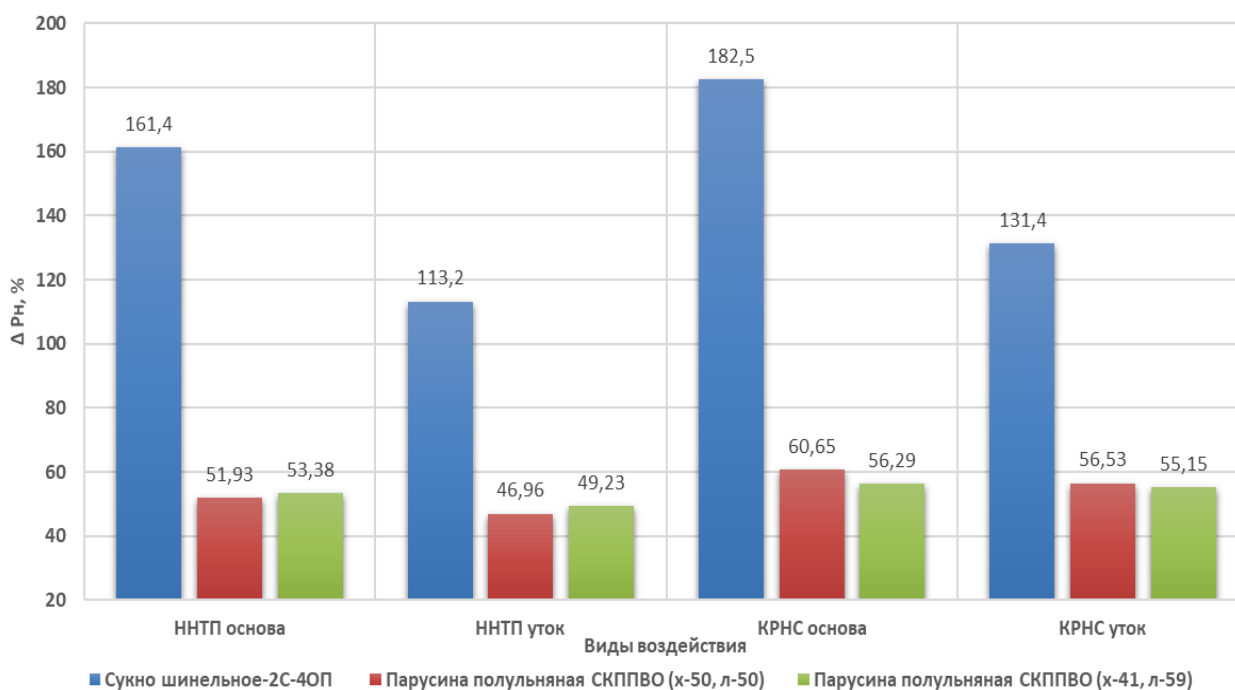


Рис. 4.7– Гистограмма разрывной нагрузки ТМС для спецодежды относительно контрольных образцов и видов воздействия

Как видно из рисунка 4.7, максимальные экспериментальные значения остаточной  $P_n$  наблюдались в наноструктурированных и наномодифицированных образцах «Сукно шинельное», соответственно

161,0% и 182,5% по основе и 113,2% и 131,4% по утку, по сравнению с контрольными образцами.

Полученные значения разрывной нагрузки экспериментальных наноструктурированных и наномодифицированных образцов с огнеупорной пропиткой после воздействия искр и брызг расплавленного металла показали, что она зависит от типа и состава используемых волокон и их структуры. Из полученных данных можно сделать вывод, об эффективности использования КРНС в качестве дополнительной пропитки к антипирену. Повышение огнестойкости образцов после наномодификации КРНС обусловлено наличием в растворе частиц металла.

#### **4.2.4 Экспериментальные исследования влияния наночастиц серебра на биостойкость натуральных волокнистых материалов**

Антимикробные свойства спецодежды ТМС проверены на устойчивость к микробиологическому разрушению в соответствии с ГОСТ 20743-2012 [368]. Для оценки стойкости к биоразрушению наномодифицированных ТМС «Полульняная парусина», использовали стандартный метод (метод диффузии бумажных дисков) для определения чувствительности микроорганизмов к действию антибиотиков и консервантов на твердых питательных средах. Использовали культуры *Bacillus subtilis* (Бацилла субтилис) и *Escherichia coli* O55. Результаты исследования представлены на рисунках 4.8, 4.9.

Исследования, проведенные на модельных тест-культурах, позволяют утверждать, что наномодифицированный ТМС «Полульняная парусина» обладает биологической устойчивостью по отношению к патогенной микрофлоре. В результате исследований установлено, что КРНС влияет на биостойкость экспериментальных образцов натуральных ТМС для спецодежды. Сравнивая устойчивость экспериментальных образцов ТМС после наномодифицирования КРНС к действию бактерицидных сред,

отмечено, что наночастицы серебра оказывают эффективное воздействие на устойчивость натуральных волокнистых материалов.

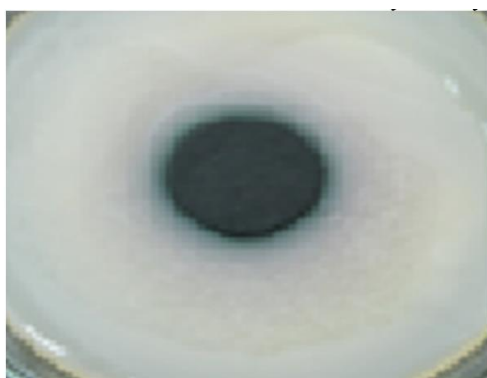


Контрольный образец:  
отсутствие зоны задержки роста



Наномодифицированный образец:  
зона бактериостатического эффекта  
R=24мм

Рис. 4.8 – Биостойкость к микроорганизмам экспериментальных образцов ткани «Полульняная парусина» (50% хлопок и 50% лен) с использованием тест - культуры *Bacillus subtilis*



Контрольный образец:  
отсутствие зоны задержки роста



Наномодифицированный образец:  
зона бактериостатического эффекта

Рис. 4.9 – Биостойкость к микроорганизмам экспериментальных образцов ткани «Полульняная парусина» (50% хлопок и 50% лен) с использованием тест - культуры *Escherichia coli* O55

На контрольных образцах «Полульняная парусина» (рис. 4.8 и 4.9) отсутствуют зоны ингибирования, что свидетельствует об активности микроорганизмов на поверхности ТМС. В наномодифицированных образцах ТМС четко прослеживались зоны ингибирования роста микроорганизмов. На основании ранее полученных экспериментальных данных [426], в качестве оптимальной выбрана концентрация 0,3% наночастиц серебра для биоцидной обработки экспериментальных образцов наномодифицированных ТМС.

Биостойкость ТМС «Полульняная парусина» оценивалась по остаточной  $P_n$  после воздействия микроорганизмов. Результаты изменения  $P_n$  в наномодифицированных ТМС представлены в таблице 4.21.

Таблица 4.21 – Изменение коэффициента биостойкости наноструктурированных и наномодифицированных образцов ТМС для спецодежды

Виды ТМС	Вид микрофлоры	Коэффициент биостойкости по разрывной нагрузке			Средняя скорость снижения разрывной нагрузки в сутки, %
		Время воздействия микрофлоры			
		5 сут.	10 сут.	15 сут.	
Контрольный	<i>Bacillus subtilis</i>	75,5	73,5	50,6	2,48
	<i>Escherichia coli O55</i>	78,1	71,6	52,7	2,54
Наноструктурированный ННТП	<i>Bacillus subtilis</i>	90,7	87,8	81,6	0,91
	<i>Escherichia coli O55</i>	94,6	91,6	84,2	1,04
Наномодифицированный ННТП+КРНС	<i>Bacillus subtilis</i>	96,7	94,1	91,6	0,51
	<i>Escherichia coli O55</i>	96,4	92,6	90,2	0,62

Как видно из полученных данных, коэффициенты биостойкости для всех исследуемых ТМС снижаются с увеличением времени воздействия микроорганизмов, причем следует отметить, что действие бактерий *Escherichia coli O55* сильнее, чем действие естественной микрофлоры и бактерий *Bacillus subtilis*. Снижение напряжения разрушения этих образцов под действием микрофлоры *Bacillus subtilis* составило в среднем 2,5% в сутки для контрольных образцов, а в наноструктурированных ННТП образцах – 0,91% и в наномодифицированных ННТП+КРНС – 0,51% в сутки. Средняя скорость снижения разрушающего напряжения под действием бактерий *Escherichia coli O55* в контрольных образцах – 2,54% в сутки, соответственно в наноструктурированных ТМС скорость ниже в 2,7 раз и наномодифицированных образцах в 4,0 раза.



Таким образом, установлено, что на микробиологическую стойкость ТМС «Полульняная парусина» влияет метод отделки материалов. Максимальная скорость снижения разрушающего напряжения в ТМС для спецодежды наблюдается в наномодифицированных образцах, где имеется КРНС и проявляется высокая антимикробная активность. Однако в контрольных образцах, где основным методом нанесения наночастиц серебра на ТМС «Полульняная парусина» является метод адсорбции, этот метод не позволяет наночастицам прочно закрепиться на поверхности материала и не позволяет им равномерно диспергироваться в структуре материала, что уменьшает скорость снижения разрушающего напряжения материалов [426].

Экспериментальные партии ТМС полученные по технологическим процессам наномодификации с КРНС и закрепления потоком ННТП пониженного давления, представленные в таблице 4.21, должны иметь более высокие показатели надежности, эксплуатационные показатели и показатели устойчивости по сравнению с контрольными образцами ТМС, выработанными по типовым технологиям промышленных партнеров ООО «Владимирский текстиль».

Сравнительный анализ результатов исследования получения наномодифицированных ТМС «Полульняная парусина» и «Сукно шинельное» представлены в таблицах 4.22 и 4.23.

Как показывает сравнительный анализ результатов исследований контрольных, наноструктурированных и наномодифицированных образцов ТМС «Полульняная парусина» и «Сукно шинельное», представленные в таблицах 4.22 и 4.23, экспериментальные результаты выше для наномодифицированных образцов за счет использования КРНС и закрепления потоком ННТП пониженного давления.

Таблица 4.22 – Итоговые результаты исследований образцов ТМС «Полульняная парусина»

Наименование параметра, требования ТЗ	Ед. изм.	Контрольные образцы суровой ткани		Наноструктурированные образцы после воздействия ННТП		Наномодифицированные образцы после воздействия КРНС	
		Хлопок 50%+лен 50% Пов. плотн. 550±40 г/м <sup>2</sup>	Хлопок 41%+лен 59% Пов. плотн. 450±40 г/м <sup>2</sup>	Хлопок 50%+лен 50% Пов. плотн. 550±40 г/м <sup>2</sup>	Хлопок 41%+лен 59% Пов. плотн. 450±40 г/м <sup>2</sup>	Хлопок 50%+лен 50% Пов. плотн. 550±40 г/м <sup>2</sup>	Хлопок 41%+лен 59% Пов. плотн. 450±40 г/м <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8
Разрывная нагрузка: - по основе, не менее 600Н - по утку, не менее 400Н	Н	1100	800	1320	1100	1359	1201
	Н	978	760	1100	980	1196	1033
Относительное разрывное удлинение, не менее 11-12% -по основе - по утку	%	27,0	19,8	34,0	29,0	36,7	31,8
		19,7	14,5	25,0	17,0	26,4	17,9
Стойкость к истиранию, не менее 600 циклов	баллы	750	700	2800	3000	3640	4020
Жесткость при изгибе, не менее 0,09 Н	баллы	0,58	0,52	0,42	0,31	0,46	0,35
Водоупорность не менее 1,62кПа	Н/м	21,1	20,5	34,9	30,8	40,9	36,6
Гигроскопичность, не менее 5,8%	Н/м	5,9	5,7	6,3	6,2	7,4	7,3

Продолжение таблицы 4.22

1	2	3	4	5	6	7	8
Стойкость к кислоте – не менее 1 часа, относительно Рн - по основе - по утку	ч	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
	Н	1080 956	780 738	1375 1278	1085 961	1501 1344	1191 1016
Стойкость к щелочи – не менее 6 часов, относительно Рн - по основе - по утку	ч	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
	Н	1082 961	784 745	1376 1285	1086 982	1498 1347	1183 1033
Биостойкость (среднее значение)	%	76,8	-	92,6	-	96,6	-

Таблица 4.23 – Итоговые результаты исследований образцов ТМС «Сукно шинельное 2С-4ВО» и «Сукно шинельное 2С-4ОП»

Наименование параметра, требования ТЗ	Ед. изм.	Контрольные образцы суровой ткани		Наноструктурированные образцы после воздействия ННТП		Наномодифицированные образцы после воздействия КРНС	
		2С-4ВО	2С-4ОП	2С-4ВО	2С-4ОП	2С-4ВО	2С-4ОП
1	2	3	4	5	6	7	8
Разрывная нагрузка: - по основе, не менее 600Н - по утку, не менее 400Н	Н	590,0	625,0	1298	1418,0	1370,6	1505,9
		480,0	400,0	780,0	890,0	804,9	922,4
Относительное разрывное							

Продолжение таблицы 4.23

1	2	3	4	5	6	7	8
удлинение, не менее 11-12%							
- по основе	%	34,5	28,0	55,0	48,0	59,2	52,3
- по утку		26,5	24,0	39,0	34,0	40,7	35,4
Стойкость к истиранию, не менее 600 циклов	баллы	25000	27000	29000	31000	32596	35000
Жесткость при изгибе, не менее 0,09 Н	баллы	0,66	0,68	0,55	0,56	0,60	0,62
Водоупорность не менее 1,62кПа	Н/м	21,4	21,3	30,1	29,7	34,9	33,2
Гигроскопичность, не менее 5,8%	Н/м	5,54	5,66	6,08	6,04	7,17	6,94
Стойкость к кислоте – не менее 1 часа относительно Рн	ч	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
- по основе	Н	563	672	1290	1410	1393	1473
- по утку		470	490	777	786	811,1	822,1

На основании проведенных исследований установлено, что методы наноструктурирования и наномодифицирования образцов с использованием КРНС являются перспективным способом получения экспериментальных образцов ТМС, приводящим не только к изменению физико-механических и гигиенических свойств, а также к повышению огнестойкости и биостойкости к микроорганизмам за счет управления микроструктурой поверхностного слоя природных полимеров.

Таким образом, результаты экспериментальных исследований по получению наномодифицированных ТМС «Полульняная парусина» и «Сукно шинельное» превышают требованиям ГОСТов.

### **4.3 Экспериментальные исследования управления показателями качества наномодифицированных натуральных кожевенных материалов для спецодежды**

В качестве основы предлагаемого метода наномодифицирования кожевенных материалов взяли традиционную технологию производства кожи, реализуемую в компаниях-индустриальных партнеров ООО «Тамир» и ООО «Рыбинский кожевенный завод», и опробовали операцию наномодификации с помощью КРНС. Наномодифицирование экспериментальных образцов заключалась в нанесении КРНС на предварительно наноструктурированную поверхность дубленого полуфабриката спилка при  $[Ag]=0,1 \%$ ,  $t=120$  мин,  $T=22-25^{\circ}C$ .

Для определения качества наномодифицированных КМС для спецодежды необходимо оценить их показатели. Среди показателей качества КМС особенно важными являются показатели надежности, которые включают физико-механические свойства; эксплуатационные показатели (гигиенические свойства) и показатели стойкости (защитные и бактерицидные свойства). Благодаря хорошей гигроскопичности КМС предотвращается развитие бактериальных поражений кожевенного материала [428, 429].

#### **4.3.1 Экспериментальные исследования физико-механических свойств для управления показателями надежности наномодифицированных кожевенных материалов для спецодежды**

*Прочность при растяжении.* Определение предела прочности при растяжении (МПа) наномодифицированных экспериментальных образцов КМС проводилось в соответствии с ГОСТ 938-11.69 [416]. Результаты исследования наномодифицированных экспериментальных образцов спилка в сравнении с контрольными и наноструктурированными ННТП образцами представлены на рисунке 4.10.

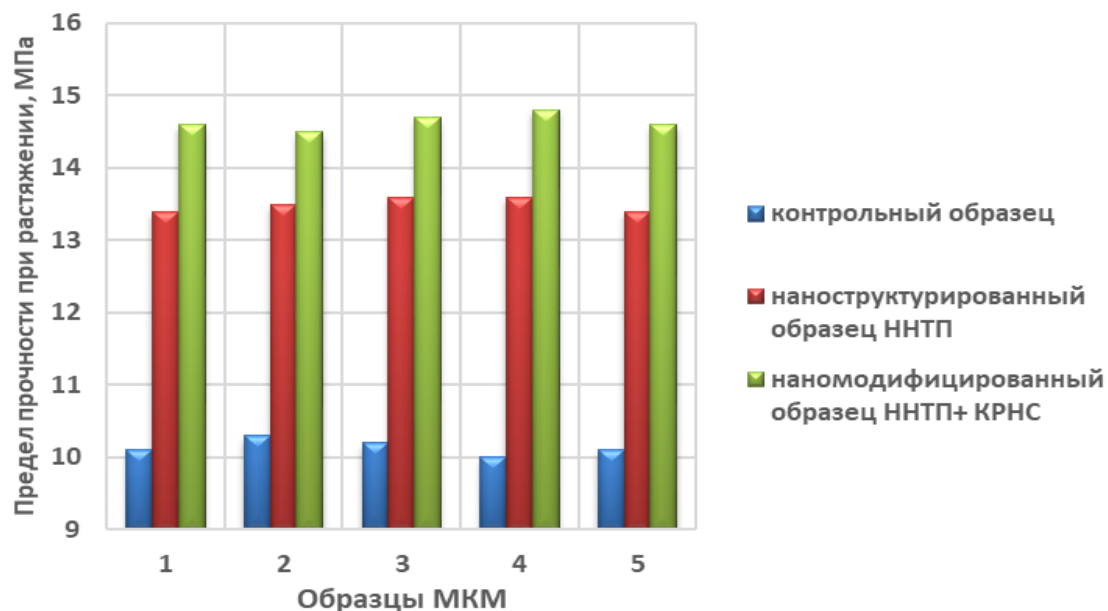


Рис. 4.10 – Гистограмма изменения предела прочности при напряжении 10 МПа наноструктурированных и наномодифицированных образцов КМС из спилка. Режим фиксации КРНС с использованием ННТП:  $W_p=1,55\text{кВт}$ ;  $\tau=5\text{ мин}$ ;  $G_{\text{Ag/пропан-бутан}}=0,04\text{г/с}$ ;  $P_k=26,6\text{ Па}$

Результаты экспериментальных исследований КМС из спилка показали, что предел прочности при растяжении наноструктурированных образцов КРНС повысился до 13,5 МПа, что составляет 41,8% относительно контрольных образцов, а в наномодифицированных образцах до 14,6 МПа, где увеличение составляет до 8,5% относительно наноструктурированных образцов [483]. Увеличение прочности при на растяжение наномодифицированных образцов происходит за счет образования дополнительных поперечных сшивок на основе КРНС и структуризации полимера с образованием зон уплотнения вокруг добавленных наночастиц серебра и их агломератов (рис.4.10).

*Удлинение при напряжении (10 МПа)* КМС производилось согласно ГОСТ 938.11- 69 [416] на контрольных и наномодифицированных образцах с КРНС до появления трещин на лицевой поверхности кожи. На рисунке 4.11 показаны результаты исследования влияния КРНС на удлинение кожи для спецодежды из спилка при напряжении 10 МПа.

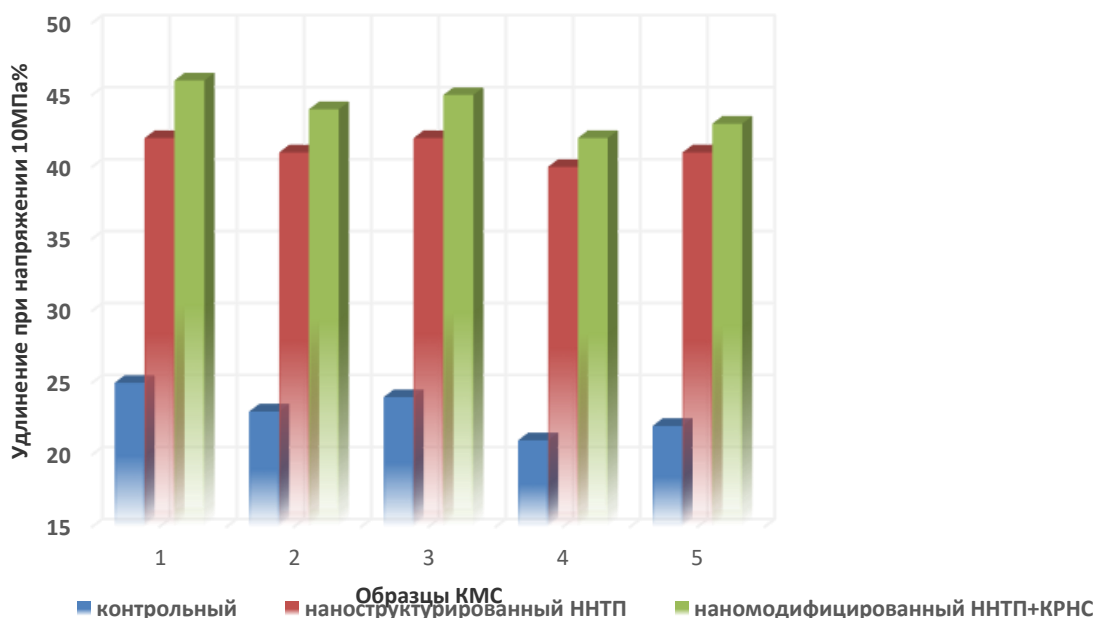


Рис. 4.11 – Гистограмма изменения удлинения при напряжении 10 МПа наноструктурированных и наномодифицированных образцов КМС из спилка. Режим фиксации КРНС с использованием ННТП:  $W_p=1,55\text{кВт}$ ;  $\tau=5$  мин;  $G_{\text{Ag/пропан-бутан}}=0,04\text{г/с}$ ;  $P_k=26,6$  Па

Как видно из рисунка 4.11, удлинение при напряжении 10 МПа наномодифицированной КМС из спилка в одном из режимов фиксации КРНС потоком ННТП, при  $W_p=1,55\text{кВт}$ ;  $\tau=5$  мин;  $G_{\text{Ag/пропан-бутан}}=0,04\text{г/с}$ ,  $P_k=26,6$  Па увеличивается до 46,4% относительно контрольных образцов и на 3,5% выше относительно наноструктурированных образцов КМС, согласно ГОСТ не менее 30 % [483].

Таким образом, для всех видов спецодежды, изготовленных из наномодифицированных КМС, полученное удлинение при напряжении 10 МПа гарантирует полное формование спецодежды; верхний предел полного (суммарного) удлинения при напряжении 10 МПа зависит от типа экспериментального образца спилка: наномодифицированная КМС составляет 42,5%, относительно контрольных образцов. Установлено, что КРНС способствует повышению удлинения КМС на 8,5% относительно наноструктурированных образцов за счет того, что наночастицы серебра проникают внутрь наноструктурированного кожевенного материала, где происходит изменение ориентации структурных элементов.

Стойкость к истиранию спилка с содержанием КРНС определялась на контрольном и наномодифицированном образце. Результаты исследований изменения стойкости к истиранию наноструктурированных и наномодифицированных образцов КМС из спилка, представлены в таблице 4.24.

Таблица 4.24 – Стойкость к истиранию наноструктурированных и наномодифицированных образцов КМС из спилка

Виды экспериментальных образцов	Стойкость к истиранию, циклы					Среднее значение, циклы
	КМС 1	КМС 2	КМС 3	КМС 4	КМС 5	
Контрольный	24050	24100	24050	24050	24250	24100
Наноструктурированный ННТП	27550	27700	27550	27650	28050	27700
Наномодифицированный ННТП+КРНС	27940	28100	27940	28000	28250	28054

Как видно из таблицы 4.24, средний показатель стойкости к истиранию экспериментальных образцов одежного кожевенного материала из спилка, наномодифицированных КРНС в определенном режиме наноструктурирования  $W_p=1,55\text{кВт}$ ,  $\tau=5\text{мин}$ ,  $G_{\text{Ag/пропан-бутан}}=0,04\text{г/с}$ ,  $P_k=26,6\text{Па}$  составляет 28054 циклов, что соответствует требованиям ГОСТ [369], где указана стойкость к истиранию не менее 20000 циклов. При этом стойкость к истиранию контрольного образца спилка, наномодифицированного КРНС составляет 24100 циклов, что на 16,4% ниже, чем у экспериментального образца.

Повышенная износостойкость КМС обусловлена диффузией наночастиц серебра вглубь дубленого материала и их ориентацией на его структурные элементы. Рабочая одежда из наномодифицированных КМС не только регулирует физико-механические свойства и защищает от биологических повреждений, но и является удобной, прочной и эластичной, предотвращая тем самым перегрев и переохлаждение. Поэтому она должна соответствовать защитным и гигиеническим свойствам для их эксплуатации.



### 4.3.2 Экспериментальные исследования гигиенических свойств для управления эксплуатационными показателями наномодифицированных кожевенных материалов для спецодежды

Проведено исследование влияния обработки КРНС и ННТП на гигиенические свойства экспериментальных образцов наномодифицированных КМС, состоящих из спилка. В качестве показателей, характеризующих гигиенические свойства КМС, исследованы массовая доля влаги, краевой угол смачивания, гигроскопичность и влагоотдача.

*Массовая доля влаги.* Массовую долю влаги в опытных образцах дубленой кожи из спилка определяли для контрольных и наномодифицированных образцов, содержащих КРНС, в соответствии с ГОСТ 938.1-67 [372]. Режим фиксации КРНС с использованием ННТП:  $W_p=1,55\text{кВт}$ ;  $\tau=5\text{мин}$ ;  $G_{\text{Ar/пропан-бутан}}=0,04\text{г/с}$ ,  $P_k=26,6\text{Па}$ . Сравнительные результаты исследований плазменного наноструктурирования и наномодифицирования КРНС по массовой доле влаги экспериментальных образцов представлены в таблице 4.25.

Таблица 4.25 – Изменение массовой доли влаги наноструктурированных и наномодифицированных образцов КМС из спилка

Виды образцов	Массовая доля влаги, %					Среднее значение, %
	КМС 1	КМС 2	КМС 3	КМС 4	КМС 5	
Контрольный	14	14	12	13	12	13,0
Наноструктурированный ННТП	13	14	13	12	13	13,0
Наномодифицированный ННТП+КРНС	12	12	12	12	12	12,0

Массовая доля влаги в спилковом кожевенном материале после наноструктурирования в конкретном стационарном режиме ННТП составляет 13 %, что соответствует требованию ГОСТа по массовой доле

влаги 10-16 %. Как показано в таблице 4.25, содержание влаги в образце кожи спилка КМС, наномодифицированного КРНС составило 12% [483].

Таким образом, установлено, что в результате наномодификации КРНС в виде покрытия на поверхность КМС из спилка, а также вакуумирования и воздействия температуры при закреплении наночастиц серебра, массовая доля влаги в образцах падает на 1,0 % относительно контрольных образцов.

**Краевой угол смачивания** экспериментальных образцов измеряли с помощью прибора Easy Drop (DSA 25B) для контрольных образцов, содержащих КРНС, и наномодифицированных образцов. Влияние параметров фиксации наночастиц серебра потоком ННТП пониженного давления на краевой угол смачивания КМС из спилка представлено на рисунке 4.12.

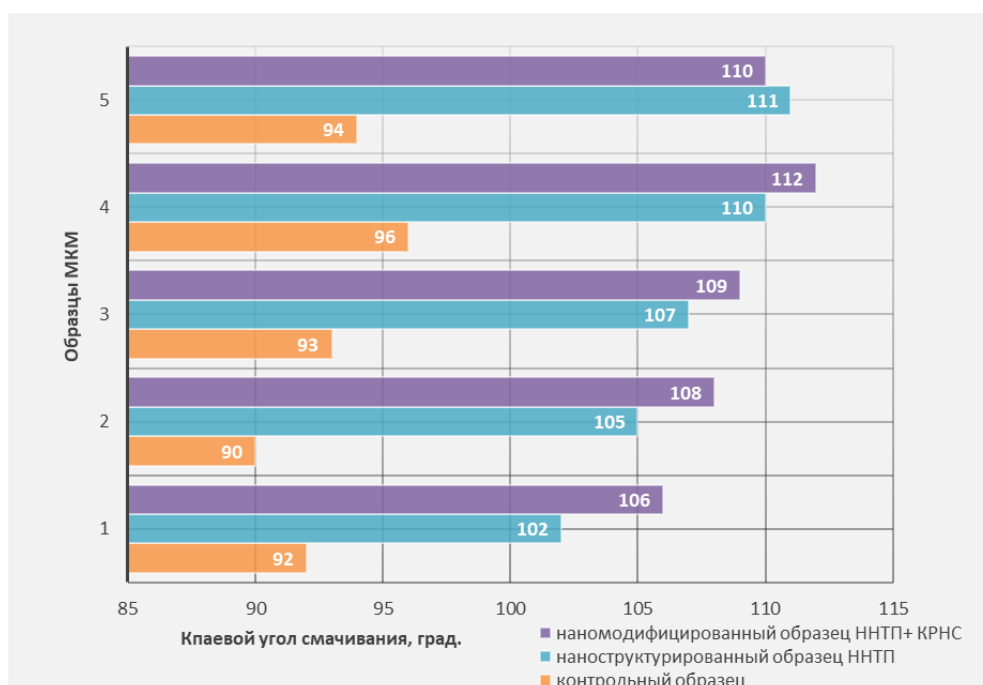


Рис. 4.12 – Гистограмма изменения краевого угла смачивания наноструктурированных и наномодифицированных образцов КМС из спилка. Режим фиксации КРНС:  $W_p=1,55\text{кВт}$ ;  $\tau=5\text{мин}$ ;  $G_{\text{Ag/пропан-бутан}}=0,04\text{г/с}$ ,  $P=26,6\text{Па}$

При фиксации КРНС в режиме  $W_p=1,55\text{кВт}$ ;  $\tau=5\text{мин}$ ;  $G_{\text{Ag/пропан-бутан}}=0,04\text{г/с}$ ,  $P=26,6\text{Па}$  краевой угол смачивания наномодифицированных образцов увеличился в среднем до  $107^\circ$ , а контрольного образца до  $93^\circ$ , то есть наблюдалось увеличение краевого угла смачивания на 15%

относительно контрольных образцов, а относительно наноструктурированных образцов КМС показатель не изменился (рис.4.12).

Таким образом, сравнительный анализ показал, что наномодифицирование кожевенных материалов КРНС не сказывается на величине краевого угла смачивания, относительно наноструктурированных образцов. Следовательно, покрытие КРНС не нарушает структуру капиллярно-пористого КМС, не уменьшает объем пор на поверхности и не снижает влагообменные процессы.

**Гигроскопичность.** Гигроскопичность экспериментальных наномодифицированных образцов КМС проверялась согласно ГОСТ 8971-78 [373]. Результаты исследований гигроскопичности КМС из спилка, представлены в таблице 4.26.

Таблица 4.26 – Изменение гигроскопичности наноструктурированных и наномодифицированных образцов КМС из спилка

Виды экспериментальных образцов	Гигроскопичность, %					Среднее значение, %
	КМС 1	КМС 2	КМС 3	КМС 4	КМС 5	
Контрольный	12,0	11,0	10,0	11,5	12,5	11,9
Наноструктурированный ННТП	18,5	16,0	17,5	18,0	18,0	15,5
Наномодифицированный ННТП+КРНС	19,0	17,0	17,0	17,0	17,0	16,7

По результатам экспериментального исследования влияния параметров ННТП на гигроскопичность наномодифицированных образцов КМС из спилка в стационарном режиме закрепления КРНС: при  $W_p=1,55$  кВт и  $\tau=5$  мин,  $G_{Ag/пропан-бутан}=0,04$ г/с,  $P=26,6$ Па гигроскопичность образцов увеличилась до 15,5 %, что соответствует требованиям ГОСТ 12.4.058-84 (не менее 14-16 %) и выше. В то же время гигроскопичность контрольных образцов оказалось низкой и составляла в среднем 11,9%. Гигроскопичность

наномодифицированных образцов на 44,3 % выше, чем в контрольных и на 7,74 % выше, чем в наноструктурированных КМС (табл. 4.26).

**Влагоотдача.** Влагоотдача образцов КМС проверялась на контрольных и наномодифицированных образцах, содержащих КРНС, в соответствии с ГОСТ 8971-78 [373]. Результаты исследования массовой доли влаги экспериментальных образцов КМС, состоящих из спилка, наномодифицированных КРНС, представлены в табл. 4.27.

Таблица 4.27 – Изменение влагоотдачи наноструктурированных и наномодифицированных образцов КМС из спилка

Виды экспериментальных образцов	Влагоотдача, %					Среднее значение, %
	КМС 1	КМС 2	КМС 3	КМС 4	КМС 5	
Контрольный	12,0	11,0	10,0	11,5	12,5	12,1
Наноструктурированный ННТП	18,5	16,0	17,5	18,0	18,0	15,8
Наномодифицированный ННТП+КРНС	19,0	17,0	17,0	17,0	17,0	15,8

Влагоотдача наномодифицированного образца КМС из спилка в режиме фиксации КРНС при  $W_p=1,55$  кВт и  $\tau=5$  мин,  $G_{Ag/пропан-бутан}=0,04$ г/с,  $P=26,6$ Па составила 15,8%, что соответствует требованию ГОСТа по массовой доле влаги 14-16% [369]. Исходя из анализа результатов, полученных в таблице 4.27, влажность контрольного образца КМС, состоящего из спилка и наномодифицированного КРНС, составляет 12,1%, что на 30,6% ниже влажности образца наномодифицированного КРНС с обработкой ННТП.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования показали, что предварительное наноструктурирование КМС потоком ННТП пониженного давления и закрепление КРНС позволяет наночастицам серебра дифундировать вглубь материала и ориентироваться на его структурных элементах за счет десорбционной способности материала.

### 4.3.3 Экспериментальные исследования устойчивости покрытия наномодифицированного спилка

Исследовательские испытания устойчивости покрытия наномодифицированных КМС спилка проводили для определения способности кожевенного материала постоянно или длительно противостоять воздействию каких либо внешних бактерицидных факторов.

*Устойчивость окраски к сухому и мокрому трению.* Устойчивость красителя к сухому и мокрому трению экспериментальных образцов кожевенного материала спилка проводили на контрольных и наномодифицированных образцах, содержащих КРНС, в соответствии с ГОСТ ISO 20433-2011 [374].

Эффекты влияния КРНС на устойчивость окраски к сухому и мокрому трению наноструктурированных образцов КМС, представлены в таблицах 4.28, 4.29. Режим фиксации КРНС с использованием ННТП:  $W_p=1,55\text{кВт}$ ;  $\tau=5\text{мин}$ ;  $G_{\text{Ar/пропан-бутан}}=0,04\text{г/с}$ ,  $P_k=26,6\text{Па}$ .

Таблица 4.28 – Устойчивость окраски к сухому трению наноструктурированных и наномодифицированных образцов КМС из спилка

Виды образцов	Устойчивость окраски спилка с содержанием КРНС к сухому трению, баллы					Среднее значение, баллы
	КМС 1	КМС 2	КМС 3	КМС 4	КМС 5	
Контрольный	3	2	3	3	3	2,8
Наноструктурированный ННТП	5	5	5	4	5	4,8
Наномодифицированный ННТП+КРНС	5	5	5	5	5	5,0

Таблица 4.29 – Устойчивость окраски к мокрому трению наноструктурированных и наномодифицированных образцов спилка КМС

Виды экспериментальных образцов	Устойчивость окраски спилка с содержанием КРНС, баллы					Среднее значение, баллы
	КМС 1	КМС 2	КМС 3	КМС 4	КМС 5	
Контрольный	2	2	2	2	1	1,9
Наноструктурированный ННТП	4	5	3	4	3	3,8
Наномодифицированный ННТП+КРНС	5	5	4	5	4	4,5

На основании полученных результатов и анализа, приведенного в таблицах 4.28 и 4.29, установлено, что среднее значение устойчивости к мокрому трению наномодифицированных образцов спилка на 0,5 балла ниже, чем устойчивость к сухому трению. При определении устойчивости окраски кож по ГОСТ [374] значение показателя устойчивости окраски кожи при сухом трении составляет не менее 4 баллов, при мокром трении - не менее 3 баллов. Полученные результаты показывают, что наномодификация экспериментальных образцов КРНС и закрепление на поверхности потоком ННТП пониженного давления в оптимальном режиме наноструктурирования способствуют уплотнению структуры КМС. Следовательно, изделия спецодежды, изготовленные из экспериментальных наномодифицированных образцов КМС обладают хорошей устойчивостью окраски к сухому и мокрому трению и не теряют внешний вид в течение длительного времени.

#### **4.3.4 Экспериментальные исследования влияния наночастиц серебра на биостойкость спилка**

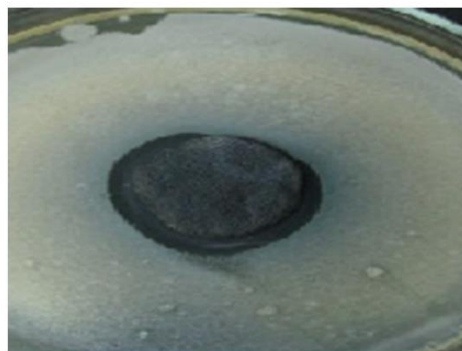
Проведены экспериментальные исследования микробиологической стойкости КМС из спилка до и после модификации КРНС, что позволило предложить новые методы повышения микробиологической стойкости

материалов. Для изучения влияния наночастиц серебра на микробиологическую устойчивость КМС, их обрабатывали различными концентрациями КРНС в диапазоне 0,1-0,3% (температура ванны 22-25°C, время обработки 120 мин).

Устойчивость кожи специального назначения к патогенной микрофлоре оценивали по размеру зоны ингибирования роста микроорганизмов, так называемой зоны ингибирования, в экспериментальных образцах, выращенных на твердой питательной среде. Применяемые тест-культуры: грамположительная спорообразующая бактерия *Bacillus subtilis* и грамотрицательная неспорообразующая бактерия *Escherichia coli* O55. Влияние тест-культур *Bacillus subtilis* и *Escherichia coli* O55 на КМС показано на рисунках 4.13 и 4.14.



Контрольный образец:  
отсутствие зоны ингибиции

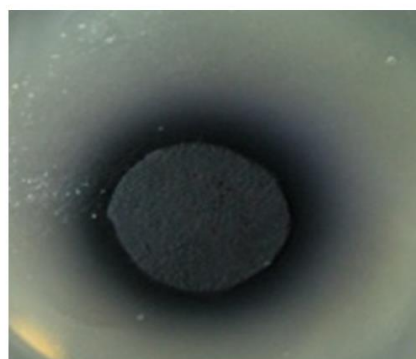


Наномодифицированный образец:  
зона бактериостатического эффекта

Рис. 4.13 – Биостойкость к микроорганизмам экспериментальных образцов КМС из спилка. Тест-культура: *Bacillus subtilis*.



Контрольный образец:  
отсутствие зоны ингибиции



Наномодифицированный образец:  
зона бактериостатического эффекта

Рис. 4.14 – Биостойкость к микроорганизмам экспериментальных образцов КМС из спилка. Тест-культура *Escherichia coli* O55.

Исследования, проведенные на модельных тест-культурах позволяют утверждать, что полученные наномодифицированные в КРНС кожевенные материалы для спецодежды, обладают антибактериальными свойствами по отношению к патогенной микрофлоре. Результаты исследований КМС на экспериментальных образцах спилка показывают, что внедрение в существующую технологию комплексного наноструктурирования ННТП и наномодификации КРНС в спилки, позволяет значительно улучшить качество изделия спецодежды.

В результате исследований установлено, что КРНС влияет на биостойкость экспериментальных образцов натуральных ТМС. Сравнивая устойчивость экспериментальных образцов КМС после наномодифицирования КРНС к действию бактерицидных сред, можно сделать вывод, что наночастицы серебра эффективно влияют на устойчивость натуральных дубленых материалов для спецодежды.

Из анализа экспериментальных данных, представленных на рисунках 4.13 и 4.14, можно сказать, что размер зоны удержания микроорганизмов увеличивается при обработке экспериментальных образцов специальной одежной кожи биоцидами КРНС. Это свидетельствует о том, что даже минимальные концентрации наночастиц серебра достаточны для получения кожевенных материалов стойких к биокоррозии.

Контрольные образцы спилка (рис. 413 и 414) не имеют зон ингибирования, что указывает на активность микроорганизмов на поверхности дубленого материала. Контрольный образец имеет сильный неприятный запах. На экспериментальном образце кожи четко прослеживается зона ингибирования роста микроорганизмов, которая соответствует 0,37 мм для дубленого материала из спилка.

*Стойкость к бактериям (бактерицидные свойства).* Входящие в состав кожевенных материалов низкомолекулярные жирные кислоты, в первую очередь гликофосфолипиды и свободные жирные кислоты, обладают бактериостатическим эффектом, селективным для патогенных микроорганизмов. Эффективным решением данной проблемы является



применение способа снижения бактериальной зараженности КМС с помощью метода наноструктурирования спилка ННТП и наномодифицирования КРНС.

На основании экспериментальных данных установлено, что концентрация 0,5% наночастиц серебра является оптимальной для наномодифицирования КМС. Приготовленный КРНС затем смешивается с раствором плазмомодифицированных красителей. Температура ванны составляла 80°C и время пропитки 90 минут.

Комплексное исследование микробиологического влияния *Bacillus subtilis* и *Escherichia coli* O55 на прочность образцов спилка при растяжении, окрашенных плазмомодифицированными кислотными красителями, проводилось после 7 дней ингибирования и 2-3 дней сушки на воздушной среде (рис. 4.15). Представленные кривые скорости позволяют сравнить активность *Bacillus subtilis* и *Escherichia coli* O55 на окрашенном спилке. Приведенные данные показывают, что *Escherichia coli* O55 в контрольном и наномодифицированном образцах обладает значительно большей разрушительной способностью по сравнению с *Bacillus subtilis*.

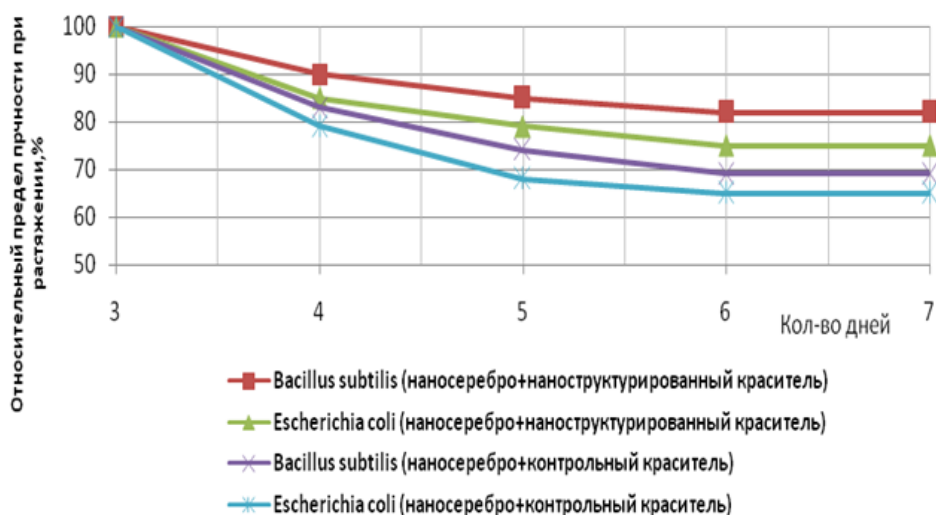


Рис. 4.15 - Относительный предел прочности при растяжении экспериментальных образцов спилка в зависимости от вида бактерий и количества дней их воздействия

Результаты показали, что прочность при растяжении контрольных и опытных образцов окрашенного спилка, подвергнутых воздействию *Escherichia coli* O55, снизилась на 5% и 10% после 4 и 6 дней воздействия, соответственно, а прочность при растяжении опытных образцов, подвергнутых воздействию *Bacillus subtilis*, снизилась на 6% и 13% после 4 и 6 дней воздействия, соответственно, по сравнению с контрольным образцом, что свидетельствует о значительном различии в бактериальной активности.

В результате исследований установлено, что КРНС влияет на биостойкость экспериментальных образцов натуральных КМС для спецодежды. Наночастицы КРНС оказывают эффективное воздействие на стойкость спилка к действию бактерицидных сред в результате сравнения устойчивости экспериментальных образцов КМС после наномодифицирования КРНС.

Таким образом, использование КРНС в сочетании с плазмохимическими красителями может улучшить бактерицидные свойства экспериментальных образцов при использовании их в качестве основного материала для производства изделий специального назначения. Использование модифицированных красителей в потоке ННТП позволяет снизить его расход до 28% без ухудшения физико-механических и эксплуатационных свойств спилка, а также сделать процесс крашения опытных образцов более качественным.

Изменение прочностных свойств наномодифицированных КМС под воздействием микроорганизмов оценивалось по показателю остаточной прочности при растяжении материалов, результаты представлены в таблице 4.30.

Коэффициент биостойкости всех исследованных материалов снижается с увеличением времени воздействия микроорганизмов, при этом следует отметить, что действие бактерий *Escherichia coli* O55 оказалось более сильным по сравнению с действием спонтанной микрофлоры и бактерий *Bacillus subtilis*.

Таблица 4.30 – Изменение коэффициента биостойкости наноструктурированных и наномодифицированных образцов спилка КМС

Виды экспериментальных образцов	Вид микрофлоры	Коэффициент биостойкости по пределу прочности при растяжении 10 МПа			Средняя скорость снижения предела прочности при растяжении 10 МПа в сутки, %
		Время воздействия микрофлоры, сутки			
		5	10	15	
Контрольный	<i>Bacillus subtilis</i>	84,1	70,2	63,7	2,04
	<i>Escherichia coli O55</i>	88,1	79,6	65,9	2,22
Наноструктурированный ННТП	<i>Bacillus subtilis</i>	89,2	87,8	81,2	0,80
	<i>Escherichia coli O55</i>	90,4	90,8	80,9	0,95
Наномодифицированный ННТП+КРНС	<i>Bacillus subtilis</i>	94,6	92,5	90,5	0,41
	<i>Escherichia coli O55</i>	93,9	90,4	88,2	0,57

Как видно из полученных данных (табл. 4.30), средняя скорость снижения разрушающего напряжения этих образцов под действием микрофлоры *Bacillus subtilis* в контрольных образцах составляет 2,04% в сутки, в наноструктурированных ННТП образцах 0,80% и в наномодифицированных ННТП+КРНС образцах 0,41% в сутки. Под действием бактерий *Escherichia coli O55* в контрольных образцах средняя скорость снижения разрушающего напряжения – 2,22% в сутки, соответственно в наноструктурированных КМС скорость ниже в 2,3 раза, а в наномодифицированных образцах в 3,8 раз, относительно контрольных образцов.

Таким образом, установлено, что на микробиологическую стойкость материалов спецодежды из спилка влияет способ его отделки. Минимальная скорость снижения разрушающего напряжения в КМС для спецодежды наблюдается в наномодифицированных образцах, где имеется КРНС и

проявляется высокая антимикробная реакция. В контрольных образцах, где основным методом осаждения наночастиц серебра на КМС является метод сорбции, который не позволил равномерно диспергировать КРНС в их структуре, что привело к снижению прочности на разрыв на 10 МПа.

Опытные КМС из спилка, полученные по технологическому процессу наномодификации с использованием КРНС и фиксации с использованием плазменной установки, приведенные в таблице 4.31, должны иметь более высокие показатели качества - надежности, эксплуатационные показатели и показатели стойкости по сравнению с контрольными образцами кож, изготовленные по технологиям промышленных партнеров ООО «Тамир» и ООО «Рыбинский кожевенный завод».

Таблица 4.31 - Сравнительный анализ результатов исследований контрольных, наноструктурированных и наномодифицированных образцов КМС для спецодежды

Наименование параметра	Ед. изм.	Контрольный образец	Наноструктурированные образцы ННТП	Наномодифицированные образцы КРНС
Предел прочности при растяжении не менее 10 МПа	МПа	10,2	13,6	14,7
Удлинение при напряжении 10 МПа	%	57,3	42,0	46,4
Стойкость к истиранию	циклы	24100	27700	28054
Массовая доля влаги	%	13	13	12
Краевой угол смачивания	град.	93	107	107
Гигроскопичность	%	11,9	15,5	16,7
Влагоотдача	%	12,1	15,8	15,8
Устойчивость окраски к сухому трению	баллы	2,8	4,8	5,0
Устойчивость окраски к мокрому трению	баллы	1,9	3,8	4,5
Биостойкость	%	86,1	89,8	94,3

Как показывает сравнительный анализ результатов экспериментального метода получения наноструктурированных КМС (табл.

4.31), показатели опытных образцов по наноструктурированию и наномодифицированию спилка выше, чем контрольных за счет использования КРНС и фиксации потоком ННТП пониженного давления. Можно констатировать, что изменение физико-механических и гигиенических свойств, а также устойчивости к воздействию микроорганизмов обусловлено управлением микроструктурой поверхности кожевенного материала спилка.

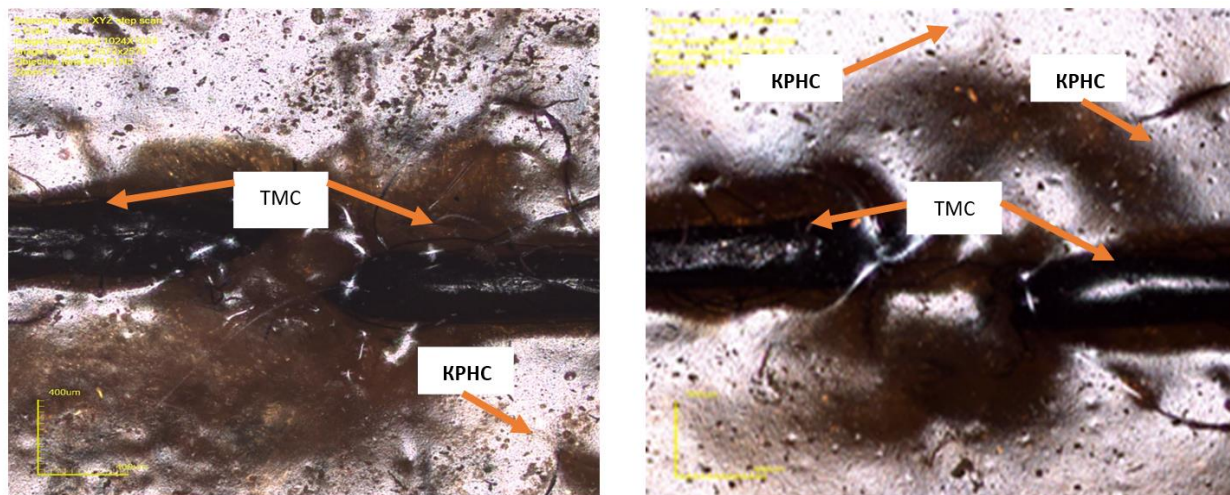
Таким образом, внедрение комбинированной плазменной обработки и бактерицидной обработки с применением КРНС в опытные образцы КМС позволяет повысить качество продукции. Экспериментальное исследование образцов наномодифицированного спилка на основе КРНС полностью подтвердило, что проведенная работа и полученные результаты соответствуют полностью требованиям ГОСТов.

#### **4.4 Экспериментальные исследования нано-и микроструктуры наномодифицированных текстильных материалов для спецодежды**

Изучение нано- и микроструктуры ТМС важно для решения многих задач в различных областях текстильного производства, а также для создания новых биостойких материалов, используемых в производстве высококачественной спецодежды [424]. При этом важнейшим требованием к микроскопическому исследованию таких материалов является сохранение и стабилизация ненарушенной нативной структуры на уровне отдельных макромолекул, как при подготовке, так и при измерении объекта.

Наноструктура экспериментальных образцов наномодифицированного ТМС исследована на содержание наночастиц серебра. Дополнительные исследования микроструктуры наномодифицированных ТМС в объеме проведены методом КЛСМ в режиме визуализации отраженного света на приборе Olympus OLS LEXT 4000 на образцах волокон шерстяной ткани до и после наномодификации методом КРНС и закрепления потоком ННТП.

После плазменной обработки и отделки КРНС экспериментальных образцов ТМС «Полульняная парусина», проведены исследования полученных свойств на контрольных и наномодифицированных образцах. Фотографии образцов ТМС, комбинированной пропитки с КРНС, показаны на рисунке 4.16.



а - контрольный образец  
(пропитка+ КРНС)

б- наномодифицированный образец  
(ННТП + пропитка+ КРНС)

Рисунок 4.16 - Поверхность экспериментальных образцов ТМС после наномодификации КРНС (увеличение x 108 раз).

Экспериментальные исследования показывают, что без достаточно сильного взаимодействия молекулярных ван-дер-ваальсовых и водородных сил, возникающих между адгезивом КРНС и предварительно наполненной подложкой МТМ, пропитанной огнестойкой ООП, СКППВО или МВО пропитками, одни только традиционные методы обработки сами по себе не могут обеспечить высокую адгезию КРНС. Прочность адгезионных связей, образующихся на границе раздела ТМС и наполнителя КРНС после воздействия потока ННТП, достаточна для создания прочных адгезионных соединений.

Капиллярно-пористые материалы помимо сквозных пор имеют огромное количество не сквозных или закрытых пор. Предварительная обработка экспериментальных образцов ТМС потоком ННТП пониженного давления, а затем комбинированной ВО пропиткой и КРНС, способствует

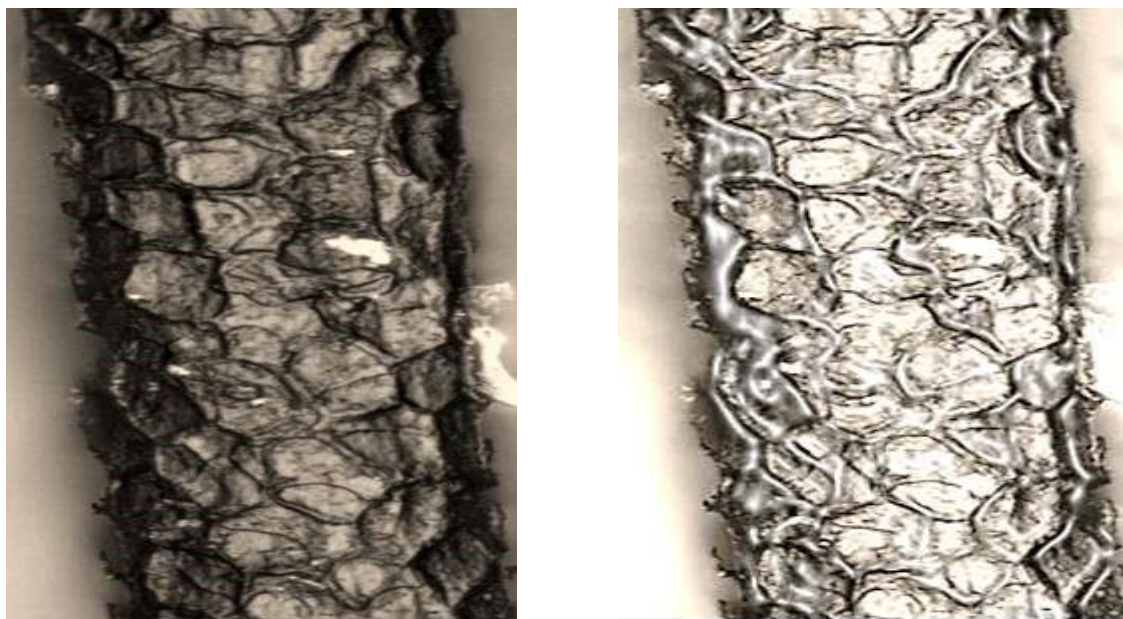
снижению давления в порах для пропитки, за счет уменьшения давления «сжатого» воздуха.

Важным параметром в технологическом смысле является поверхность отдельных волокон, которая влияет на их адгезионную прочность. Рассмотрим пример экспериментального образца шерстяного текстильного волокна «Сукно шинельное» артикул 6425. Исследовательские испытания волокон шерстяной ткани с огнезащитной обработкой 2С-4ОП проводились на контрольном и наномодифицированном образцах для исследования микроструктуры.

При исследовании микроструктуры и характера внешней поверхности экспериментальных шерстяных волокон в суровом виде без пропиток, использовался объектив  $\times 10$  и суммарное увеличение изображения составило около  $\times 2138$ . Установлено, что внешняя поверхность шерстяного волокна представлена в виде чешуйчатого слоя (кутикулы); результаты КЛСМ показывают, что чешуйчатый слой является внешней защитной оболочкой волокна и состоит из ороговевших клеток, а форма чешуек влияет на расположение КРНС и механические свойства шерстяного волокна.

Микроскопические исследования, приведенные на рисунке 4.17, показывают, что рельеф поверхности исследуемого материала хорошо заметен. Как показали исследования (рис. 4.17а), чешуйчатый слой имеет кольцевую сетчатую форму, чешуйки расположены в виде решетки и располагаются рядами вокруг волокон. Он пористый и состоит из клеток. Такая структура придает волокнам важные свойства - гигроскопичность, способность к прядению и свойлачиванию: при воздействии КРНС и фиксации потоком ННТП поверхность шерстяного волокна становится чище, чешуйки становятся более заметными, а наночастицы серебра осаждаются на поверхности волокна под воздействием потока ННТП и прочно закрепляются. Рельеф чешуйчатого слоя шерсти составил около 1-1,5нм. При этом данная толщина слоя была предварительно удалена в процессе ННТП-обработки наноструктуры волокна в течение 2 м/мин, так как последующее

наномодифицирование с помощью КРНС происходило как на поверхности, так и в ее общем объеме.



а) контрольный образец

б) наномодифицированный образец

Рис. 4.17 - КЛСМ - изображение экспериментальных образцов «Сукно шинельное», артикул 6425 в режиме лазерного сканирования продольного волокна  $\times 2138$

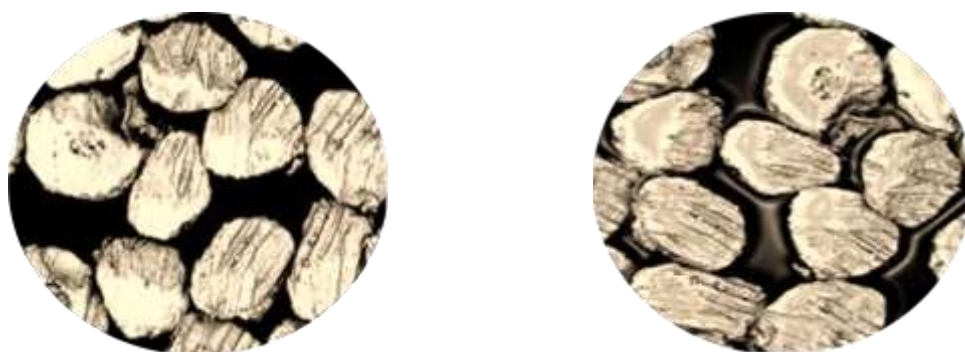
На поверхности контрольного экспериментального образца волокна наблюдалось наличие механических примесей и поверхностных загрязнений, вероятно, состоящих из фрагментов удаленного материала. Полученные результаты также согласуются с измеренной массой экспериментальных образцов до и после наномодификации КРНС, где потеря массы при предварительном наноструктурировании ННТП составила менее 5%, взвешенных на аналитических весах ME-4002.

Как видно из рисунка 4.17б, наномодификация КРНС и иммобилизация наночастиц серебра в потоке ННТП позволят проводить сглаживание рельефа поверхности экспериментальных образцов. Молекулы металла в КРНС имеют большой молекулярный вес и не могут легко пройти через капиллярные стенки волокон. Но благодаря возможности поддержания плазмы при закреплении наночастиц серебра, в поровом объеме материала реализуется объемная модификация, которая способствует



конформационным изменениям в полимерах, расщепляет или укрепляет межмолекулярные связи и облегчает проникновение КРНС в объем кератиновых волокон. Кроме того, увеличивается сцепление волокон с чешуйками, волоски зацепляются друг за друга «зубчиками» своей поверхности, что приводит к повышению прочности и износостойкости ТМС

Для изучения влияния объемной модификации на пористую структуру кератинового волокна (рис. 4.18) исследовали поперечное сечение контрольного и наномодифицированного КРНС, закрепленного ННТП в режиме: ( $P_k = 25-27$  Па;  $W_p = 4,0$  кВт;  $G_{\text{возд}} = 0,04$  г/с;  $\tau = 1$  м/мин).



а) контрольный образец

б) наномодифицированный образец

Рис. 4.18 – КЛСМ изображение поперечного среза шерстяного волокна до и после наномодифицирования КРНС и их закрепления потоком ННТП.

Режим фиксации КРНС:  $P_k = 25-27$  Па;  $W_p = 4,0$  кВт;  $G_{\text{возд}} = 0,04$  г/с;  
 $\tau = 1$  м/мин

Поперечные сечения шерстяных волокон изучались с помощью образцов, подготовленных так же, как образцы для просвечивающей электронной микроскопии. Фиксация наномодифицированных образцов и подготовка образцов оказались наиболее сложными задачами. Предложенные методы, такие как фиксация в полимерной матрице и ультрамикротомия срезов, достаточно трудоемки и не исключают деформацию гистологических элементов образцов.

Как показывают результаты исследования, наномодификация КРНС и их взаимодействие с природными материалами в потоке ННТП пониженного давления может регулировать ионное внедрение компонентов, развитие пористости и сжатие, разрыв и образование межмолекулярных связей,

формирование активных центров, изменение степени упорядочения и структурные изменения природного полимера (рис. 4.18б).

Микроскопические исследования показали, что шерстяные волокна структурно неоднородны в поперечном сечении и состоят из оболочки (внешнего слоя) и сердцевины (внутреннего слоя). Такое разделение на оболочку и сердцевину характеризует макроскопическую неоднородность волокон лишь в первом приближении. При рассмотрении волокон под микроскопом сердцевина (внутренний слой) хорошо видна в виде каналов, которые характерны для всех растительных волокон.

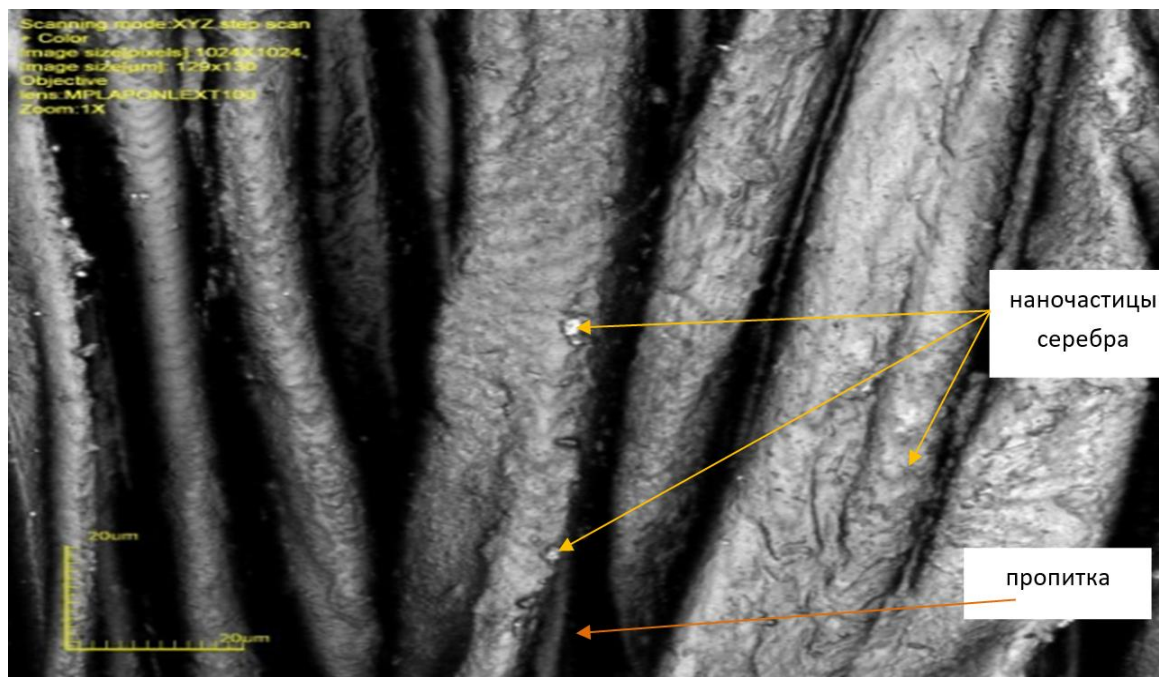
В результате предварительного воздействия потока ННТП в сочетании с комбинированной технологией пропитки (ООП, МВО, СКППВО) и КРНС заметно увеличилась сердцевина волокна, что привело к повышению сорбционных свойств для пропиточных растворов и красителей. Использование наномодификации КРНС, действующей на поверхность шерстяных волокон и их закрепления потоком ННТП пониженного давления, представляет большой интерес, так как позволяет улучшить комплекс физико-механических, гигиенических и бактерицидных свойств шерсти. Кроме того, применение потока ННТП на стадии подготовки наноструктурированной шерсти позволяет значительно снизить количество расходуемого КРНС и воды, что очень важно в техническом процессе обработки шерсти.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что использование КЛСМ позволяет визуально оценить не только изменения поверхности волокна, но и формы за счет его поперечного сечения. Изменение поверхности волокна при подготовке к пропитке композитом (ООП, МВО, СКППВО) и КРНС, а также изменение формы внутреннего объема позволяют изменять сорбционные свойства волокон, что особенно важно в процессах отделки и крашения.

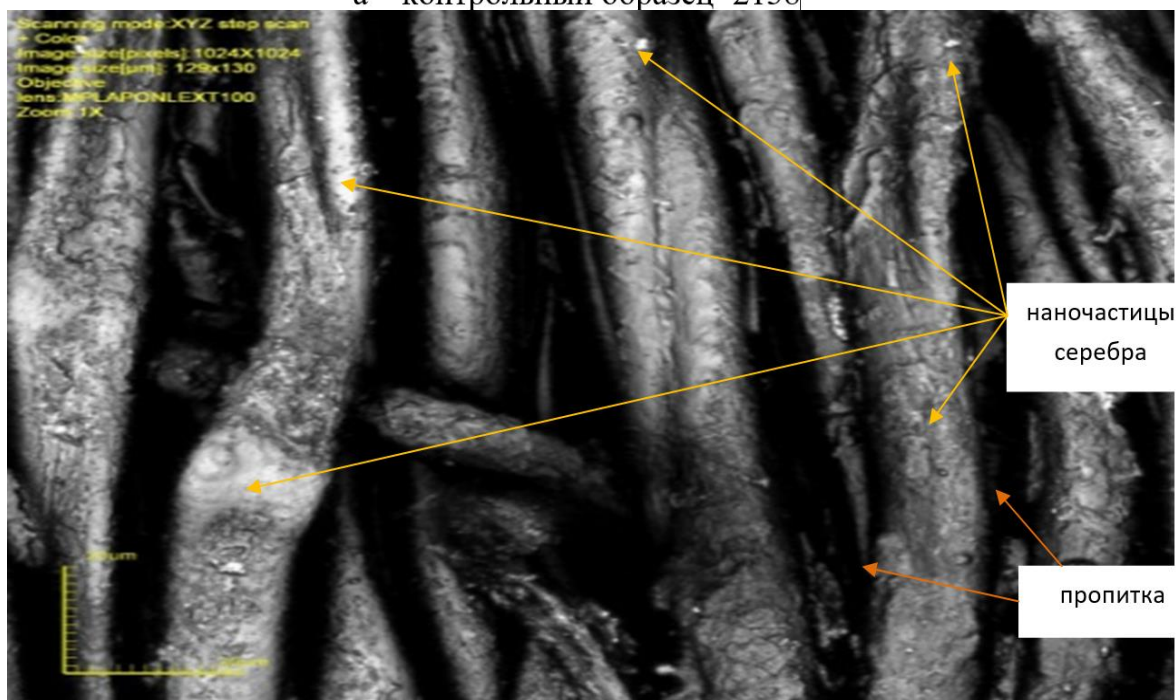
Проведенное микроскопическое исследование показало, что КРНС влияет на структуру кератиновых волокон, как на поверхности, так и внутри микропористого их объема, что может привести к удалению части исходного

материала, образованию большой внутренней поверхности и заполнению объема волокна.

Кроме того, проведены исследования микроструктуры наномодифицированного волокнистого материала целлюлозных волокон ТМС «Полульняная парусина» до и после наномодификации с КРНС и закрепления потоком ННТП пониженного давления (рис.4.19, 4.20).

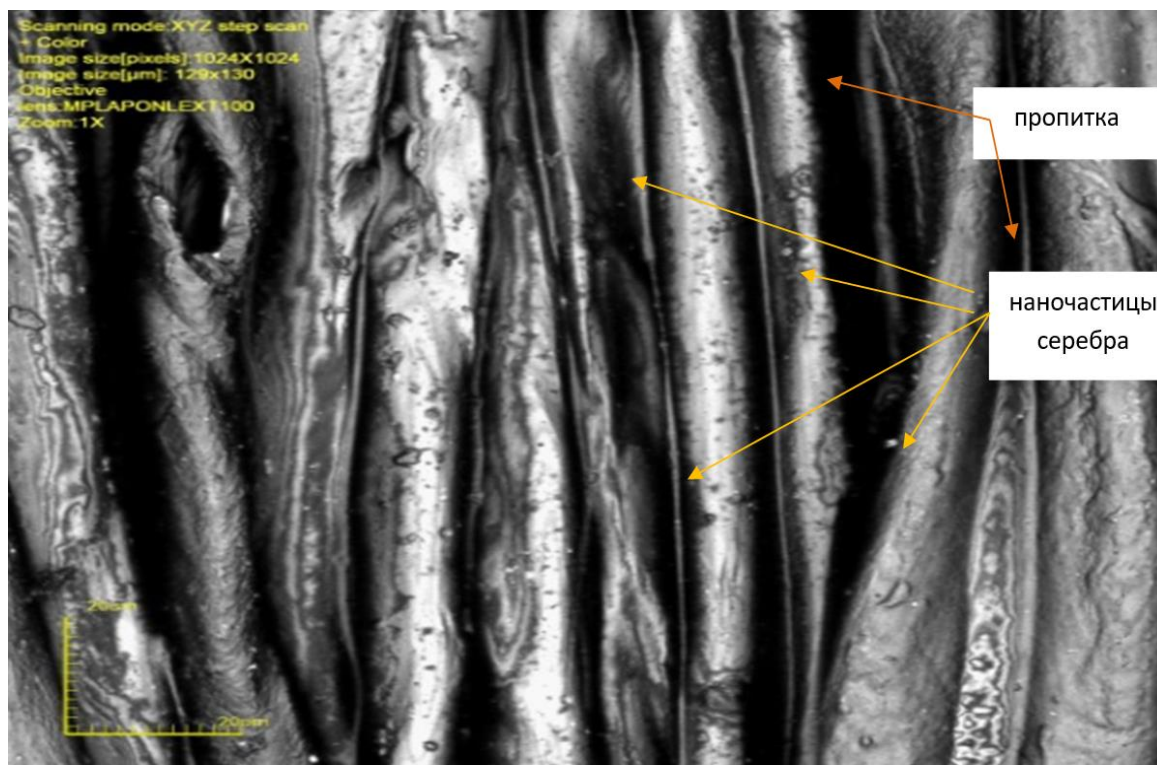


а – контрольный образец×2138

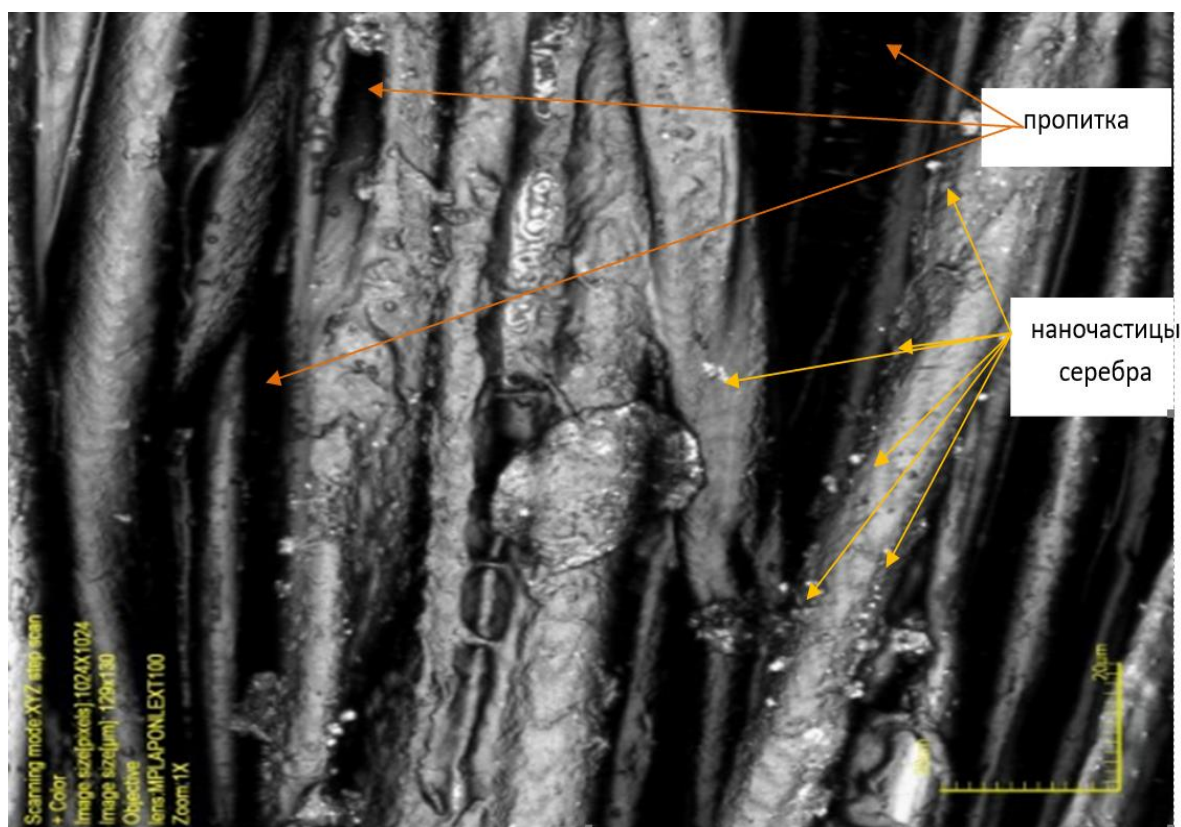


б – наномодифицированный образец×2138

Рис. 4.19 – Микрофотографии экспериментальных образцов льняного волокна в режиме ННТП:  $P=20-21\text{Па}$ ,  $G_{\text{возд}} = 0,04\text{г/с}$ ,  $W_p=3,5\text{кВт}$ ,  $t=1\text{м/мин}$



а – контрольный образец×2138



б – наномодифицированный образец×2138

Рис. 4.20 – Микрофотографии экспериментального образца хлопкового волокна ТМС «Парусина полульняная» в режиме ННТП:  $P=20-21\text{Па}$ ,  $G_{\text{возд}} = 0,04\text{г/с}$ ,  $W_p=3,5\text{кВт}$ ,  $t=1\text{м/мин}$

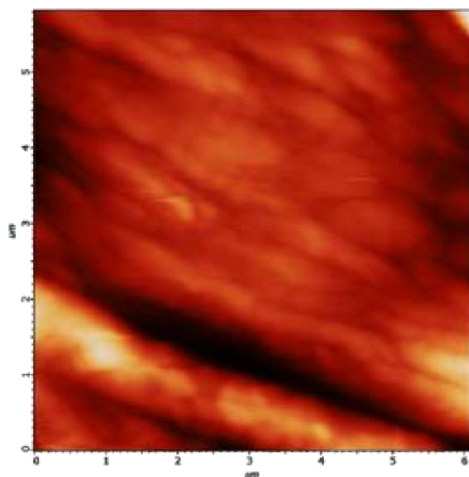
Исследования ТМС «Полульняная парусина» с помощью КЛСМ показали, что отдельные целлюлозные слои хлопковых волокон сформированы из фибрилл, а сами фибриллы представляют собой пучки микрофибрилл, состоящие из десятков и сотен цепочек макромолекул целлюлозы. Отдельные молекулы в микрофибриллах расположены неплотно друг к другу и удерживаются вместе за счет сил межмолекулярного взаимодействия. Поэтому структура волокон хлопка и льна детально изучены по фотографиям, которые представлены на рисунках 4.19, 4.20.

Образцы хлопковых и льняных волокон пропитанного текстиля «Полульняная парусина», артикул 11292, демонстрируют закономерные изменения микроструктуры. Из рисунков 4.19 и 4.20 видно, что контрольный образец льняных волокон ТМС «Полульняная парусина», артикул 11292 (рис.4.19а), имеет выявляемые естественные микронеровности на поверхности и следы загрязнения, а хлопковые волокна (рис. 4.20а) имеют хорошо развитые микронеровности на поверхности, следы загрязнения и микродефекты. На поверхности первой стенки контрольного образца имеется концентрированный жировой материал, что объясняет плохую смачиваемость полульняных волокон водой.

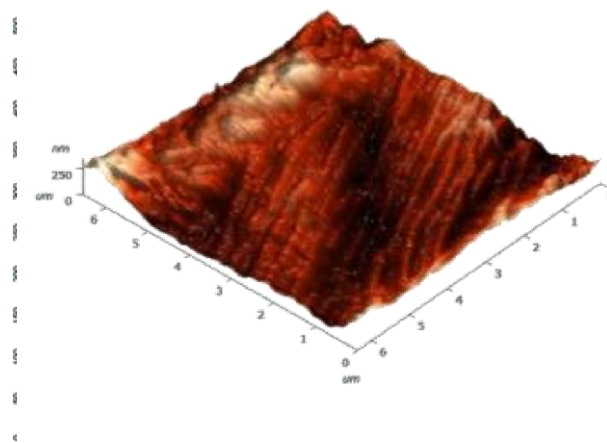
Увеличение микрорельефа поверхности наномодифицированных волокон хлопка и льна после пропитки КРНС наиболее наглядно продемонстрировали результаты атомно-силовой микроскопии (АСМ) (рис. 4.21, 4.22).

После обработки КРНС поверхность хлопкового волокна стала более упорядоченной, на ней появились наночастицы серебра и отдельные фибриллы толщиной 100-200 нм (рис. 4.21). Все микродефекты и трещины на поверхности хлопкового волокна сглажены в результате наномодификации с КРНС и равномерно закреплены по всей поверхности образца. В случае льняных волокон также наблюдались изменения микрорельефа, но менее выраженные (рис. 4.22). Режим фиксации КРНС потоком ННТП:  $P_k=20-21$ Па,  $G_{\text{возд}}=0,04$ г/с,  $W_p=3,5$ кВт,  $t=1$ м/мин.

а) контрольный образец

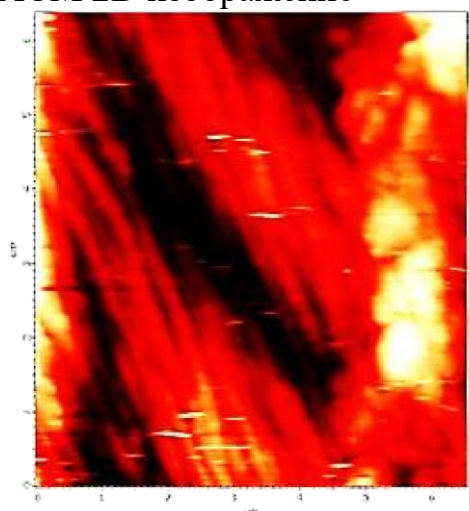


АСМ 2D изображение

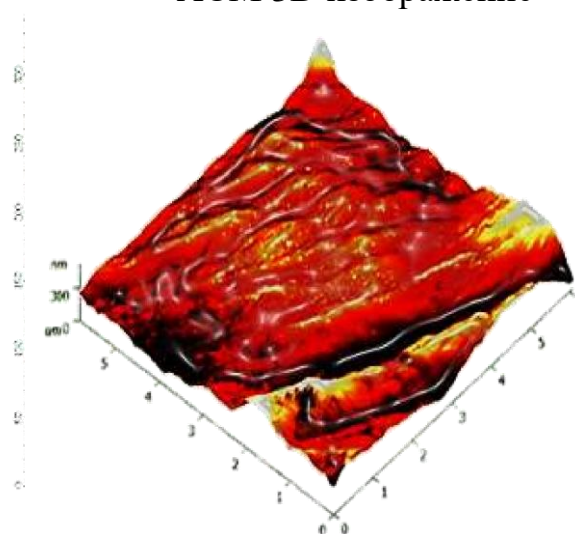


АСМ 3D изображение

б) наномодифицированный образец КРНС



АСМ 2D изображение

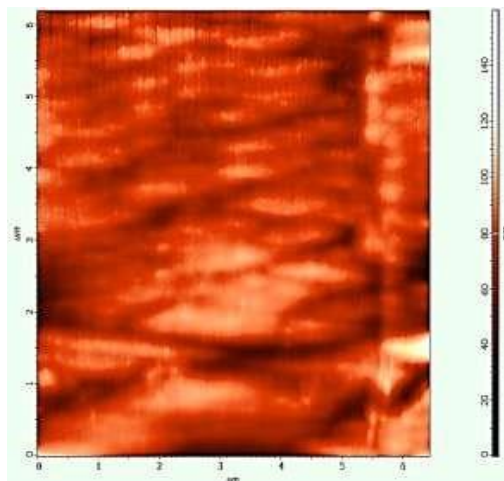


АСМ 3D изображение

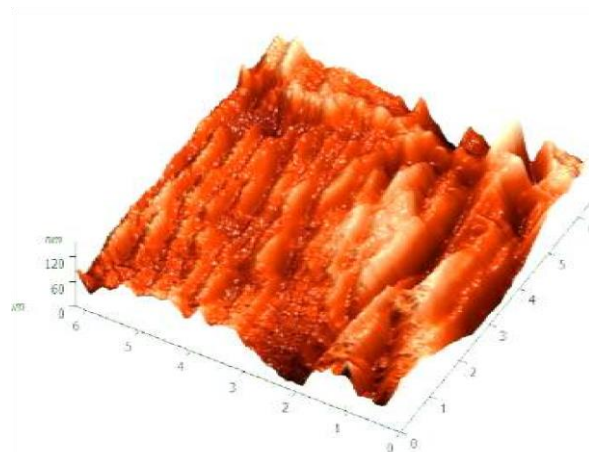
Рис. 4.21 – АСМ-изображение поверхности хлопкового волокна в режиме ННТП:  $P=20-21\text{Па}$ ,  $G_{\text{возд}} = 0,04\text{г/с}$ ,  $W_p=3,5\text{кВт}$ ,  $t=1\text{м/мин}$

В результате проведенных исследований микрорельефа поверхности кутикулы шерстяных волокон ТМС «Сукно шинельное», установлено, что контрольный образец имеет достаточно бездефектную поверхность с незначительным рельефом кутикулы. Опытный образец шерстяных волокон, пропитанный КРНС (рис. 4.23), имеет сильно развитый микрорельефом кутикулы и незначительные дефекты, что является результатом ионной бомбардировки в процессе предварительного наноструктурирования волокон. Однако при пропитке шерстяных волокон КРНС микрошероховатость кутикулы несколько сглаживается. На поверхности волокон видны следы пропиточного раствора КРНС.

а) контрольный образец

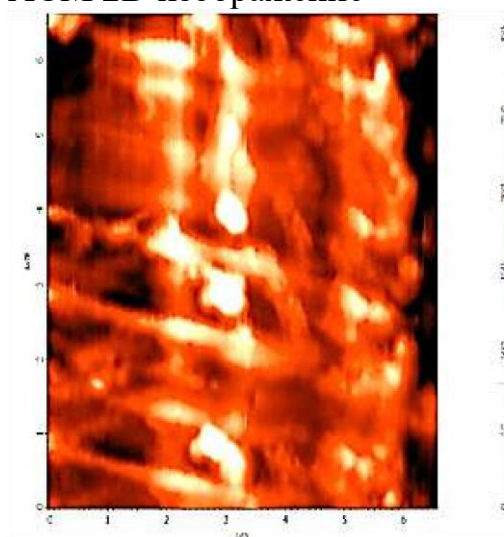


АСМ 2D изображение

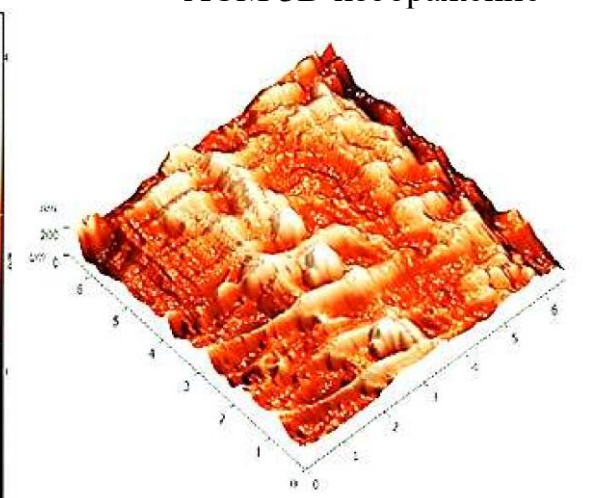


АСМ 3D изображение

б) наномодифицированный образец КРНС



АСМ 2D изображение



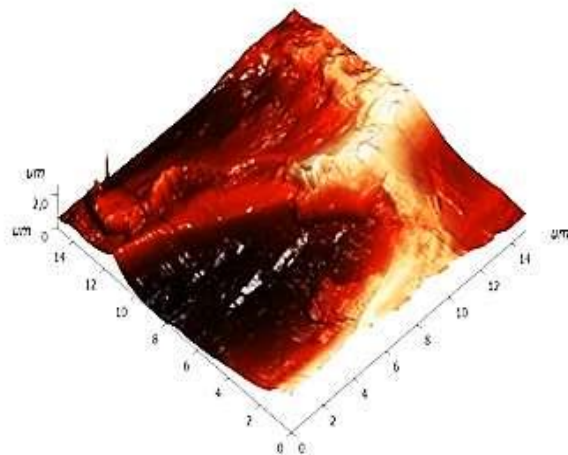
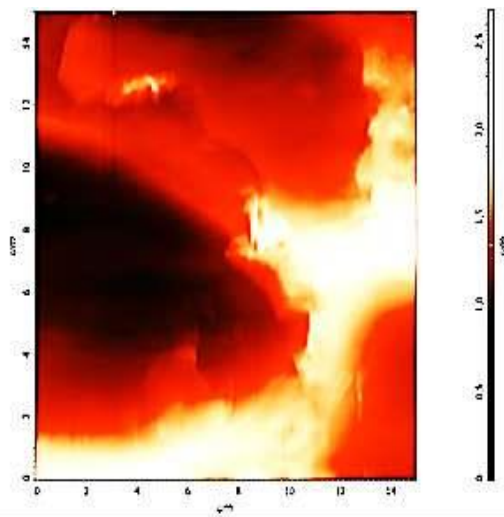
АСМ 3D изображение

Рис. 4.22 – АСМ-изображение поверхности льняного волокна в режиме ННТП:  $P=20-21$  Па,  $G_{\text{возд}} = 0,04$  г/с,  $W_p=3,5$  кВт,  $t=1$  м/мин

На основании микроскопических и АСМ исследований (рис.4.23) установлено, что для дальнейшего наномодифицирования «Сукно шинельное» ТМС целесообразно использовать режим фиксации КРНС потоком ННТП:  $P_k = 25-27$  Па;  $W_p = 4,0$  кВт;  $G_{\text{возд}} = 0,04$  г/с;  $\tau = 1$  м/мин.

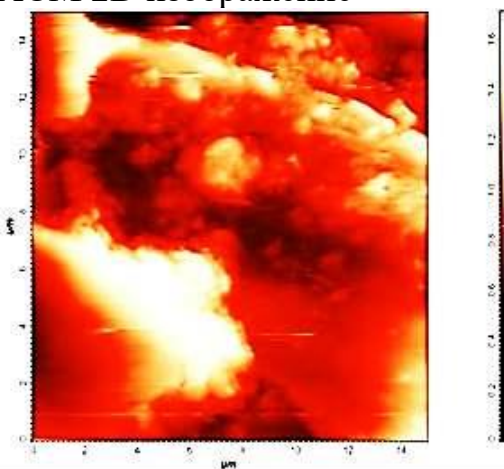
Подводя итог вышесказанному, следует подчеркнуть, что предварительное плазменное наноструктурирование приводит к изменению структуры поверхности целлюлозосодержащих волокон. Увеличение удельной поверхности ТМС под воздействием плазмы является одним из факторов повышения гидрофильности волокнистого материала после ННТП обработки, что улучшает процесс пропитки КРНС.

а) контрольный образец

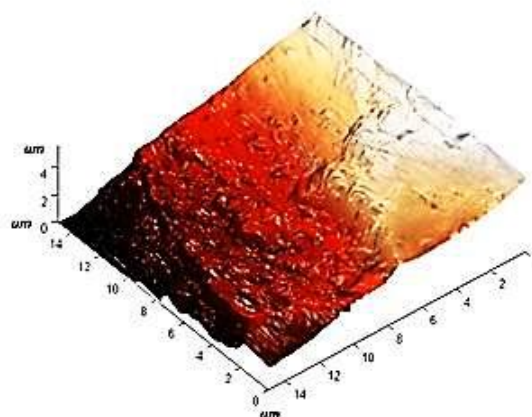


АСМ 2D изображение

б) наномодифицированный образец



АСМ 3D изображение



АСМ 2D изображение

АСМ 3D изображение

Рис. 4.23 – АСМ-изображение поверхности шерстяного волокна в режиме ННТП:  $P=25-27\text{Па}$ ,  $G_{\text{возд}} = 0,04\text{г/с}$ ,  $W_p=4,0\text{кВт}$ ,  $t=1\text{м/мин}$

Неровность межфазной поверхности приводит к увеличению фактической площади контакта КРНС с твердым телом, и если коллоидный раствор хорошо смачивает эту поверхность, то увеличение ее микрорельефа приводит к увеличению впитывания наночастиц серебра в капиллярно-пористую структуру материала.

Важным моментом решения проблемы повышения качества наномодифицированных ТМС является определение их структурных особенностей, изменений, происходящих в макро- и микроструктуре волокон, степени упорядоченности и однородности структурных элементов, с помощью физико-нефтехимических и физико-аналитических методов, позволяющих изучать надмолекулярную структуру волокнообразующих полимеров.



*Рентгеноструктурный анализ.* Влияние внешних факторов на надмолекулярную структуру волокнообразующих наномодифицированных полимеров может быть изучено методом рентгеноструктурного анализа, основанного на явлении дифракции рентгеновских лучей вследствие рассеяния их материалом. Метод рентгеноструктурного анализа основан на том, что кристаллическая фаза ТМС с кристаллической или анизотропной структурой имеет индивидуальные по форме и размерам кристаллические решетки и ей соответствует своя система линий на дифрактограмме.

Образцы, содержащие волокна хлопка, льна и шерсти, подвергнуты РСА. Результаты представлены на рисунках 4.24-4.26, где показано, что при дифракции у исследуемых волокон после наномодификации КРНС наблюдается некоторое увеличение интенсивности отражений, соответствующих кристаллической фазе. Режим фиксации наночастиц серебра в потоке ННТП для хлопка и льна:  $P_k=20-21\text{Па}$ ,  $G_{\text{возд}}=0,04\text{Г/с}$ ,  $W_p=3,5\text{кВт}$ ,  $\tau = 1\text{м/мин}$ , а для шерсти  $P_k=25-27\text{Па}$ ,  $G_{\text{возд}}=0,04\text{Г/с}$ ,  $W_p=4,0\text{кВт}$ ,  $\tau = 1\text{м/мин}$ .

Полученные рентгеновские дифракционные картины соответствуют целлюлозе I (номер карты PDF 00056-1718 в дифракционной базе данных ICDD PDF2) и в целом идентичны друг другу, что свидетельствует о структурном сходстве образцов. Дополнительные дифракционные максимумы в угловом интервале  $37-39^\circ 2\Theta$  и  $44-45^\circ 2\Theta$  рентгеновской дифракционной картины хлопковых волокон приписываются алюминиевой подложке.

На рисунках 4.24 и 4.25 видны небольшие различия в угловом интервале  $13-18^\circ 2\Theta$ . В этом интервале появляются два отражения на межплоскостных расстояниях  $5,9 \text{ \AA}$  и  $5,4 \text{ \AA}$ , но эти отражения лучше разрешены и более кристаллизованы в наномодифицированном образце. Это может связано с изменением пространственного заполнения молекул целлюлозы в целом или отдельных звеньев.

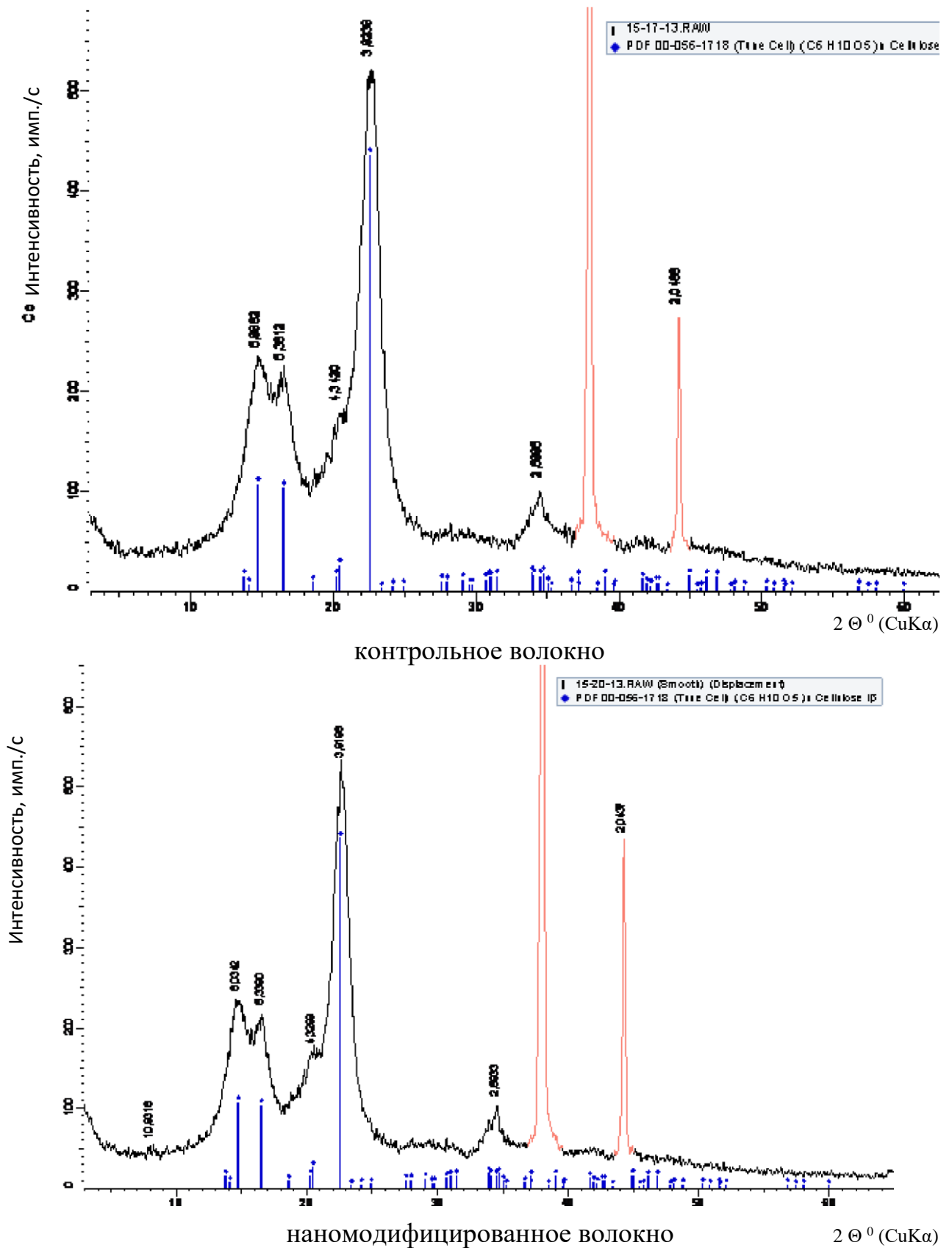


Рис. 4.24 – Дифрактограммы хлопкового волокна в режиме ННТП:

$P_k=20-22\text{Па}$ ,  $G_{\text{возд}} = 0,04\text{г/с}$ ,  $W_p=3,5\text{кВт}$ ,  $t=1\text{м/мин}$

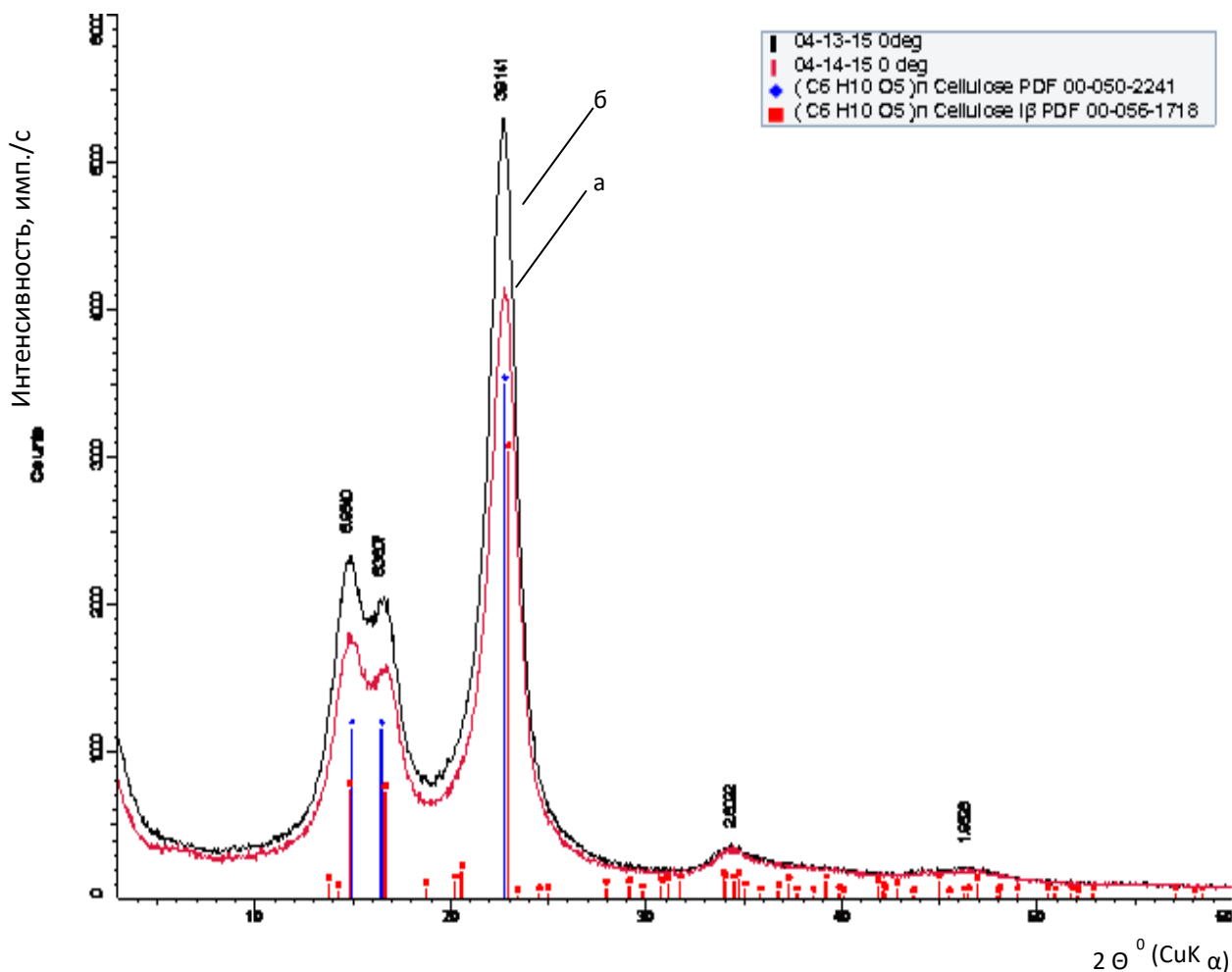
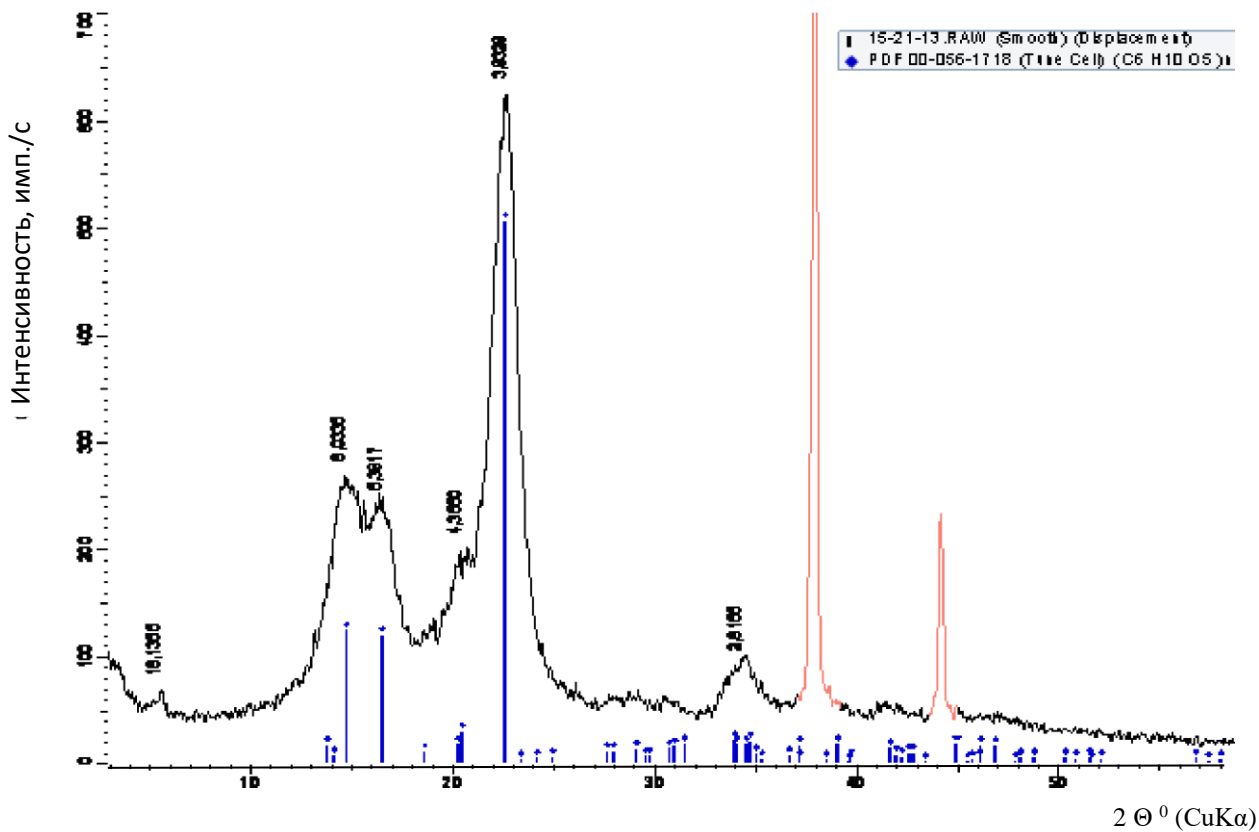
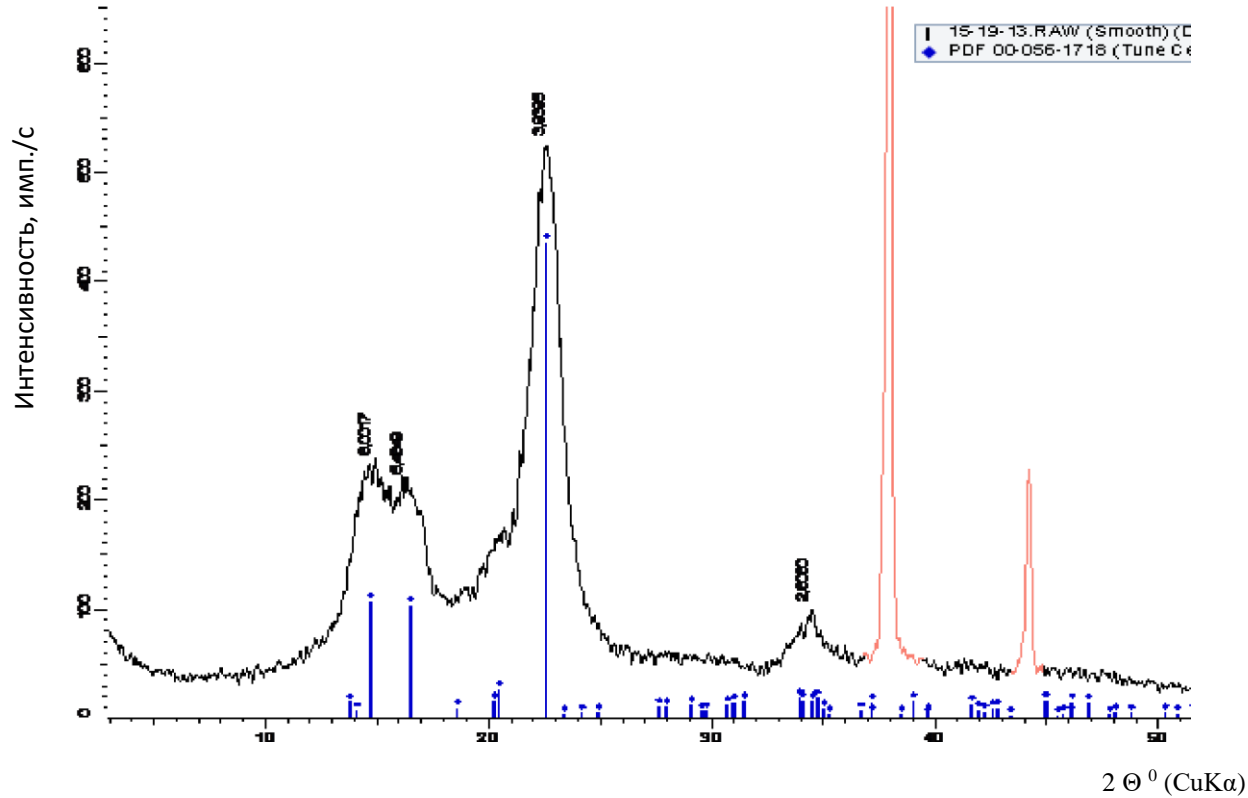


Рис. 4.25 – Дифрактограммы льняного волокна: а – контрольный образец (красный спектр), б – наномодифицированный образец (черный спектр) в режиме ННТП:  $P_k=20-21$ Па,  $G_{\text{возд}} = 0,04$ г/с,  $W_p=3,5$ кВт,  $t=1$ м/мин

Наличие отражений при  $2\Theta = 15,25^\circ$  и отражений в меридиональной плоскости при  $2\Theta = 27,87^\circ$  (рис. 4.26) свидетельствует о выраженной анизотропии кристаллических областей (микрофибрилл) шерсти. В то же время следует отметить, что аморфная фаза биополимера не ориентирована, что видно по слабой зависимости интенсивности диффузного гало при  $2\Theta = 20,6^\circ$  от угла поворота образца. Очевидно, что именно эта ситуация обуславливает низкие значения показателя ориентации шерстяных волокон, измеренные методом двойного лучепреломления.



а – контрольный образец



б – наномодифицированный образец

Рис. 4.26 – Дифрактограммы шерстяного волокна в режиме:

$P_K=25-27$  Па,  $G_{\text{возд}} = 0,04$  Г/с,  $W_p=4,0$  кВт,  $t=1$  м/мин

На полученных рентгенограммах измерялась интегральная интенсивность отражений и диффузного фона аморфного компонента, рассчитывалась кристалличность образца, результаты представлены в таблице 4.32.

Таблица 4.32 – Степень кристалличности наномодифицированных волокон ТМС

Наименование волокна	Образец	Степень кристалличности, %
Хлопчатобумажное волокно	контрольный (суровый)	64,32
	Наномодифицирование и закрепление ННТП ( $\tau = 2\text{м/мин}$ ) <sup>*</sup>	65,28
	Наномодифицирование и закрепление ННТП ( $\tau = 1,5\text{м/мин}$ ) <sup>*</sup>	65,50
	Наномодифицирование и закрепление ННТП ( $\tau = 1\text{м/мин}$ ) <sup>*</sup>	65,84
Шерстяное волокно	контрольный	67,97
	Наномодифицирование и закрепление ННТП ( $\tau = 1\text{м/мин}$ ) <sup>*</sup>	68,75
Льняное волокно	контрольный	67,36
	Наномодифицирование и закрепление ННТП ( $\tau = 1\text{м/мин}$ ) <sup>*</sup>	69,51

<sup>\*</sup>Время закрепления наночастиц серебра в потоке ННТП

Согласно таблицы 4.32, наномодификация целлюлозосодержащих и шерстяных волокон приводит к небольшому снижению кристалличности, как и ожидалось. Воздействие потоков ННТП и КРНС при наномодификации натуральных волокон увеличивает неупорядоченность структуры волокон, а при закреплении наночастиц серебра материал в большей степени подвергается воздействию плазменного потока, что приводит к небольшому снижению кристалличности.

После закрепления наночастиц серебра в потоке ННТП пониженного давления значения кристалличности несколько увеличиваются. Увеличение доли областей кристаллической фазы целлюлозы может быть связано с избирательным травлением аморфных областей поверхности волокна, то есть внешнего слоя, состоящего из нецеллюлозных природных и нанесенных примесей, и первичной стенки, которая менее регулярна, чем вторичная стенка, и, следовательно, менее кристаллична. При этом скорость химического превращения аморфной части поверхности волокна под воздействием плазмы выше, чем кристаллической, что приводит к появлению более развитой структуры поверхности и увеличению доли упорядоченных участков.

Таким образом, данные рентгеноструктурного анализа согласуются с результатами микроскопических исследований, что еще раз подтверждает гипотезу о том, что влияние КРНС оказывается не только на поверхность волокна, но и на весь его объем.

Результаты сканирования экспериментальных образцов волокон, полученные методом АСМ, свидетельствуют о различиях в структуре поверхности волокон, образующих волокно, которые, очевидно, обусловлены различиями в конечной отделке и составе сырья, определяющими формирование структурных элементов различной морфологии и размера. Проведенные исследования показывают необходимость контроля качества поверхности ТМС от технических и других примесей для эффективного проведения процессов крашения и окончательной отделки текстильных материалов для спецодежды.

#### 4.5 Анализ химического состава волокон текстильных материалов для спецодежды

Проведен анализ химического состава экспериментальных образцов ТМС для спецодежды с целью сравнения эффективности до и после ННТП наноструктурирования и улучшения потребительских показателей качества материалов по физико-механическим, гигиеническим и эксплуатационным свойствам.

Химический состав и структурные свойства экспериментальных образцов наномодифицированных ТМС оценивали методом инфракрасной (ИК) спектроскопии поверхности хлопковых, льняных и шерстяных волокон до и после наноструктурирования и наномодифицирования КРНС.

Результаты ИК-спектроскопии для контрольного, наноструктурированного, наномодифицированного КРНС образцов, вид плазмообразующего газа и время экспозиции для экспериментальных образцов натуральных волокон представлены на рисунках 4.27-4.37.

В ИК-спектре волокон хлопка (рис. 4.27) наблюдается широкая полоса в области  $3600-3000\text{ см}^{-1}$ , которая указывает на валентные колебания гидроксильных групп в водородных связях, а поглощение в области  $3000-2800\text{ см}^{-1}$  указывает на валентные колебания  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$  групп. Поглощение при  $1635\text{ см}^{-1}$  принадлежит кристаллической воде, полоса при  $1364\text{ см}^{-1}$  идентифицируется как колебания  $(\text{CH}_2)$  и  $(\text{CH})$ ; колебания плоскости деформации связей  $\text{O-H}$  и  $\text{C-H}$  проявляются в области  $1364-1313\text{ см}^{-1}$ ; широкие полосы с сильными максимумами при  $1053\text{ см}^{-1}$  и  $1028\text{ см}^{-1}$  указывают на колебания групп  $\text{C-O-C}$  и  $\text{C-OH}$  и деформационные колебания групп  $\text{CH}$  и  $\text{OH}$ .

Анализ рисунков 4.28 и 4.29 показывает, что в суровых хлопковых волокнах до наноструктурирования в потоке ННТП (в аргоновой и воздушной плазме) и при наномодифицировании КРНС обнаруживаются

пики, относящиеся к агрегатам частиц серебра при  $500 - 600 \text{ см}^{-1}$  и  $1028 - 1100 \text{ см}^{-1}$ . Это полностью согласуется с данными микроскопических исследований, так как видно, что агрегаты частиц серебра отсутствуют во всем исследуемом диапазоне.

Присутствие наночастиц серебра в коллоидном растворе подтверждено сравнением полос поглощения ИК-спектров исследуемых частиц и наноструктурированных образцов. Поглощение в диапазоне частот  $1465-1584 \text{ см}^{-1}$  и  $3280-3574 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о растяжении связей О-Н и валентных колебаниях молекул воды, которые могут присутствовать в образцах после неполного испарения также обнаружена полоса в диапазоне  $1499-1740 \text{ см}^{-1}$ , которая является полосой ИК-спектра исследуемых частиц. Полосы в этом диапазоне отвечают за функциональные группы, появившиеся в результате наномодификации КРНС.

Наиболее очевидным на рисунке 4.29 является широкий пик при  $2852 - 2922 \text{ см}^{-1}$  соответствующий валентным колебаниям группы СН ( $\nu\text{CH}$ ) метиленовой групп, который можно выделить после предварительного наноструктурирования и наномодифицирования КРНС в плазмообразующем газе воздух. Кроме того, увеличивается интенсивность характерной полосы кислородно-связанных  $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2$  в области  $1028 \text{ см}^{-1}$ . Наномодификация экспериментальных образцов волокон сурового хлопка привела к обнаружению в наноструктурированных образцах сильных сигналов при  $1105 \text{ см}^{-1}$  и  $1160 \text{ см}^{-1}$ , отвечающих за валентные колебания. После наномодификации КРНС интенсивность сигналов уменьшилась.

ИК-спектры, представленные на рисунках 4.30 и 4.31, соответствуют экспериментальным образцам хлопковых волокон, предварительно наноструктурированных в плазмообразующем газе - воздух со временем экспозиции 5 и 15 мин соответственно, и наноструктурированных в КРНС, с характерной полосой поглощения целлюлозы:  $3545-3267 \text{ см}^{-1}$ .



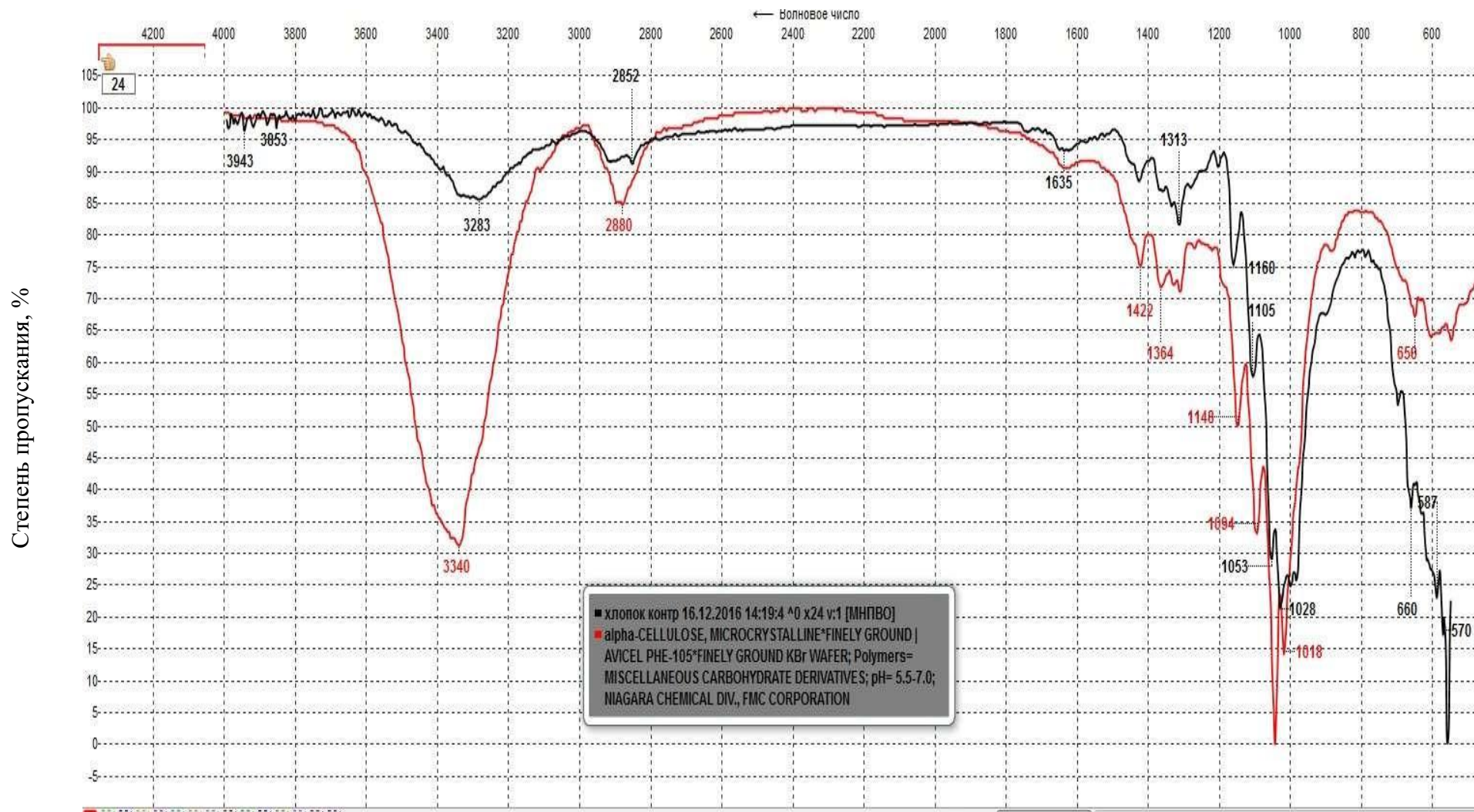


Рис. 4.27- ИК спектры сурового хлопкового волокна:

черный спектр - контрольный образец; красный спектр - аналог из спектральной библиотеки

в режиме ННТП:  $P=20-21\text{Па}$ ,  $G_{\text{возд}} = 0,04\text{г/с}$ ,  $W_p=3,5\text{ кВт}$ ,  $t=1\text{м/мин}$

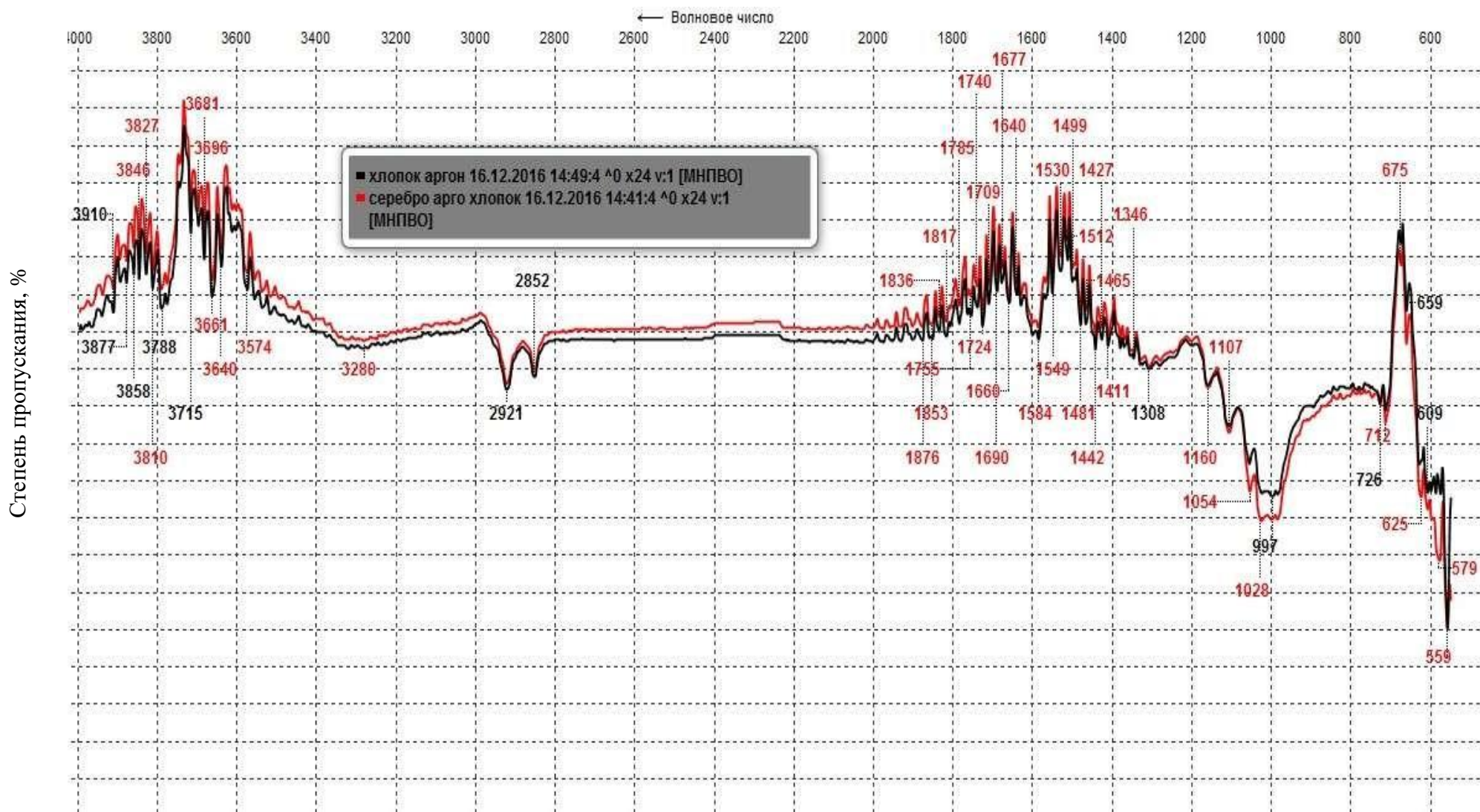


Рис.4.28- ИК спектры сурового хлопкового волокна: черный спектр - предварительно наноструктурированный в потоке ННТП- плазмообразующий газ аргон; красный спектр - наномодифицированный КРНС в режиме ННТП:  $P=20-21\text{Па}$ ,  $G_{\text{Ar}} = 0,04\text{г/с}$ ,  $W_p=3,5\text{ кВт}$ ,  $t=1\text{м/мин}$

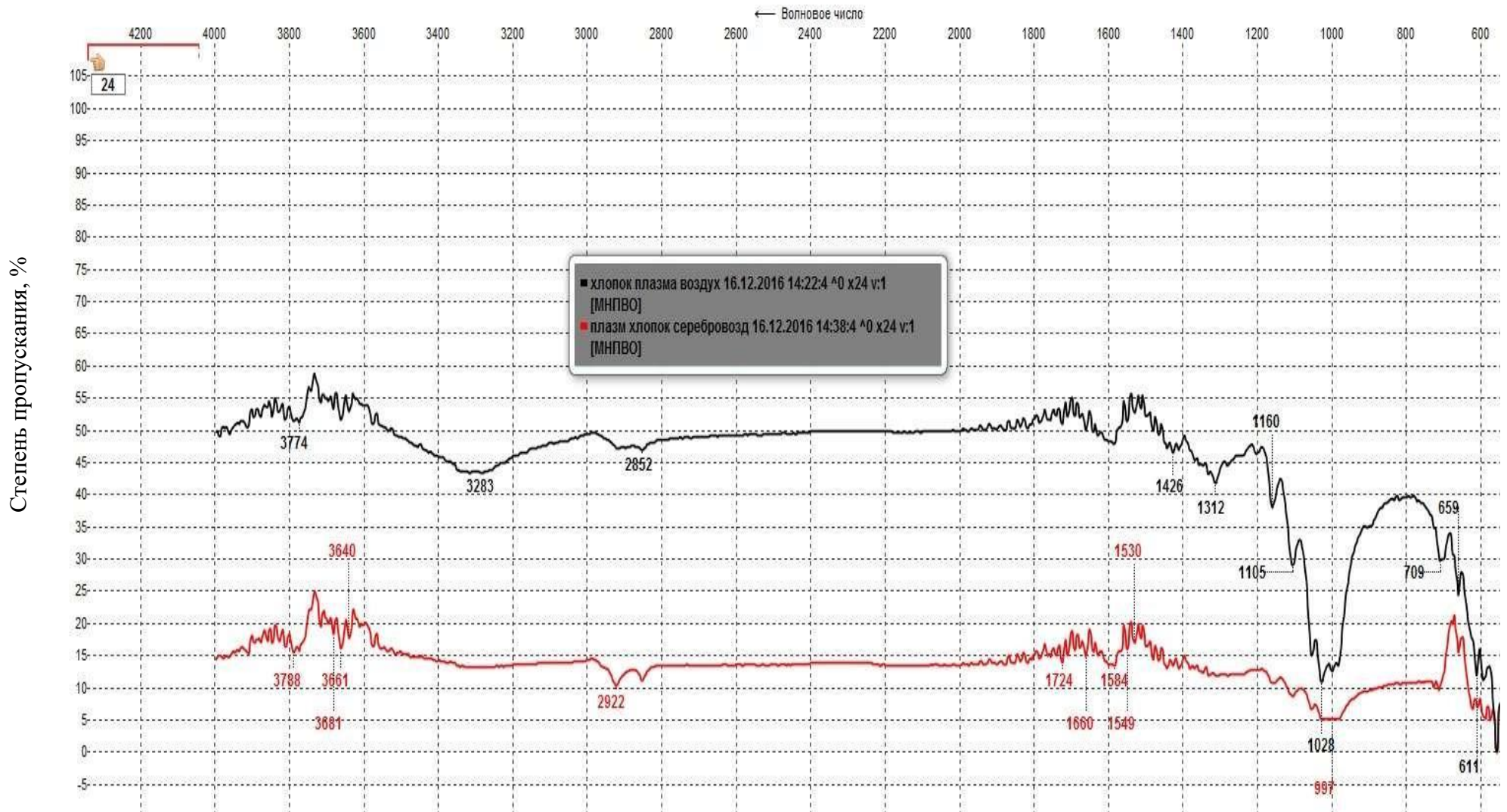


Рис. 4.29- ИК спектры сурового хлопкового волокна: черный спектр - предварительно наноструктурированный в потоке ННТП плазмообразующий газ воздух; красный спектр - наномодифицированный КРНС в режиме ННТП:  $P=20-21\text{Па}$ ,  $G_{\text{возд}} = 0,04\text{г/с}$ ,  $W_p=3,5\text{ кВт}$ ,  $t=1\text{м/мин}$

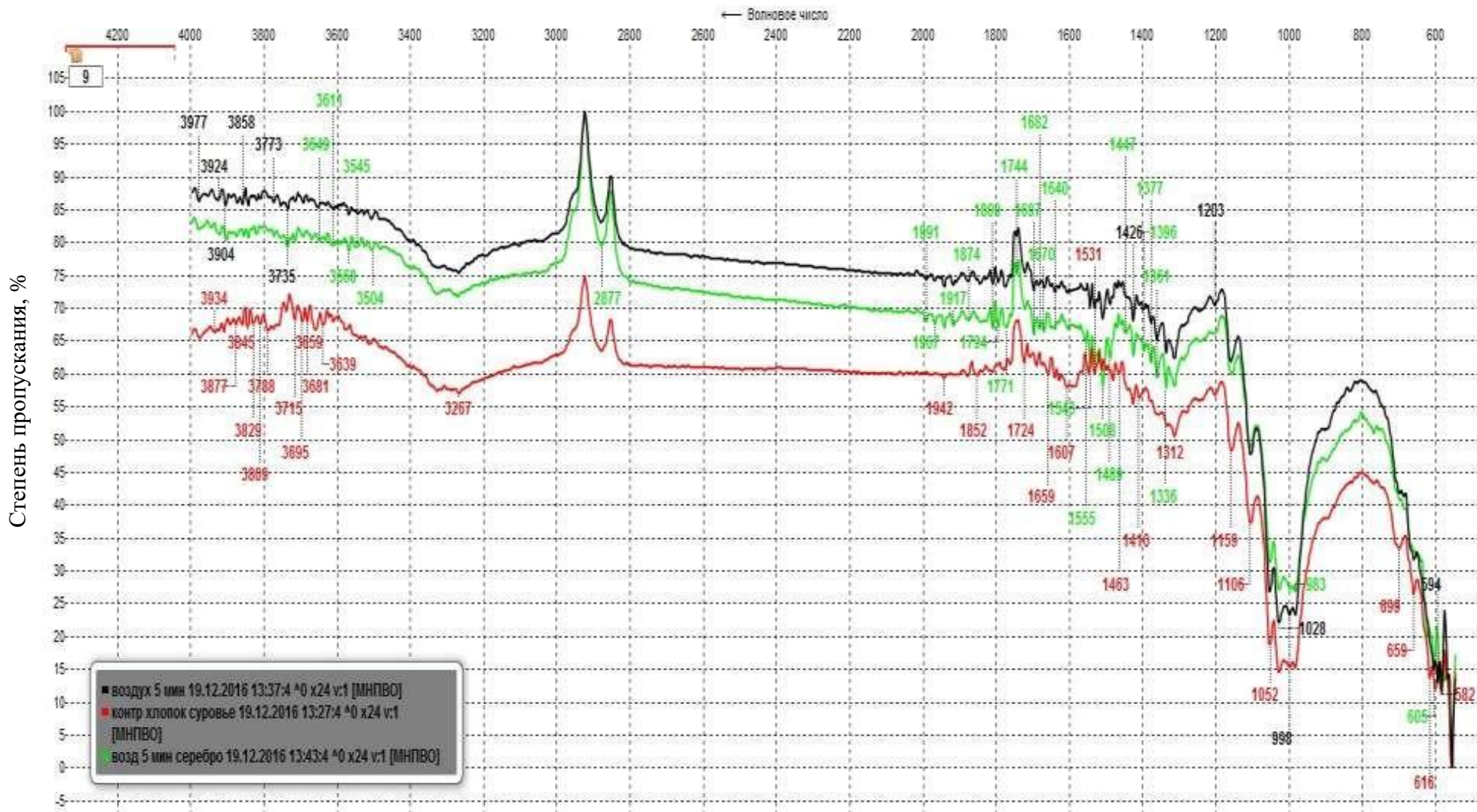


Рис.4.30- ИК спектры сурового хлопкового волокна: при времени воздействия 5 мин, плазмообразующий газ-воздух. Красный спектр - контрольный образец; черный спектр - предварительно наноструктурированный в потоке ННТП, зеленый спектр - наномодифицированный КРНС в режиме ННТП:  $P=20-21\text{Па}$ ,  $G_{\text{возд}} = 0,04\text{г/с}$ ,  $W_p=3,5\text{ кВт}$

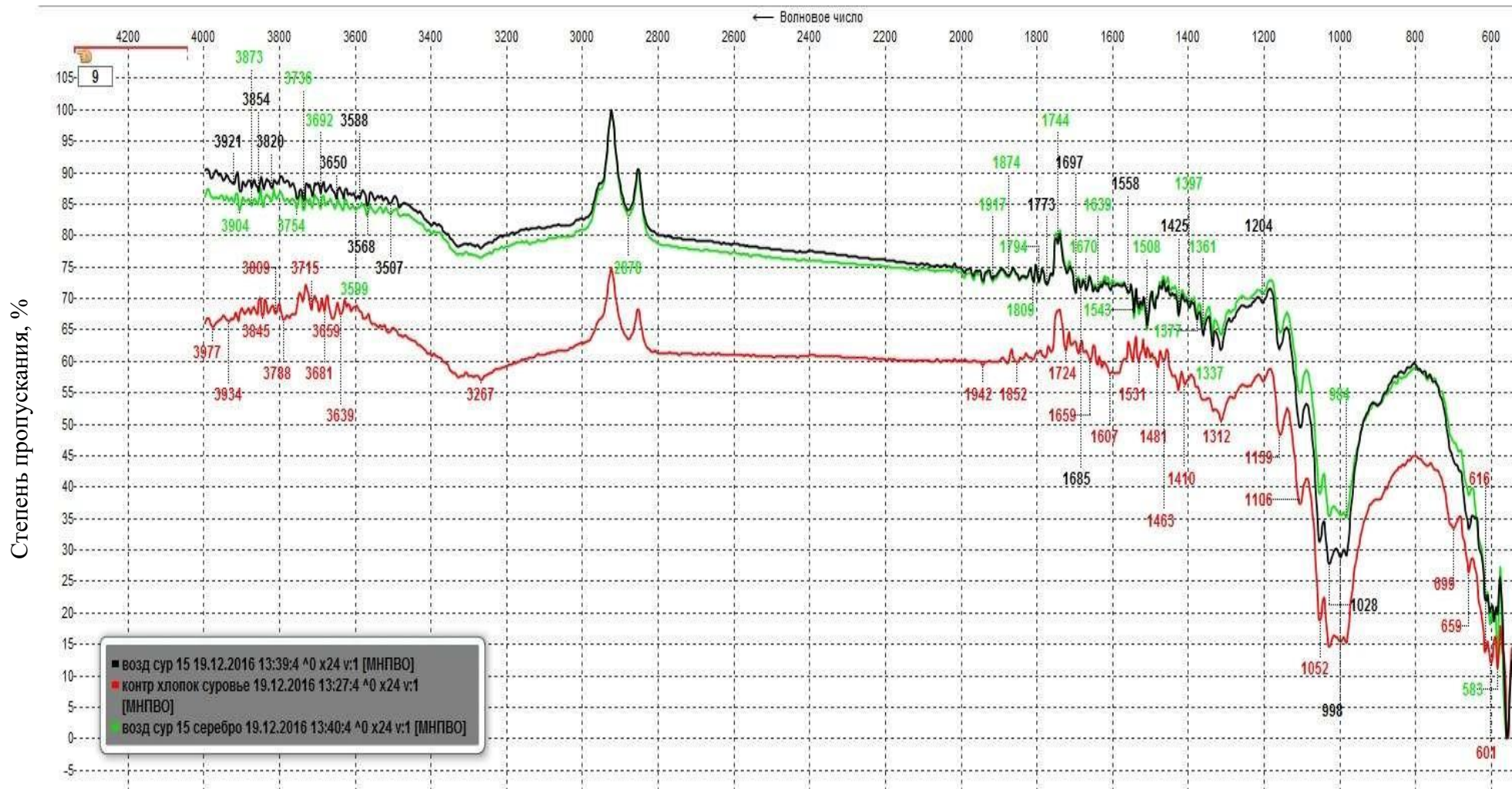


Рис. 4.31- ИК спектры сурового хлопкового волокна: при времени воздействия 15 мин., плазмообразующий газ-воздух. Красный спектр - контрольный образец; черный спектр - предварительно наноструктурированный в потоке ННТП; зеленый спектр-наномодифицированный КРНС в режиме ННТП:  $P=20-21\text{Па}$ ,  $G_{\text{возд}} = 0,04\text{г/с}$ ,  $W_p=3,5\text{ кВт}$

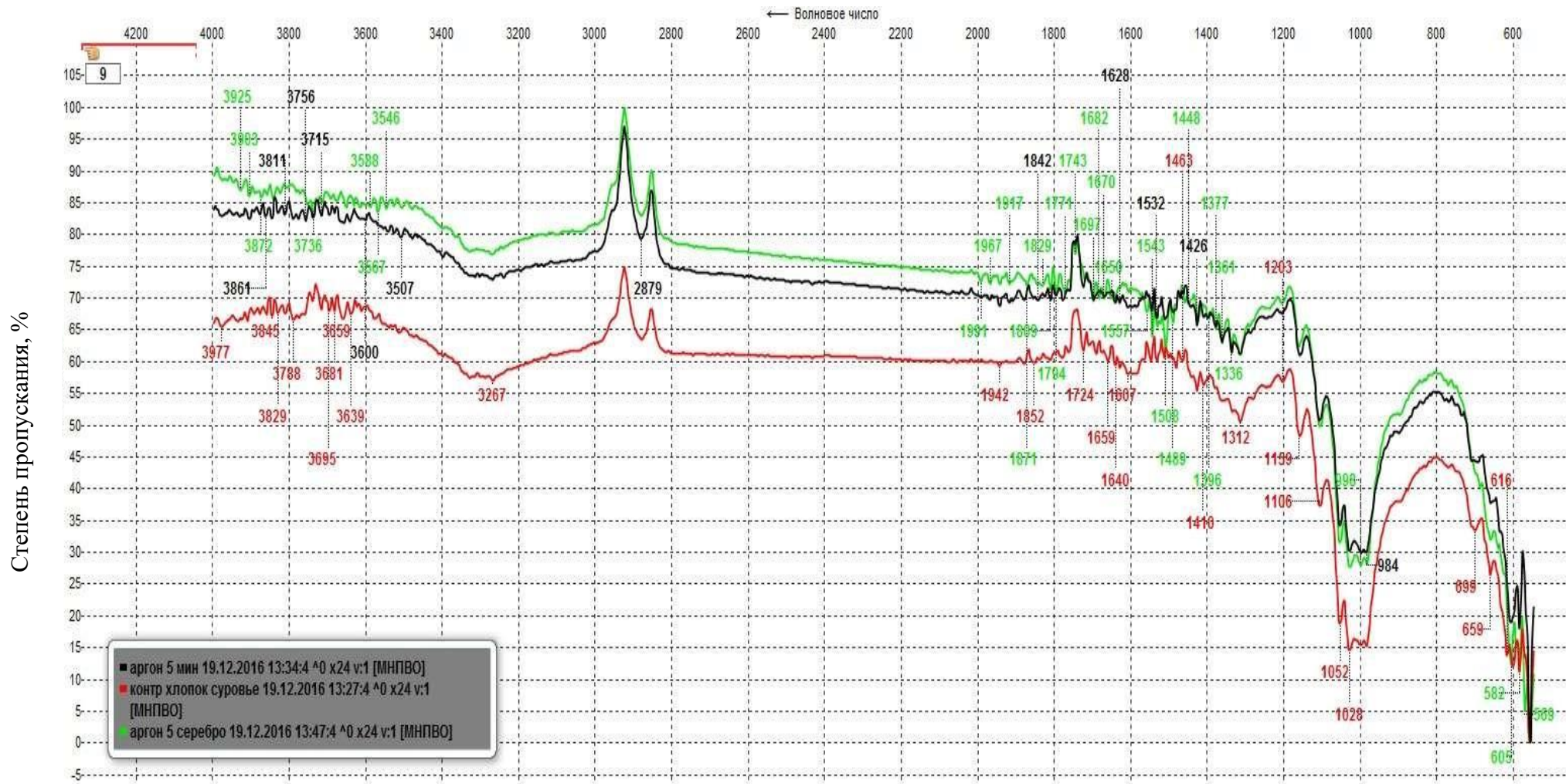


Рис. 4.32- ИК спектры сурового хлопкового волокна: при времени воздействия 5 мин., плазмообразующий газ- аргон. Красный спектр - контрольный образец; черный спектр - предварительно наноструктурированный в потоке ННТП; зеленый спектр-наномодифицированный КРНС в режиме ННТП:  $P=20-21\text{Па}$ ,  $G_{\text{Ar}}= 0,04\text{г/с}$ ,  $W_p=3,5\text{ кВт}$

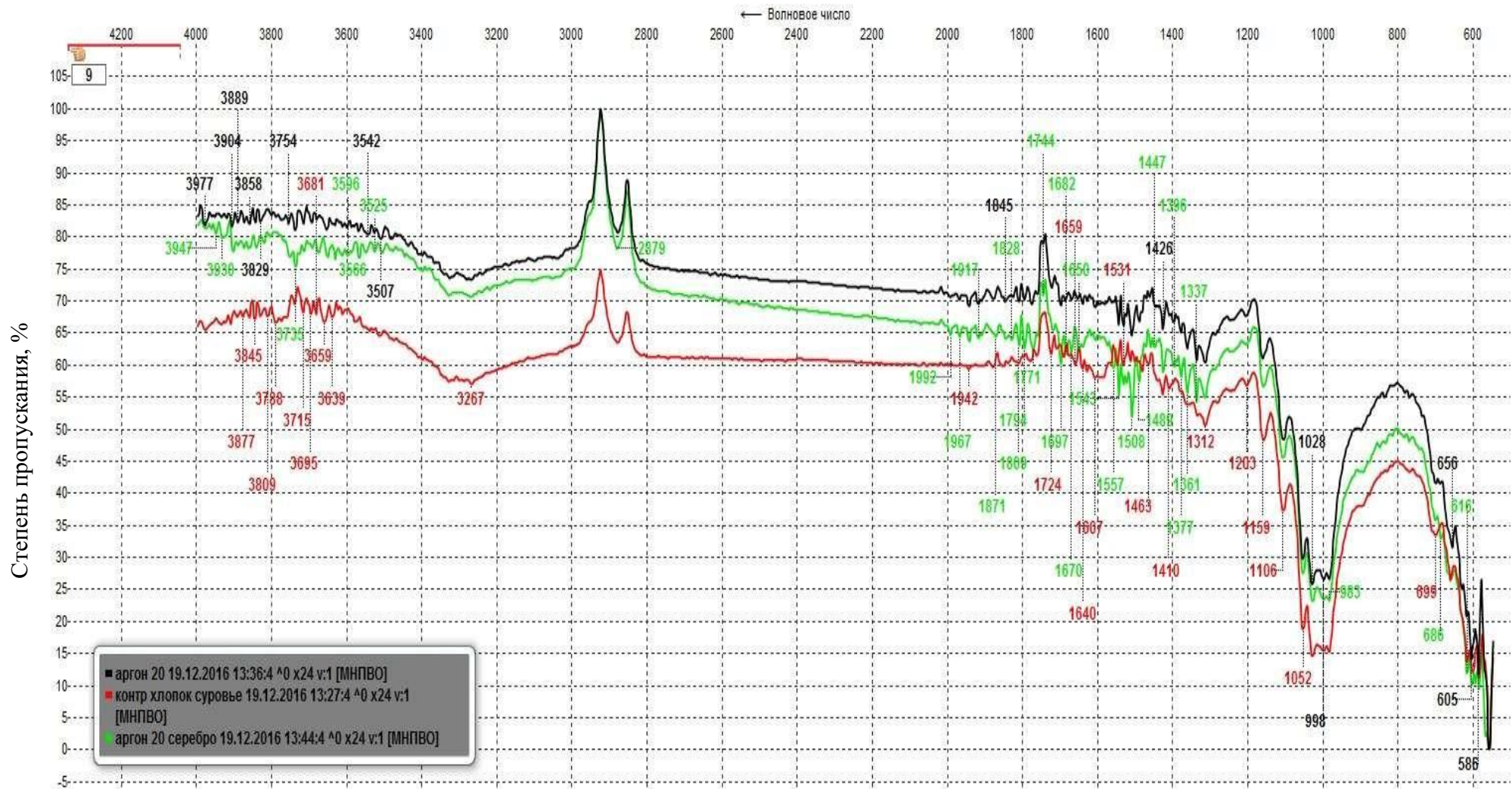


Рис. 4.33 - ИК спектры сурового хлопкового волокна: при времени воздействия 20 мин., плазмообразующий газ-аргон. Красный спектр - контрольный образец; черный спектр - предварительно наноструктурированный в потоке ННТП; зеленый спектр-наномодифицированный КРНС в режиме ННТП:  $P=20-21\text{Па}$ ,  $G_{\text{Ar}}= 0,04\text{г/с}$ ,  $W_p=3,5\text{ кВт}$

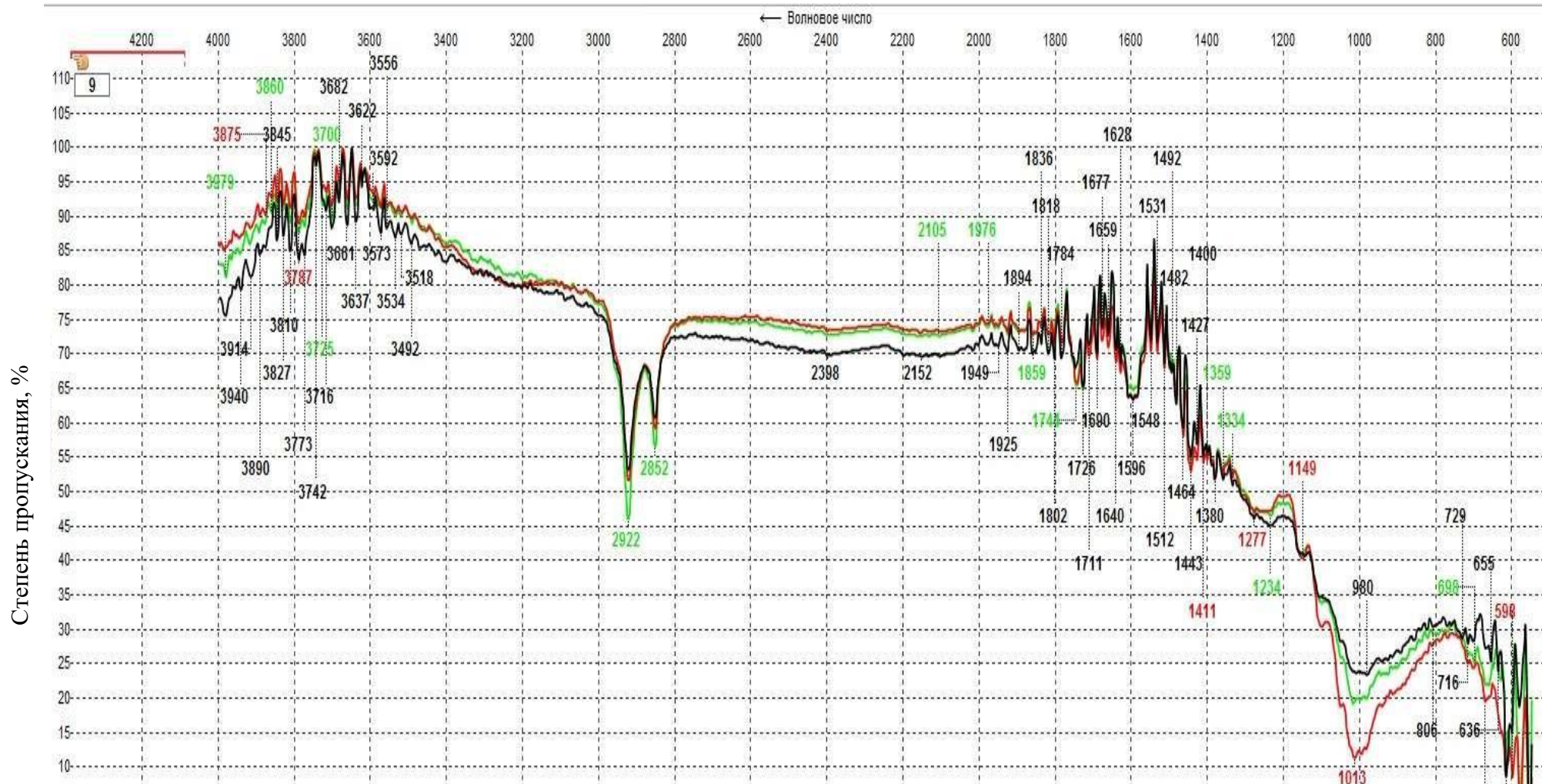


Рис. 4.34 - ИК спектры льняного сурового волокна, арт. 11293.

Красный спектр - контрольный образец; черный спектр - предварительно наноструктурированный в потоке ННТП;  
 зеленый спектр-наномодифицированный КРНС  
 в режиме ННТП:  $P=20-21\text{Па}$ ,  $G_{\text{возд}} = 0,04\text{г/с}$ ,  $W_p=3,5\text{ кВт}$



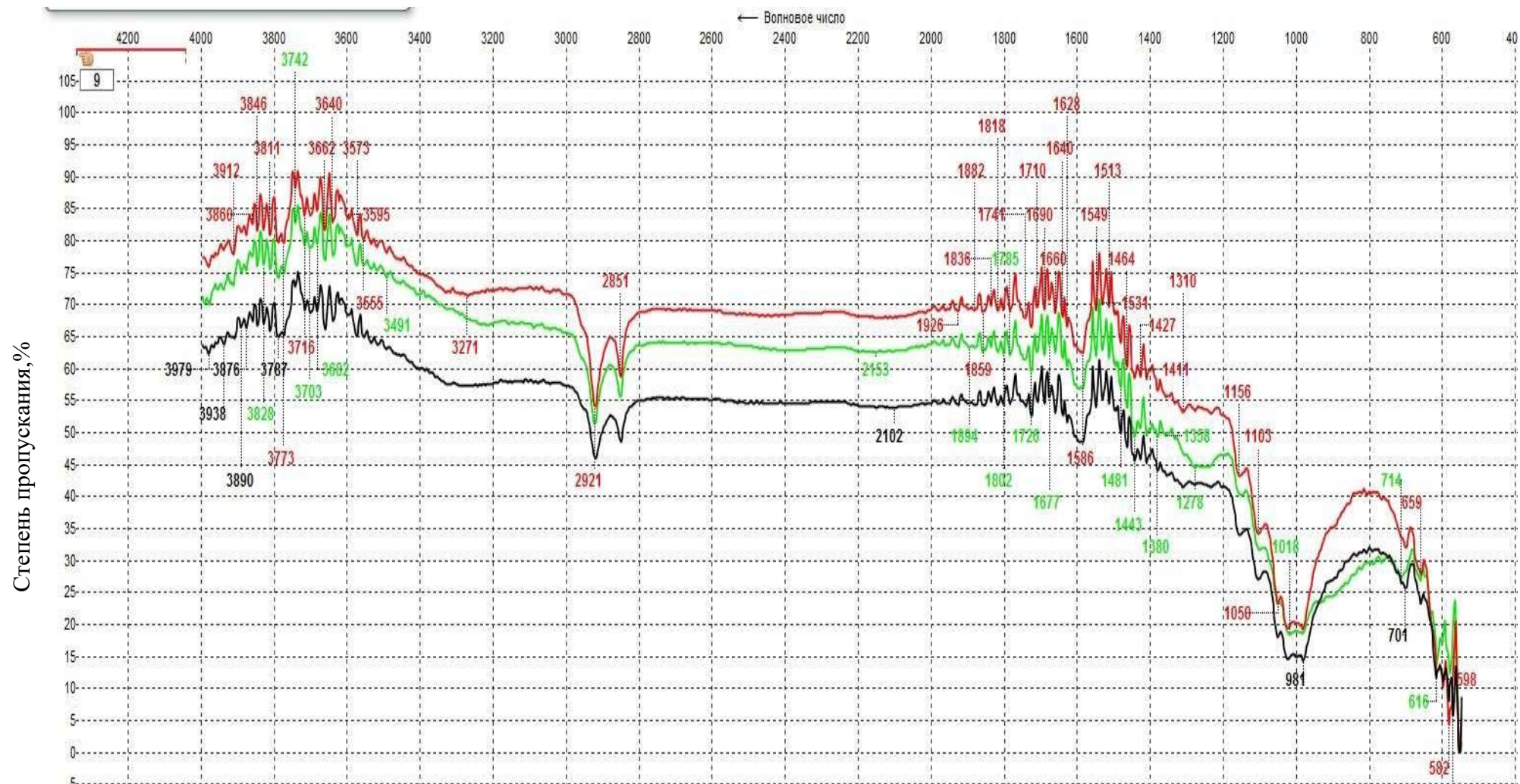


Рис. 4.35 - ИК спектры парусины полульняной расшлихтованной, арт. 11293

Красный спектр - контрольный образец; черный спектр - предварительно наноструктурированный в потоке ННТП;  
 зеленый спектр-наномодифицированный КРНС  
 в режиме ННТП:  $P=20-21\text{Па}$ ,  $G_{\text{возд}} = 0,04\text{г/с}$ ,  $W_p=3,5\text{ кВт}$

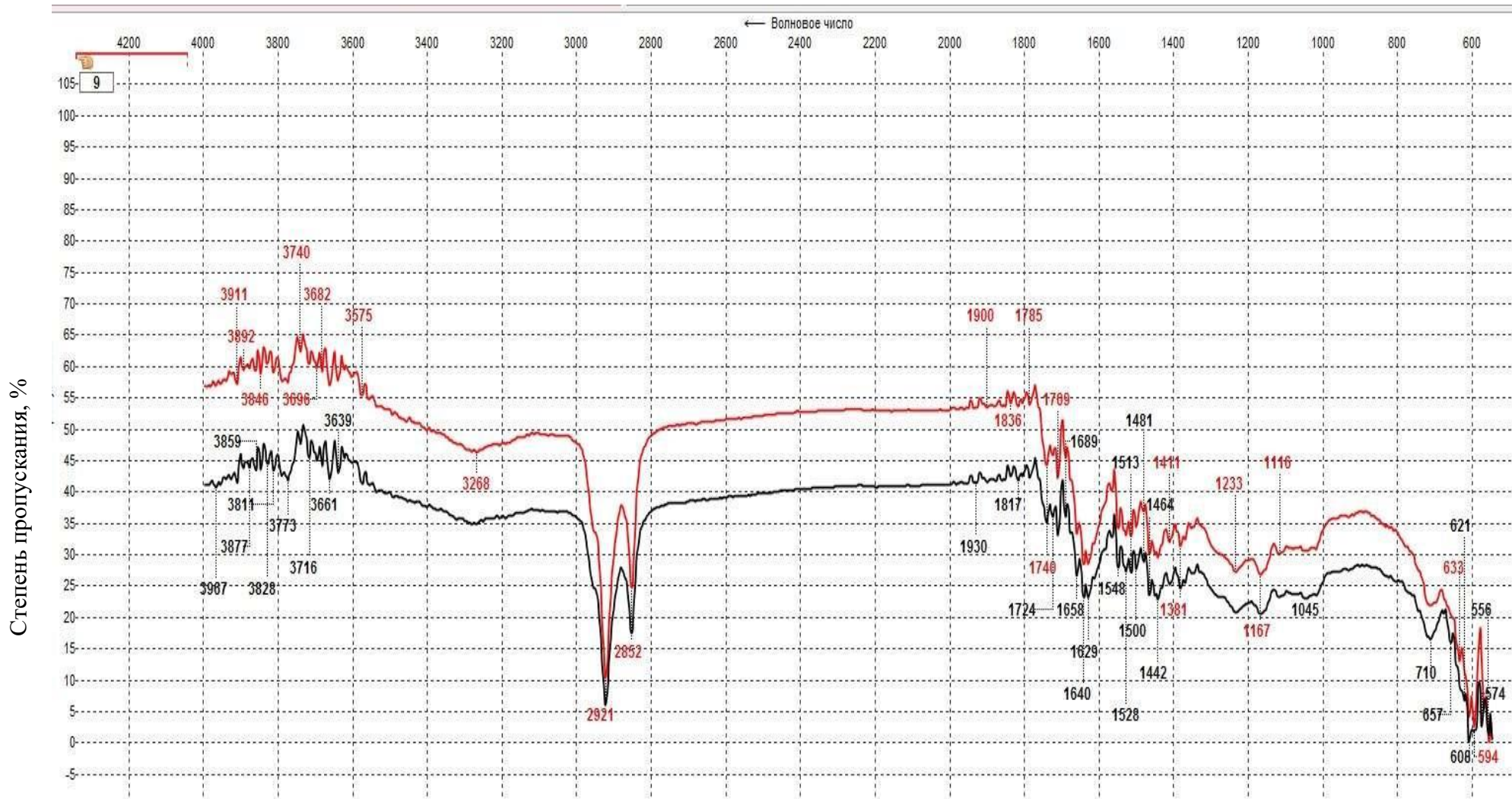


Рис. 4.36 – ИК спектры шерстяного волокна для сукна шинельного, арт. 2С-4ОП: черный - контрольный образец; красный- наномодифицированный образец КРНС в режиме ННТП:  $P=25-27\text{Па}$ ,  $G_{\text{возд}} = 0,04\text{г/с}$ ,  $W_p=4,0\text{кВт}$ ,  $t=1\text{м/мин}$

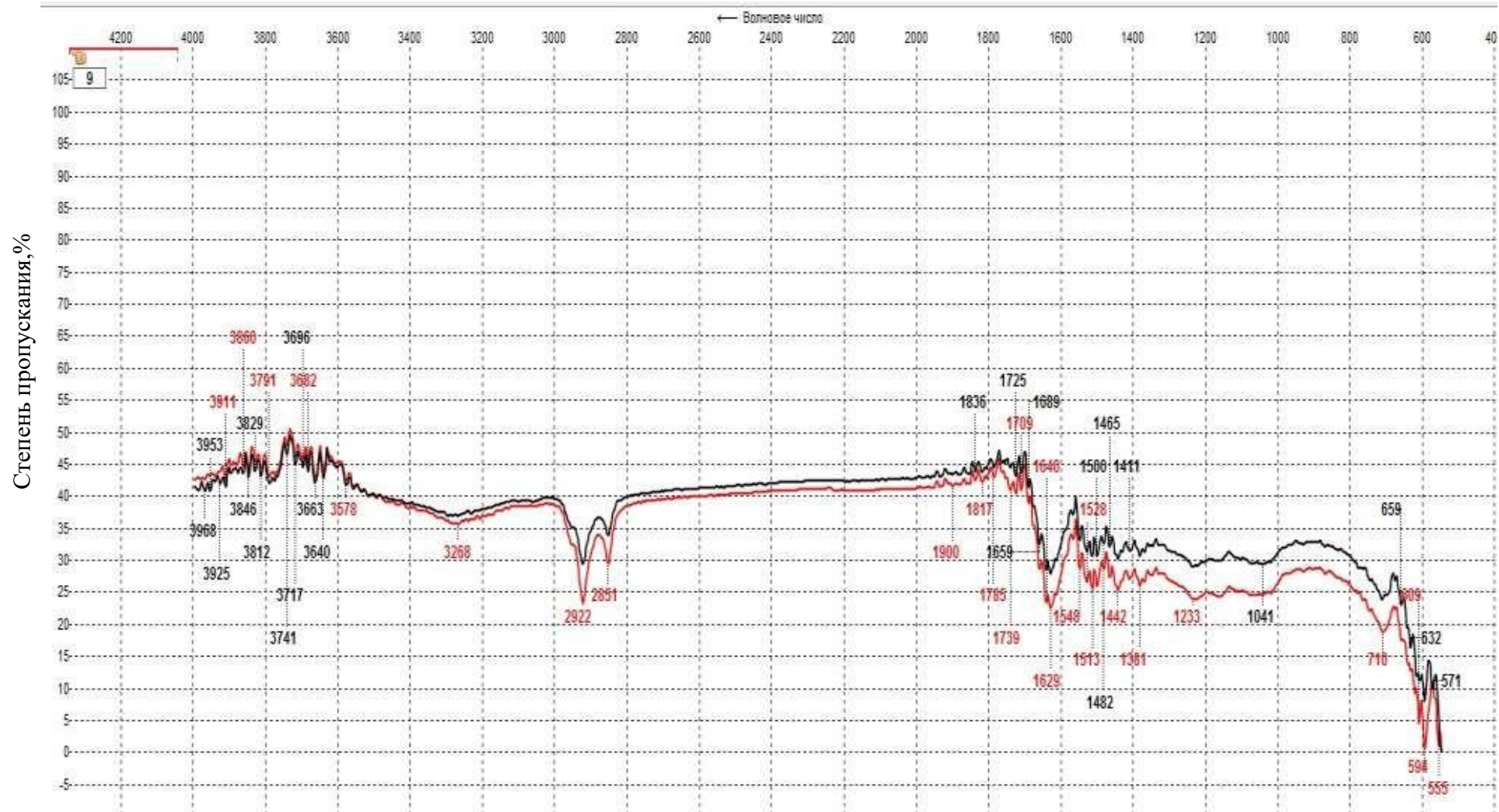


Рис. 4.37 – ИК спектры шерстяного волокна для сукна шинельного, арт. 2С-4ВО: черный - контрольный образец; красный- наномодифицированный образец КРНС в режиме ННТП:  $P=25-27\text{Па}$ ,  $G_{\text{возд}} = 0,04\text{г/с}$ ,  $W_p=4,0\text{кВт}$ ,  $t=1\text{м/мин}$

На рисунках 4.30 и 4.31 обнаружена широкая полоса, которая соответствует валентным колебаниям группы ОН ( $\nu_{\text{OH}}$ ), участвующей в меж- и внутримолекулярных Н-связях. Полосы поглощения, соответствующие колебаниям углеродного скелета (валентные колебания связи С-С), относительно малоинтенсивны и появляются в области 1100-700  $\text{см}^{-1}$ ; колебания группы  $\text{CH}_3$  проявляются в виде двух пиков при 2962  $\text{см}^{-1}$  и 2877  $\text{см}^{-1}$ . Пики при 2926 и 2853  $\text{см}^{-1}$  принадлежат группе  $\text{CH}_2$ , а группа СН представлена слабой полосой поглощения при 2890  $\text{см}^{-1}$ . Поглощение в областях 1400-1300  $\text{см}^{-1}$  и 700  $\text{см}^{-1}$  обусловлено деформационными колебаниями связи С-Н. Полосы связи С-Н находятся в трех областях: 3000-2800  $\text{см}^{-1}$ . Поглощение в области 3000-2800  $\text{см}^{-1}$  обусловлено валентными колебаниями С-Н. Интенсивность этих полос зависит от количества присутствующих групп.

Как видно из ИК-спектров на рис. 4.32 и 4.33, экспериментальные образцы суровых хлопковых волокон, наноструктурированных в плазме аргона в течение 5-20 мин каждый и затем наномодифицированные в КРНС, соответствуют валентным колебаниям ОН-групп ( $\nu_{\text{OH}}$ ), участвующих в меж- и внутримолекулярном Н-связях. Установлено, что она согласуется со спектром целлюлозы, которая имеет характерную полосу поглощения в широком диапазоне: 3507-3267  $\text{см}^{-1}$ .

На основании проведенных исследований установлено, что в данных ИК-спектрах, представленных на рисунках 4.32 и 4.33, где образцы обработаны в плазмообразующем газе аргон ( $\tau=5-20$  мин), а затем прошли наномодифицирование КРНС, существенного изменения химического состава не наблюдается по отношению к экспериментальным образцам с сильно выраженным изменением спектров хлопкового волокна, где применялся плазмообразующий газ воздух, а затем наномодифицирование КРНС (рис.4.30 и 4.31). Это свидетельствует о том, что наномодификация КРНС на предварительно наноструктурированных хлопковых волокнах

потоком ННТП не приводит к изменению химического состава исследуемых образцов.

Отсутствие полос поглощения, характерных для деформационных колебаний, на кривых спектрограммы целлюлозы позволяет наблюдать изменения структурных параметров, характеризующих перераспределение систем водородных связей в целлюлозном материале. Улучшение адсорбционных и кинетических свойств волокон до наноструктурирования по сравнению с контрольными волокнами, вероятно, связано с изменением соотношения аморфной и кристаллической фаз и морфологии поверхности полимера в процессе обработки материала в потоке ННТП, что увеличивает удельную поверхность наноструктурированного материала.

ИК-спектры (рис. 4.34 и 4.35) 41% хлопка и 59% льняных суровых и расшлихтованных волокон измерены в режиме нарушенного полного отражения для контрольных, наноструктурированных и наномодифицированных образцов. Полученные ИК-спектры (рис. 4.34 и 4.35) на контрольных образцах суровых полульняных волокон и образцах, наномодифицированных КРНС, показали, что полосы связи С-Н расположены в трех областях около  $2922-2852\text{ см}^{-1}$ ,  $1427-1338\text{ см}^{-1}$  и  $714-655\text{ см}^{-1}$ . Последние два пика обнаружены после наномодификации суровых полульняных волокон с КРНС: поглощение в области  $2921-2852\text{ см}^{-1}$  обусловлено валентными колебаниями С-Н групп,  $1156-1159\text{ см}^{-1}$  искажающими колебаниями ОН и  $\text{CH}_2$  групп ( $\delta\text{OH}+\delta\text{CH}_2$ ),  $1013-1051\text{ см}^{-1}$  полосами, соответствующими асимметричным валентным электронным колебаниям С-О-С мостиков целлюлозного кольца ( $\gamma\text{aC-O-C}$ ).

В расшлихтованных образцах полульняных волокон, пропитанных КРНС (рис. 4.35), соответствующие полосы в основном сохранены по сравнению с контрольными образцами. Обнаружены полосы при  $1513\text{ см}^{-1}$  и  $1710\text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям С=О углеродного кольца целлюлозы.

Согласно результатам исследования, в экспериментальных наномодифицированных образцах наблюдалась четкая целлюлозная структура, что, вероятно, связано с предварительным наноструктурированием волокнистого материала и очисткой поверхности. Других изменений не наблюдалось.

Отсутствие существенных изменений в ИК-спектрах свидетельствует о том, что изменения, происходящие на поверхности льняных и хлопковых волокон незначительны. Концентрация функциональных групп, образовавшихся в результате наномодификации КРНС недостаточна для идентификации функциональных групп методом ИК-спектроскопии.

Результаты ИК-спектроскопии экспериментальных образцов шерстяных волокон, пропитанных огнезащитной пропиткой 2С-4ОП и маслородоотталкивающей пропиткой 2С-4ВО, представлены на рисунках 4.36 и 4.37 соответственно.

Как видно из рисунков 4.36 и 4.37, в результате наномодификации КРНС экспериментальных образцов шерстяных волокон в диапазоне от  $1500\text{ см}^{-1}$  до  $1836\text{ см}^{-1}$  обнаружены полосы, отвечающие за моновалентные и деформационные колебания  $\text{C}=\text{O}$ . Эта серия полос относится к функциональным группам, появившимся в результате наномодификации КРНС.

Широкий пик при  $1513\text{ см}^{-1}$  представляет собой искажающие колебания связи  $\text{NH}$  и хорошо различим; пик при  $1689\text{ см}^{-1}$  представляет собой валентные колебания амидной группы; наличие полосы поглощения при  $1740\text{ см}^{-1}$  обусловлено колебаниями группы  $\text{C}=\text{O}$  и ее присутствие указывает на процесс окисления кератина шерсти кислородом воздуха; короткий сдвиг полосы поглощения при  $1724\text{ см}^{-1}$  указывает на образование нефтехимических связей. Сдвиг полосы поглощения при  $1233\text{ см}^{-1}$  также указывает на процесс окисления, что интерпретируется как деформационные колебания групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{OH}$ , и улучшает удаление из нее растительных примесей.

Результаты исследования ИК-спектроскопии показывают, что в экспериментальных образцах наномодифицированной шерсти, пропитанных антипиреном 2С-4ОП, не наблюдается существенных изменений в химическом составе исследуемых экспериментальных образцов, что свидетельствует о том, что наномодификация КРНС не приводит к изменению химического состава исследуемых волокон.

Как видно из рисунка 4.37, в наномодифицированном экспериментальном образце «Сукно шинельное 2С-4ВО» с содержанием шерстяного волокна и водоотталкивающей пропиткой кардинальных отличий не наблюдалось. В спектре также наблюдались сигналы в диапазоне 1513-1817  $\text{см}^{-1}$ . Эта серия сигналов относится к функциональным группам, появившимся в результате наномодификации КРНС: широкий пик при 1629-1548  $\text{см}^{-1}$  представляет NH-связи и четко выделяет деформационные колебания; пик при 1689  $\text{см}^{-1}$  представляет валентные колебания амидной группы; интенсивный пик при 1709  $\text{см}^{-1}$  является сигналом валентных колебаний C=O сигнал валентных колебаний. После наномодификации шерстяного волокна КРНС наблюдается незначительное увеличение количества групп C=O и очистка поверхности за счет обнаружения водородных связей.

Таким образом, наномодификация экспериментальных шерстяных волокон, предварительно наноструктурированных потоком ННТП, привела к частичному сжатию шерстяных волокон и повышению их прочности. По результатам микроскопических и АСМ исследований, для дальнейших исследований в качестве режима закрепления наночастиц серебра методом ННТП при  $P_k = 25-27$  Па;  $W_p = 4,0$  кВт;  $G_{\text{возд}} = 0,04$  г/с;  $\tau = 1$  м/мин является наиболее эффективным для наномодификации кутикулы шерстяных волокон.

При получении ТМС с бактерицидным эффектом важным вопросом является сокращение периода наномодификации гидрофильных текстильных материалов и изделий из них, а также повышение устойчивости антимикробного эффекта к влажно-тепловой обработке. Такие материалы

должны обладать высокой антимикробной активностью и подавлять репродуктивные функции микроорганизмов, но в то же время не подавлять иммунную систему человека.

Для пропитки препаратами на водной основе с целью получения бактерицидного текстильного материала, актуальной остается проблема регулирования гидрофильности его поверхности. Для исследования влияния процесса наномодифицирования на стойкость гидрофильных свойств ТМС измерили такие параметры, как капиллярное действие и смачиваемость, то есть измеряли высоту подъема столба жидкости на материале, краевой угол смачивания и время растекания капель по поверхности материала.

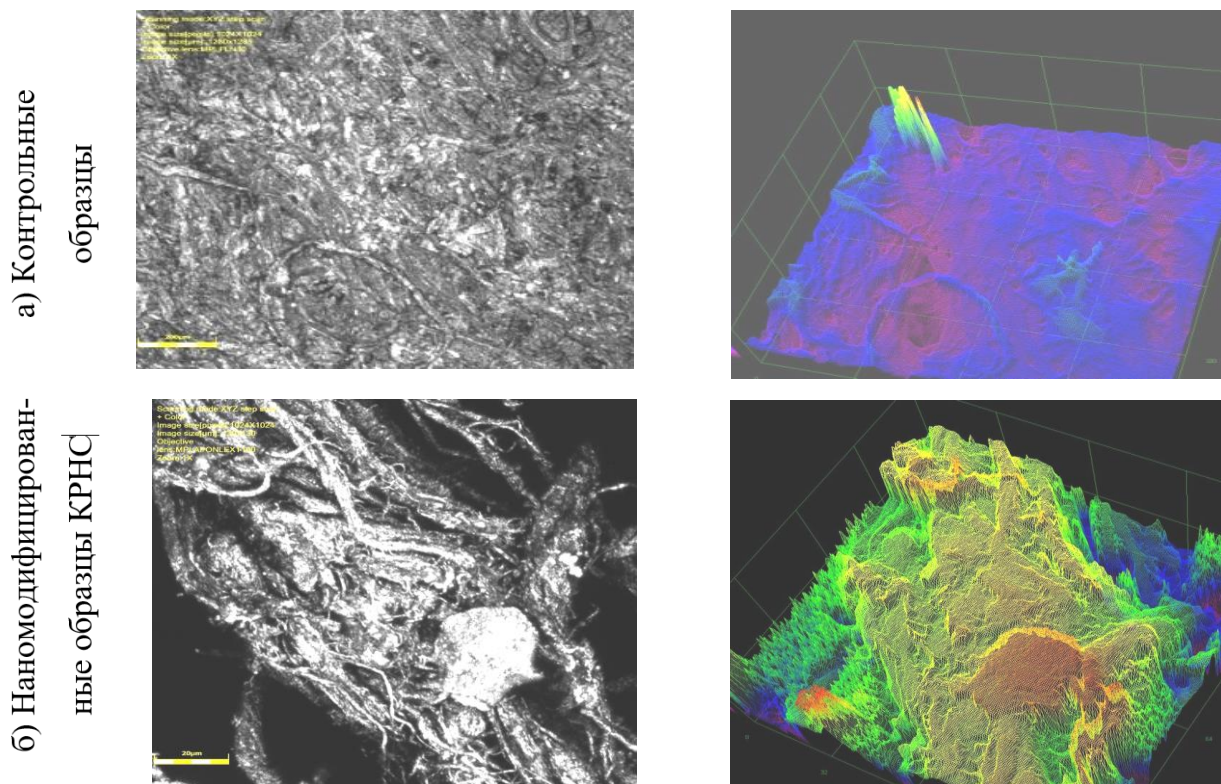
Таким образом, экспериментальные исследования нано- и микроструктуры опытных образцов наномодифицированных ТМС полностью подтверждают результаты экспериментальных исследований основных технических характеристик материалов.

#### **4.6 Экспериментальные исследования нано-и микроструктуры наномодифицированных кожевенных материалов для спецодежды**

КМС наблюдался со стороны сетчатого слоя, а результаты КЛСМ показали различия в рельефе поверхностного слоя спилков (рис. 4.38). Различия в качестве промежуточного слоя и шероховатости поверхности КМС объясняются отбором проб из разных производственных партий и неравномерной толщиной [429].

**3D-микроскопия.** При исследовании КМС с помощью конфокальной лазерной сканирующей 3D-микроскопии обнаружены характерные зоны светорассеяния. Как видно из рисунка 4.38 а, структура поверхностного слоя близка к структуре наномодифицированных образцов КМС из натуральной одежды, при этом в образцах, получивших наполнитель из наночастиц серебра, наблюдается бездефектная поверхность с четким рисунком мереи.





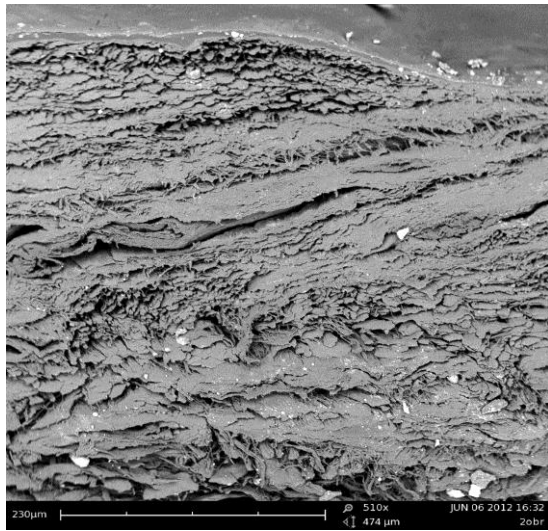
в отраженном свете

модель рельефа поверхности

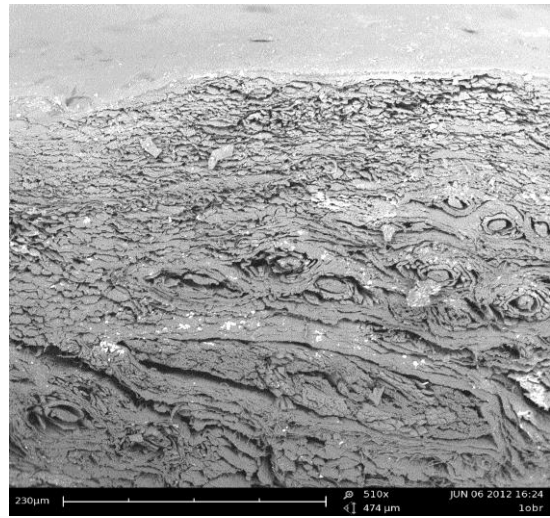
Рис. 4.38 – КЛСМ - изображение поверхности КМС из спилка  
 Режим фиксации КРНС в потоке ННТП:  $W_p=1,55\text{кВт}$ ;  $\tau=5\text{ мин}$ ;  
 $G_{\text{Ag/пропан-бутан}} = 0,04\text{г/с}$ ;  $P_k=26,6\text{ Па}$

Экспериментальные образцы, наномодифицированные КРНС без модификации ННТП (рис. 4.38б), имеют дифференцированную структуру поверхности; микроструктура поверхности КМС показывает, что коллагеновые волокна и пучки волокон переплетены друг с другом. Отдельные пучки волокон уплотнены, а количество светоотражающих дисперсных частиц и агрегатов минимально. Данное исследование показывает, что комбинированное воздействие коллагена дермы и серебра, вероятно, будет наблюдаться при совместном воздействии наномодифицирования КРНС и наноструктурирования ННТП.

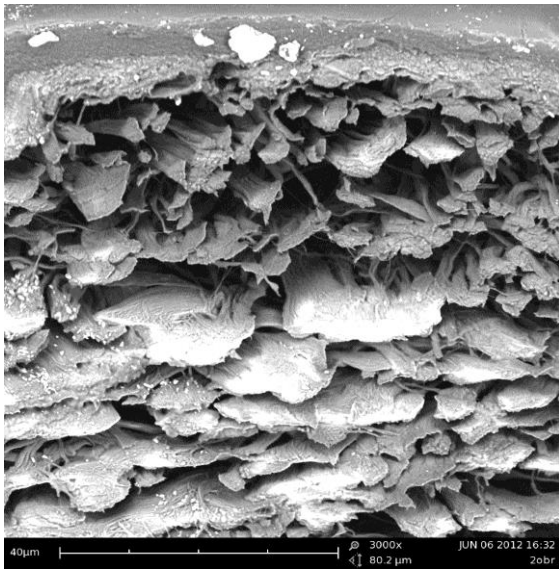
*Поперечный срез КМС.* Для получения данных о микроструктурных изменениях в образцах КМС из спилка после наномодифицирования КРНС и ННТП обработки сделаны микрофотографии срезов образцов с помощью инвертированного микроскопа Olympus GX71 (рис. 4.39).



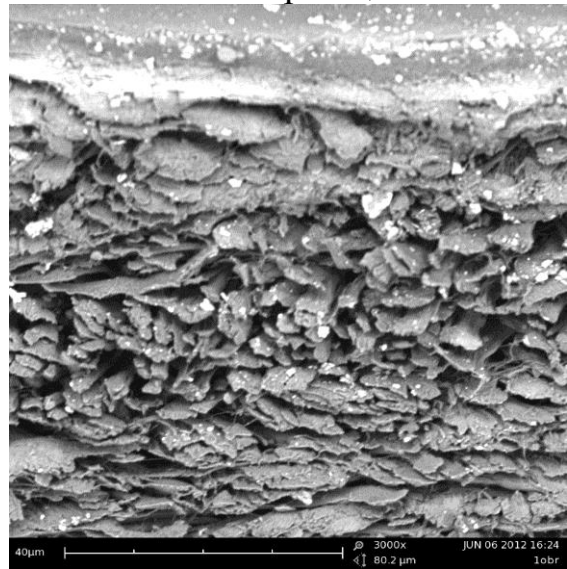
а – контрольный образец КМС  
x510



б – наномодифицированный КМС  
+ННТП образец x 510



в – контрольный образец КМС  
x 3000



г – наномодифицированный  
КМС+ННТП образец x3000

Рис. 4.39 – Микрофотография поперечного среза экспериментальных образцов КМС из спилка. Режим фиксации КРС в потоке ННТП:  $W_p=1,55\text{кВт}$ ;  $\tau=5\text{ мин}$ ;  $G_{\text{Ar/пропан-бутан}}=0,04\text{г/с}$ ;  $P_k=26,6\text{ Па}$

На микрофотографиях полученных срезов (рис. 4.39) видны конформационные изменения в структуре экспериментальных образцов КМС. Экспериментальный образец наномодифицированного КМС характеризуется более развитой структурой в объеме материала и более плотной структурой на поверхности. Это связано с двумя процессами, происходящими одновременно при наноструктурировании КМС с помощью

ННТП, а именно, обработкой поверхностного слоя, которая определяется объемной наномодификацией пор поверхностного слоя, и наномодификацией внутренней пористой структуры материала.

Внешняя поверхность экспериментального образца КМС подвергается низкоэнергетической ионной бомбардировке со стороны слоя положительно заряженной плазмы, энергия этого воздействия составляет 35-100 эВ. В результате бомбардировки углеводородный газ, образующий плазму, распадается на углерод и радикалы, образуя на поверхности КМС устойчивый гидрофобный слой. Это возможно при использовании аргона - инертного плазмообразующего газа с достаточно высокой энергией ионной рекомбинации. Полученные результаты подтверждают, что применение смеси пропана с бутаном в качестве плазмообразующих газов для ННТП - обработки КМС благоприятно для получения гидрофобной кожи для специальной одежды с улучшенными физико-механическими свойствами.

Для подтверждения изменений надмолекулярной структуры дермы сделаны микрофотографии срезов кожи из спилка, наномодифицированной наночастицами серебра и ННТП (рис. 4.39 б,г).

**Атомно-силовая микроскопия** контрольных и экспериментальных образцов наномодифицированной кожи КРНС представлена на рисунке 4.40. На основании полученных результатов исследования методом АСМ оценили изменения экспериментальных образцов КМС после наномодифицирования их КРНС и закрепления потоком ННТП пониженного давления. Полученные изображения показали, что морфологический рисунок поверхности КМС на первый взгляд отличается. Однако после анализа изображений поверхностей спилка с пропиткой и без нее, полученные наномодифицированные КМС-изображения близки по характеру, что, очевидно, связано с разницей в разрешающей способности этих методов, то есть грубые контуры объекта более четко проявляются в режиме АСМ.

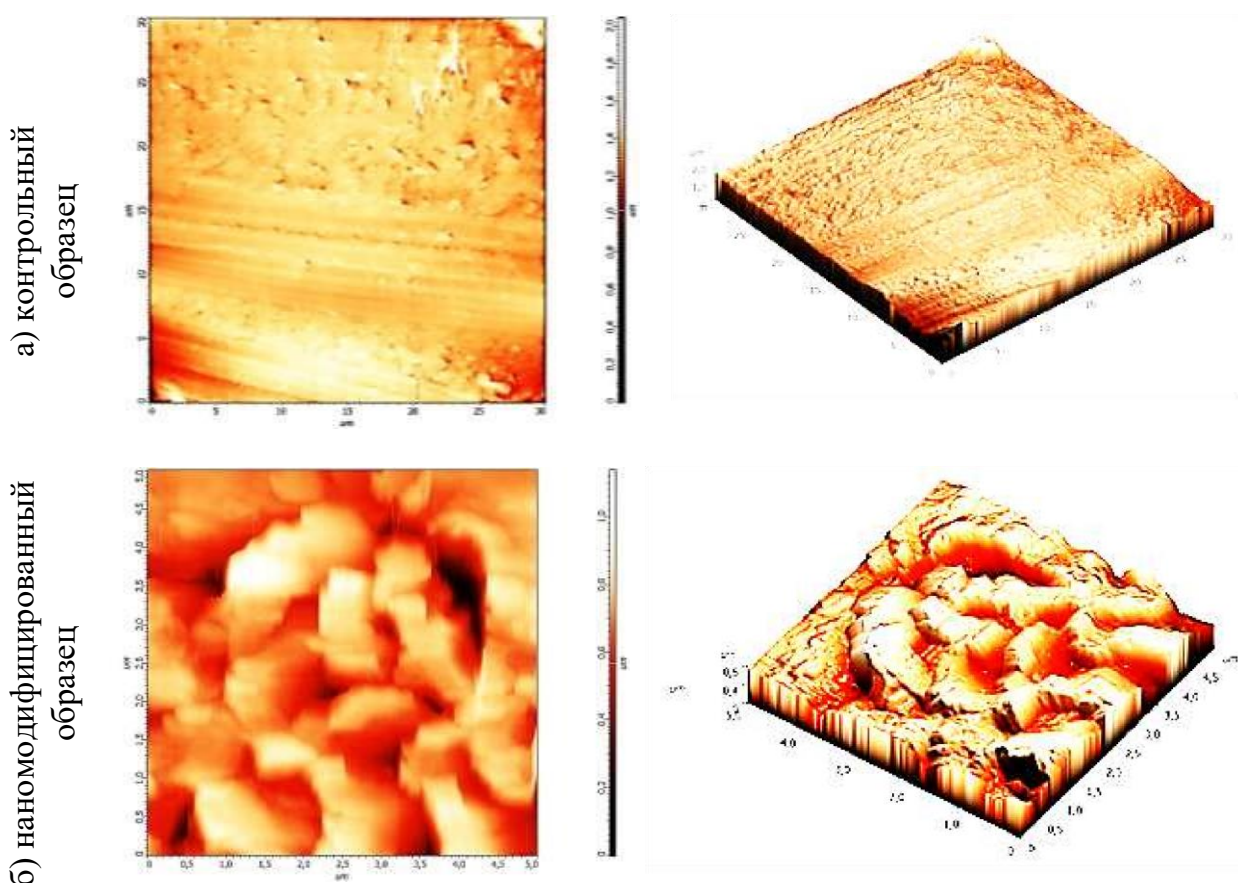


Рис. 4.40 - АСМ-изображение поверхности КМС из спилка.  
 Режим фиксации КРНС с использованием ННТП:  
 Режим фиксации КРНС в потоке ННТП:  $W_p=1,55\text{кВт}$ ;  $\tau=5$  мин;  
 $G_{\text{Ag/пропан-бутан}} = 0,04\text{г/с}$ ;  $P_k=26,6$  Па

Как показали исследовательские испытания, КМС контрольных экспериментальных образцов (рис. 4.40) имеет хорошо контрастную гистологическую структуру. Экспериментальные образцы КМС после наномодифицирования КРНС и их закрепления ННТП имели уплотненную эпидермальную структуру и значительные дефекты в виде межклеточных трещин, которые сгладились в результате наномодификации КРНС.

**ИК-спектры КМС.** При анализе химического состава экспериментальных образцов наномодифицированного спилка КМС использовалась ИК-Фурье спектроскопия, выполненная на ИК-Фурье спектрометре FT-801. На рисунках 4.41-4.43 представлены спектры экспериментальных образцов кожевенного материала из спилка, наномодифицированного КРНС.

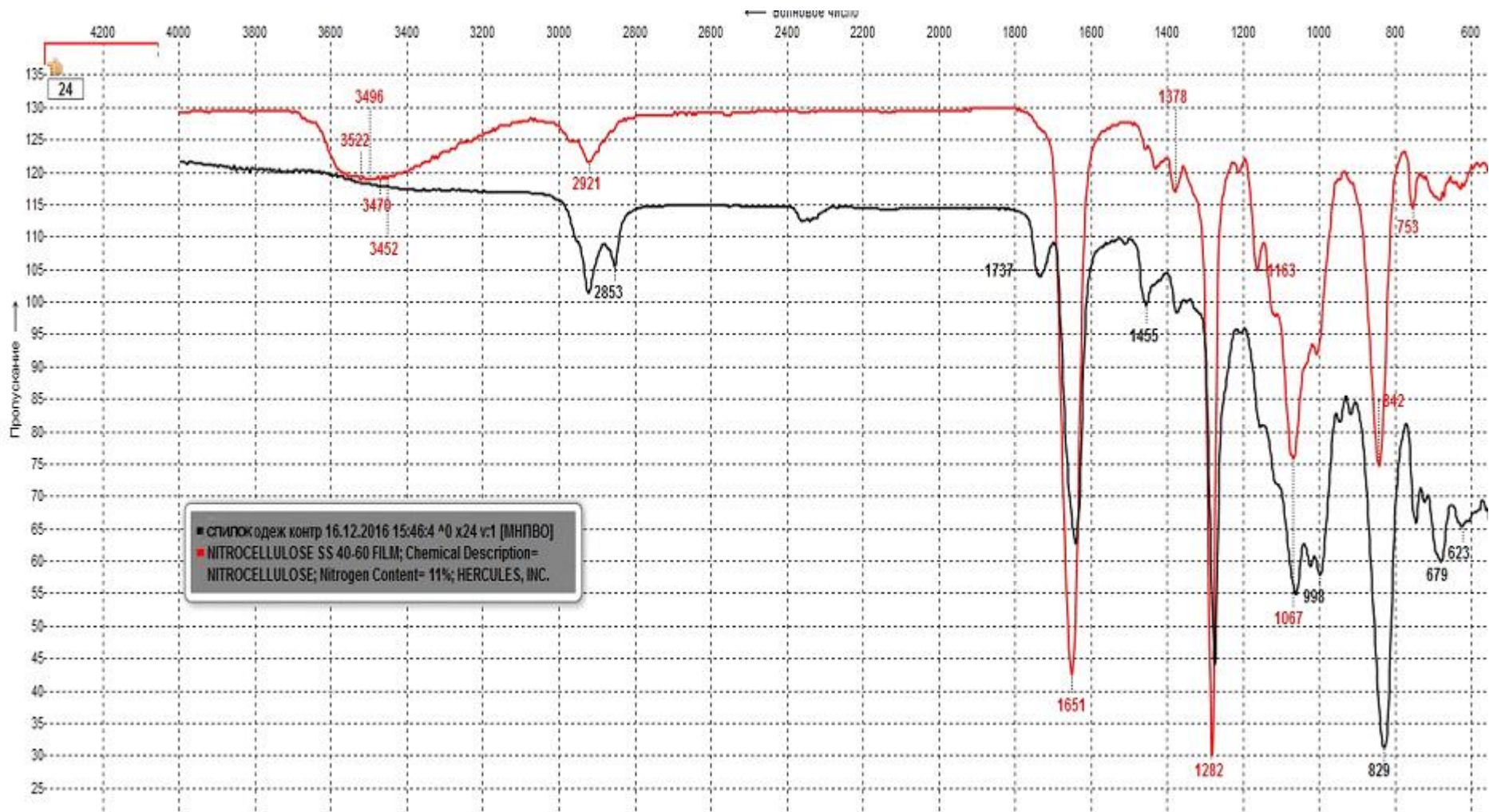


Рис. 4.41- Сравнительный анализ ИК- спектров спилка: черный- контрольный образец; красный - аналог из спектральной библиотеки

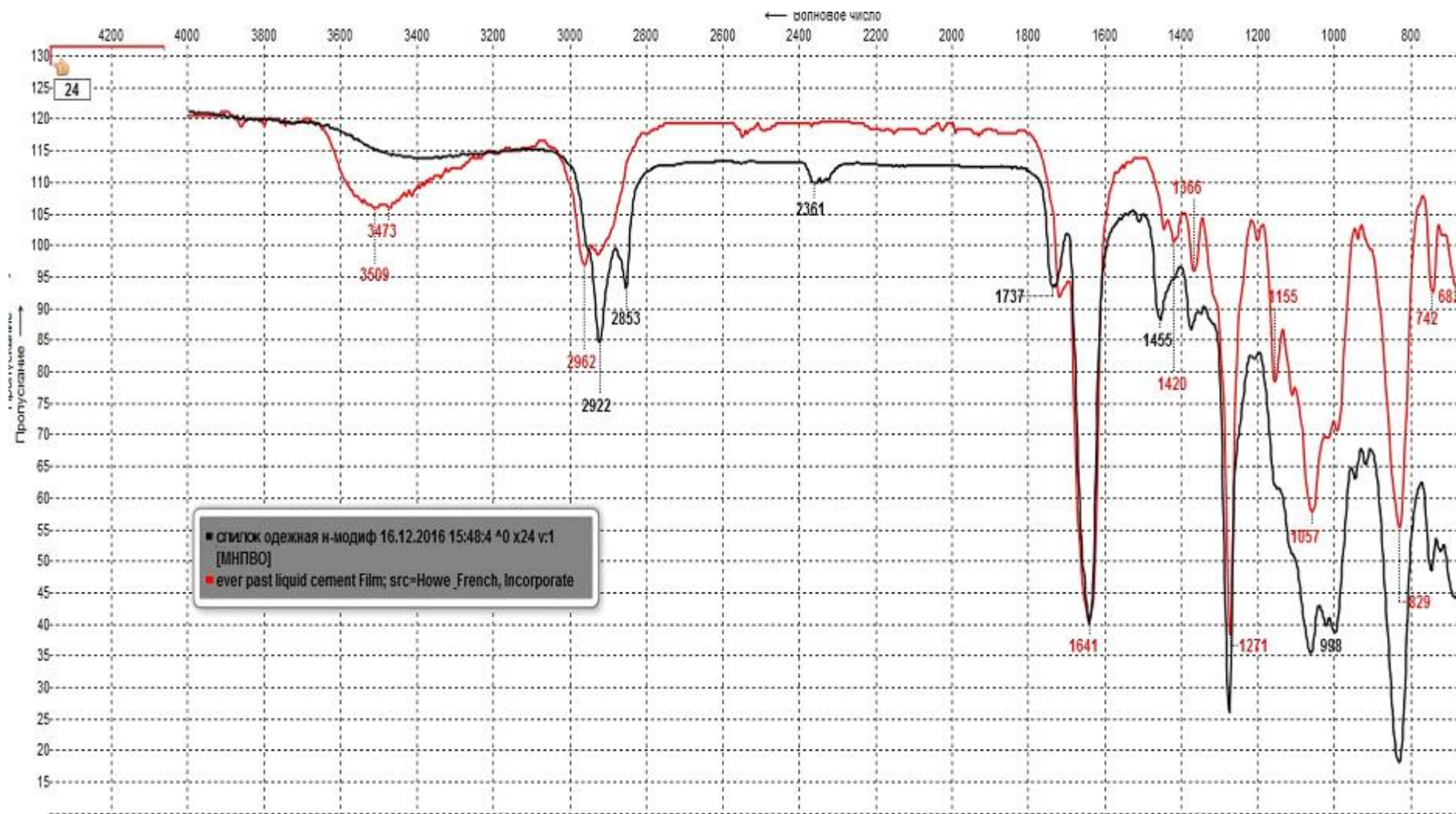


Рис. 4.42- Сравнительный анализ ИК- спектров спилка: черный- наномодифицированный образец; красный - аналог из спектральной библиотеки

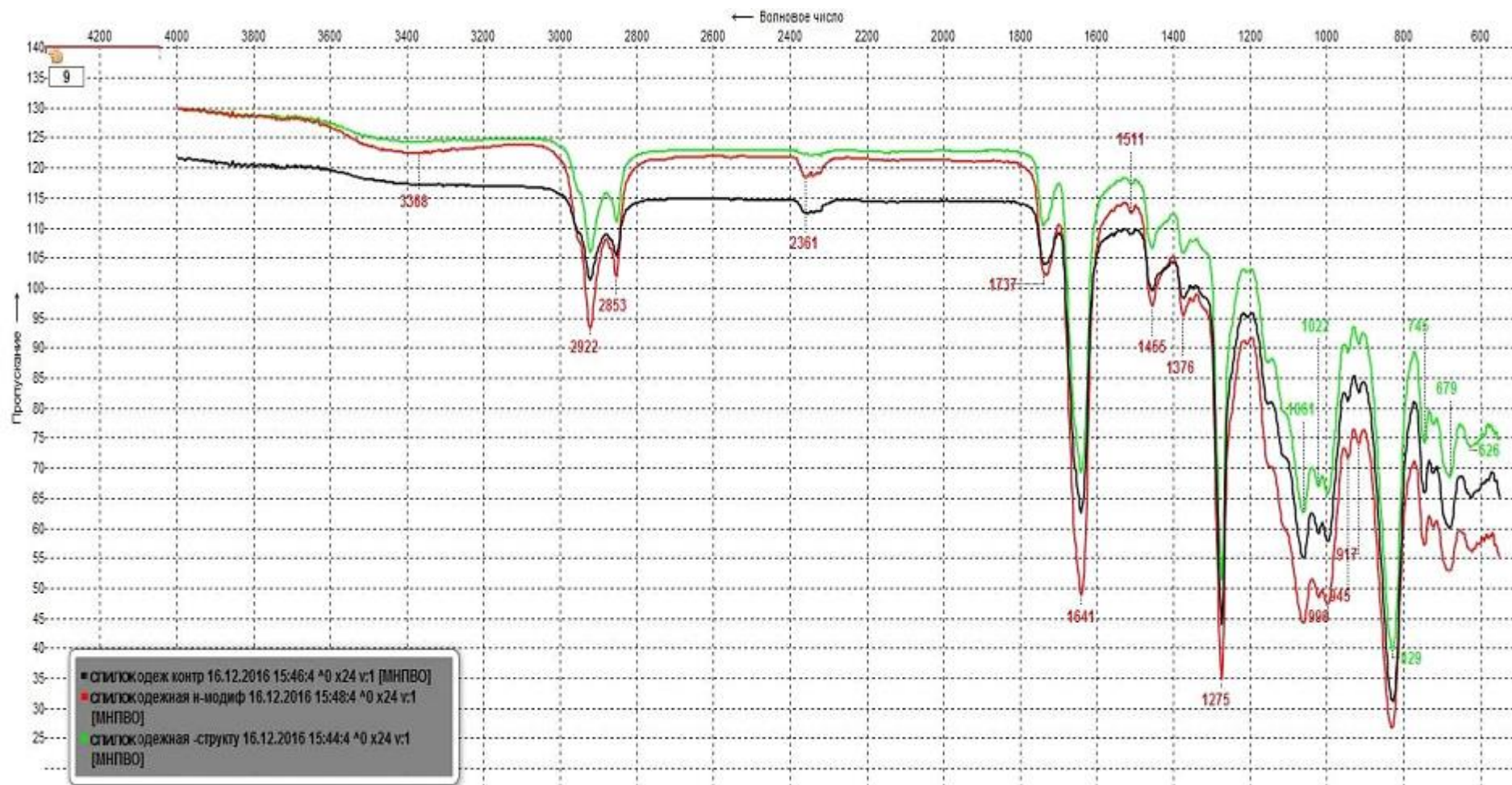


Рис. 4.43- Сравнительные ИК - спектры КМС из спилка:  
 зеленый - контрольный образец; черный - предварительно наноструктурированный в потоке ННТП;  
 красный - наномодифицированный КРНС  
 Режим фиксации КРНС в потоке ННТП:  $W_p=1,55\text{кВт}$ ;  $\tau=5\text{ мин}$ ;  $G_{\text{Ag/пропан-бутан}} = 0,04\text{г/с}$ ;  $P_k=26,6\text{ Па}$

Анализ ИК-спектров КМС из спилка показывает, что полоса при  $829\text{ см}^{-1}$  принадлежит валентному колебанию С-С;  $998 - 1057\text{ см}^{-1}$  смешанное колебание С-С и СН групп; валентное колебание С-О с широким пиком при  $1155 - 1022\text{ см}^{-1}$  обычно принадлежат первичным гидроксильным группам и являются заметными. Колебания между  $1163$  и  $1200\text{ см}^{-1}$  принадлежат вторичным группам С-О и группируются у поверхности; сигналы при  $1366$  и  $1455\text{ см}^{-1}$  соответствуют веерным и крутильным колебаниям СН и  $\text{CH}_2$ , которые имеют низкую интенсивность.

Сигналы при  $1455 - 1511\text{ см}^{-1}$  соответствуют ароматической составляющей коллагена. Судя по интенсивности, на поверхности расположено значительное количество функциональных групп. Выделяется дублетный сигнал при  $1641\text{ см}^{-1}$ , принадлежащий карбонильной группе С=О, что свидетельствует об окислительной обработке образца. Сигналы карбоксильных групп не сильны, что свидетельствует об их малой распространенности в поверхностном слое; сигналы при  $2922$  и  $2853\text{ см}^{-1}$  соответствуют свободным валентным колебаниям С-Н.

Таким образом, можно сделать вывод, что процесс окисления был незначительным, так как на поверхности контрольного и наномодифицированного кожевенного материала образовались ветви, содержащие карбоксильные группы, то есть за счет наличия окисленного слоя наночастиц серебра на поверхности кожевенного полуфабриката. После предварительного наноструктурирования в потоке ННТП пониженного давления спилки наномодифицировали КРНС, на поверхности дубленого материала образовались многочисленные ответвления, содержащие ароматические кислоты или эфиры, которые немного способствовали процессу окисления из-за наличия окисленного слоя наночастиц серебра на поверхности дубленого полуфабриката.



Экспериментальные исследования нано- и микроструктуры опытных образцов КМС полностью подтверждают высокую степень согласия экспериментальных результатов по основным техническим свойствам отделанной дубленой кожи для спецодежды.

### **Выводы по главе**

1. Предложена технология наномодифицирования ТМС и КМС из спилка с использованием комбинированной пропитки КРНС предварительно наноструктурированных МТКМС потоком ННТП пониженного давления с целью повышения показателей их качества.

2. Воздействие КРНС и закрепление потоком ННТП пониженного давления с плазмообразующими газами аргоном, воздухом и пропан-бутаном изменяет качественные показатели (физико-механические, гигиенические и бактерицидные свойства) образцов МТКМС, что подтверждено серией экспериментальных исследований.

3. Относительная разрывная нагрузка ТМС после плазменного наномодифицирования увеличилась от 5,6 до 12,0 % (основа) и от 16,0 до 18,8% (уток) в зависимости от типа содержания волокон, а относительное разрывное удлинение составило от 12 до 24,7 % (основа) и от 6,7 до 14,2 % (уток), что достигается за счет дополнительного повышения кристалличности волокон.

4. Выявлено, что наноструктурирование ТМС повышает износостойкость полульняных тканей в 5,2 раза и на 30,4% тканей из сукна, что приводит к повышению поверхностной плотности и предотвращению преждевременного износа спецодежды.

5. Установлено, что наномодифицирование КРНС может снизить жесткость ТМС «Сукно шинельное» от 10 до 12,9% , а в ТМС «Полульняная парусина» от 9,4 до 12,1%, как в суровых, так и расшлихтованных тканях, а также вызвать обратный процесс этого

увеличения, приводящий к частичному разрушению ТМС и структурным изменениям в микроструктуре волокон при увеличении мощности разряда.

6. Установлено, что наномодифицирование КРНС позволило повысить показатели качества, характеризующие гигиенические свойства ТМС (водоупорность повысилась до 104,8%, гигроскопичность с изнаночной стороны ткани до 20,5%) по сравнению с контрольным образцом в результате использования особопрочных комбинированных гидрофобных и огнестойких пропиток, КРНС с лицевой поверхности ТМС и увеличения пористости волокон.

7. Выявлено, что МТС «Полульняная парусина» и «Сукно шинельное» с огнестойкой пропиткой не поддерживают горение при воздействии открытого пламени в течение 480-600с. Максимальные значения остаточной относительной  $P_n$  наблюдалось в наномодифицированных образцах ТМС «Сукно шинельное», соответственно до 182,5% по основе и 131,4% по утку, в ТМС «Полульняная парусина» относительная  $P_n$  составила 60,7 % по основе, а также 55,15% по утку по сравнению с контрольными образцами, что связано с увеличением пористости МТС после наноструктурирования ННТП, что позволяет глубже проникать раствору антипирена и КРНС.

8. Определены коэффициенты биостойкости для исследуемых ТМС, которые снижаются с увеличением времени воздействия микроорганизмов, причем действие бактерий *Escherichia coli* O55 сильнее, чем действие естественной микрофлоры и бактерий *Bacillus subtilis*. Средняя скорость снижения разрушающего напряжения под действием бактерий *Escherichia coli* O55 в контрольных образцах – 2,54% в сутки, соответственно в наноструктурированных ТМС скорость ниже в 2,7 раз и наномодифицированных образцах в 4,0 раза, где имеется КРНС и проявляется высокая антимикробная активность.

9. Установлено, что наномодифицированный КМС по предложенной методике (раздел 4.1) с использованием КРНС, обладает высокими физико-механическими и защитными свойствами: на 41,8 % выше предел прочности и на 46,4% выше удлинение при растяжении 10 МПа, на 16,4% выше стойкость к истиранию, на 15,07% выше краевой угол смачивания ( $<107^0$ ), гигроскопичность на 44,3%, влагоотдача на 30,6%, устойчивость окраски к сухому / мокрому трению до 4/3 баллов за счет дополнительного упорядочения компоненты коллагеновых волокон и улучшения кристалличности вторичной структуры молекулярной  $\alpha$ -спирали за счет внедрения КРНС.

10. Экспериментально доказано, что концентрация 0,5% наночастиц серебра является оптимальной для наномодифицирования КМС, при этом средняя скорость снижения разрушающего напряжения образцов КМС под действием микрофлоры *Bacillus subtilis* в контрольных образцах составляет 2,1% в сутки, в наномодифицированных ННТП+КРНС – 0,41% в сутки, а под действием бактерий *Escherichia coli* O55 в контрольных образцах средняя скорость снижения разрушающего напряжения – 2,2% в сутки, соответственно в наномодифицированных КМС скорость ниже в 3,8 раза, относительно контрольных образцов.

11. Установлено, что чешуйчатый слой является внешней защитной оболочкой шерстяного волокна ТМС и наночастицы серебра осаждаются на его поверхности под воздействием потока ННТП в поровом объеме материала, где реализуется объемная модификация, которая способствует конформационным изменениям в полимерах, расщепляет или укрепляет межмолекулярные связи и облегчает проникновение КРНС в объем кератиновых волокон, и прочно закрепляются, что приводит к сглаживанию рельефа поверхности экспериментальных образцов, благодаря возможности поддержания плазмы при закреплении наночастиц серебра, что приводит к повышению прочности и износостойкости ТМС.

12. Установлено, что после наномодификации КРНС поверхность целлюлозосодержащих волокон стала более упорядоченной, появились наночастицы серебра и отдельные фибриллы толщиной от 100 до 200 нм, при этом микродефекты и трещины на поверхности волокон сглажены и равномерно закреплены по всей поверхности образцов.

13. Установлено, что после закрепления наночастиц серебра в потоке ННТП значения кристалличности несколько увеличиваются, что может быть связано с избирательным травлением аморфных областей поверхности волокна, то есть внешнего слоя, состоящего из нецеллюлозных природных и нанесенных примесей, и первичной стенки, которая менее регулярна, чем вторичная стенка, и, следовательно, менее кристаллична. При этом скорость химического превращения аморфной части поверхности волокна под воздействием плазмы выше, чем кристаллической, что приводит к появлению более развитой структуры поверхности и увеличению доли упорядоченных участков.

## **ГЛАВА V ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ И НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ СПЕЦОДЕЖДЫ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА**

В данной главе представлены физико-математические модели гидрофобной пропитки наночастицами серебра многофункциональных ТМС и КМС после наноструктурирования потоком ННТП пониженного давления и наномодифицирования КРНС, а также результаты теоретических исследований по определению пористости и удельной внутренней поверхности волокнистой структуры текстильных и кожевенных материалов. Полученные результаты исследований опубликованы в работах [396, 410, 430].

### **5.1 Теоретическая оценка внутренней структуры текстильных и кожевенных материалов для защитной одежды**

Пористость - одно из важнейших требований к текстильным и кожевенным материалам, используемое в техпроцессе отделочного производства с водоотталкивающей и огнестойкой пропитками. Оно положено в основу решения теоретических и практических задач, связанных с производством высококачественных ТМС и КМС. Пористость является важным свойством МТКМС и оказывает существенное влияние на диффузионную проницаемость и сорбционную способность к внутренней поверхности.

Пористость (%) контрольных и наноструктурированных ТМС и КМС оценивали с помощью газового адсорбционного анализатора следующими способами:

- кажущейся плотности (объемно-гравиметрический метод);
- истинной плотности (флотационный метод);
- удельной поверхности образцов (методом низкотемпературной адсорбции и десорбции паров азота).

Степень заполнения объема МТКМС порами определялась по формуле:

$$\Pi = [(V - V_H)/V] \cdot 100\%, \quad (5.1)$$

где  $V$  - объем материала, м<sup>3</sup>;

$V_H$  - объем материала, занятого нитями, из которых изготовлен материал.

Пористость рассчитывали исходя из средней и истинной плотности МТКМС определяли по формуле:

$$\Pi = [(q - q_m)/q] \cdot 100\% = (1 - q_m/q) \cdot 100\%, \quad (5.2)$$

где  $q$  - истинная поверхностная плотность материала;

$q_m$  - средняя поверхностная плотность материала.

*Объемно-гравиметрический метод* определения кажущейся плотности образцов достигнут путем измерения линейных размеров МТМКС в процессе удаления сорбированной воды.

Показатели, полученные при измерении толщины контрольного образца ( $Kn$ ) и наноструктурированного образца ( $Nn$ ), представлены в таблице 5.1.

Наноструктурирование МТКМС проводили с использованием плазменной обработки в режиме ННТП:

– при  $P_k = 25-27$  Па;  $W_p = 4,0$  кВт;  $\tau=1$ м/мин;  $G_{\text{возд.}} = 0,04$ г/с (ТМС «Сукно шинельное»);

– при  $P_k = 20-21$  Па;  $W_p = 3,5$  кВт;  $\tau=1$ м/мин;  $G_{\text{возд.}} = 0,04$ г/с (ТМС «Полульняная парусина»)

– при  $P_k = 26,6$  Па;  $W_p = 1,55$  кВт;  $\tau=7$ мин;  $G_{\text{Ar+пропан-бутан.}} = 0,04$ г/с (КМС из спилка).

Величину кажущейся плотности материалов  $\rho_v$  (г/см<sup>3</sup>) рассчитывали по формуле:

$$\rho_v = \frac{M}{l \cdot b \cdot h}, \quad (5.3)$$

где  $\rho_v$  - кажущаяся плотность материалов, г/см<sup>3</sup>;

$M$ - масса, г;  $l$  - длина, мм;  $b$  - ширина, мм;  $h$  - толщина, см.

Таблица 5.1 – Показатели толщины элементарной пробы образцов МТКМС

МТКМС	Контр/ ННТП	$h_i$ , мм										Сред. $h$ , мм
		$h_1$	$h_2$	$h_3$	$h_4$	$h_5$	$h_6$	$h_7$	$h_8$	$h_9$	$h_{10}$	
«Сукно шинельное» 2С-4ОП, состав шерсть -87% п/э-13%), п/п 760 г/м <sup>2</sup>	K1*	2,1	2,4	2,4	2,5	2,3	2,1	2,4	2,3	2,3	2,2	2,31± 0,25
	N1**	2,4	2,5	2,6	2,6	2,4	2,6	2,7	2,5	2,6	2,6	2,55± 0,2
«Сукно шинельное» 2С-4ВО, состав шерсть -87% п/э-13%), п/п 760 г/м <sup>2</sup>	K2	2,5	2,6	2,5	2,7	2,5	2,5	2,3	2,4	2,5	2,5	2,54± 0,2
	N2	2,6	2,7	2,8	2,8	2,6	2,7	2,7	2,8	2,7	2,7	2,62± 0,2
«Полульняная парусина» (59% лен, 41% хлопок), п/п 450±40 г/м <sup>2</sup>	K3	1,5	1,3	1,4	1,6	1,4	1,7	1,6	1,8	1,5	1,4	1,52± 0,2
	N3	1,6	1,8	1,6	1,7	1,8	1,6	1,7	1,6	1,8	1,8	1,70± 0,2
«Полульняная парусина» (50% лен, 50 % хлопок), п/п 550±40 г/м <sup>2</sup>	K4	1,6	1,7	1,4	1,6	1,5	1,7	1,6	1,5	1,5	1,4	1,55± 0,2
	N4	1,8	1,8	1,9	2,0	1,8	1,9	1,8	1,9	1,7	1,8	1,84± 0,2
Кожевенный материал для спецодежды (спилок)	K5	1,8	1,7	1,7	1,6	1,4	1,5	1,7	1,8	1,6	1,8	1,66± 0,2
	N5	1,9	1,8	2,1	1,8	1,8	1,9	1,9	2,0	2,0	1,9	1,91± 0,2

где \*K1, K2, K3.... контрольные образцы, \*\*N1, N2, N3...наноструктурированные образцы

Установлено, что толщина образцов МТКМС оказалась выше для наноструктурированных образцов и варьировалась от 0,04 до 0,29 мм, что составляет 18,7% в зависимости от видов текстильных материалов, а для кожевенного материала на 0,25 мм (15,06%) относительно контрольных образцов (табл.5.1).

Расчетные показатели кажущейся плотности, как на контрольных, так и наноструктурированных МТКМС представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Показатели кажущейся плотности МТКМС

Контр/ ННТП	Виды МТКМС	Масса МТКМС, ( <i>M</i> , г)	Размеры образцов, см			$\rho_v$ , г/см <sup>3</sup>
			<i>l</i>	<i>b</i>	<i>h</i>	
<i>K1</i>	«Сукно шинельное»	9,498	10,2	9,4	0,232	0,409
<i>N1</i>	2С-4ОП, состав шерсть -87% п/э- 13%), п/п 760 г/м <sup>2</sup>	10,106	10,2	9,5	0,255	0,427
<i>K2</i>	«Сукно шинельное»	11,546	10,4	9,6	0,257	0,432
<i>N2</i>	2С-4ВО, состав шерсть -87% п/э- 13%), п/п 760 г/м <sup>2</sup>	11,712	10,6	9,8	0,261	0,450
<i>K3</i>	«Полульняная парусина»	6,296	9,0	9,4	0,152	0,467
<i>N3</i>	(59% лен, 41% хлопок), п/п 450±40 г/м <sup>2</sup>	7,002	9,2	9,8	0,170	0,479
<i>K4</i>	«Полульняная парусина»	6,796	9,0	9,4	0,155	0,507
<i>N4</i>	(50% лен, 50 % хлопок), п/п 550±40 г/м <sup>2</sup>	7,887	9,2	9,8	0,184	0,486
<i>K5</i>	Кожевенный материал для спецодежды	8,239	8,0	8,5	0,166	0,627
<i>N5</i>	(спилок)	9,511	8,8	8,6	0,191	0,766

ННТП обработка осуществлялась в выбранных режимах: для «Сукна шинельного» при  $P_k=25-27$  Па;  $W_p=4,0$  кВт;  $\tau=1$ м/мин и  $G_{возд.}=0,04$ г/с; для «Парусины полульняной» при  $P_k = 20-21$  Па;  $W_p = 3,5$  кВт;  $\tau=1$ м/мин и  $G_{возд.} = 0,04$ г/с и кожевенный материал для спецодежды при  $P_k = 26,6$  Па;  $W_p = 1,55$  кВт;  $\tau=7$ мин и  $G_{Ag+пропан-бутан.} = 0,04$ г/с.

В результате проведенных расчетов установлено, что плотность кажущаяся уменьшилась у наноструктурированных текстильных материалов для спецодежды от 2,56% до 4,32% в зависимости от вида



используемых натуральных волокон (полульняное или шерсть), а в кожевенном материале для спецодежды на 22,16%, относительно контрольных образцов.

Истинное значение плотности  $\rho_t$  (г/см<sup>3</sup>) исследуемых МТКМС определяли флотационным методом. Для вакуумной флотации использовался растворитель, который кипятился в течение часа в обратном холодильнике. В качестве растворителей использовали четыреххлористый углерод (плотность 1,594 г/см<sup>3</sup>) и толуол (плотность 0,867 г/см<sup>3</sup>), поэтому плотности ТМС и КМС были промежуточными между плотностями обеих жидкостей.

Взятые образцы ТМС и КМС помещали в ампулы и обрабатывали при остаточном давлении 1-2 мм рт. ст. в течение 2 часов, после чего ампулы запаивали. Запаиваемую ампулу помещали в химический стакан, добавляли известный объем толуола и четыреххлористый углерод из микропробирки до получения суспензии образца.

Истинную плотность образцов ( $\rho_t$ , г/см<sup>3</sup>) рассчитывали по формуле:

$$\rho_t = \frac{P_1 + P_2}{V_1 + V_2} = \frac{\rho_1 \cdot V_1 + \rho_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}, \quad (5.4)$$

где  $\rho_t$  - истинная плотность образца, г/см<sup>3</sup>;

$P_1$  и  $P_2$  – масса рабочего количества толуола и четыреххлористого углерода соответственно, г;

$V_1$  и  $V_2$  – объем растворителей, г/см<sup>3</sup>;

$\rho_1$  и  $\rho_2$  – плотность толуола и четыреххлористого углерода, г/см<sup>3</sup>.

Расчетные показатели истинной плотности для контрольных и наноструктурированных образцов ТМС и КМС представлены в таблице 5.3, где использовали плотности толуола  $\rho_1 = 0,867$  г/см<sup>3</sup> и четыреххлористого углерода  $\rho_2 = 1,594$  г/см<sup>3</sup>.

Наноструктурирование образцов ТМС осуществляли на ТМС «Сукно шинельное» при  $P_k = 25-27$  Па;  $W_p = 4,0$  кВт;  $\tau = 1$  м/мин и  $G_{\text{возд.}} = 0,04$  г/с, ТМС «Полульняная парусина» при  $P_k = 20-21$  Па;  $W_p = 3,5$  кВт;

$\tau=1$ м/мин и  $G_{\text{возд.}} = 0,04$ г/с и КМС при  $P_k = 26,6$  Па;  $W_p = 1,55$  кВт;  $\tau=7$ мин  
и  $G_{\text{Ag+пропан-бутан.}} = 0,04$ г/с.

Таблица 5.3 – Показатели истинной плотности ТМС и КМС

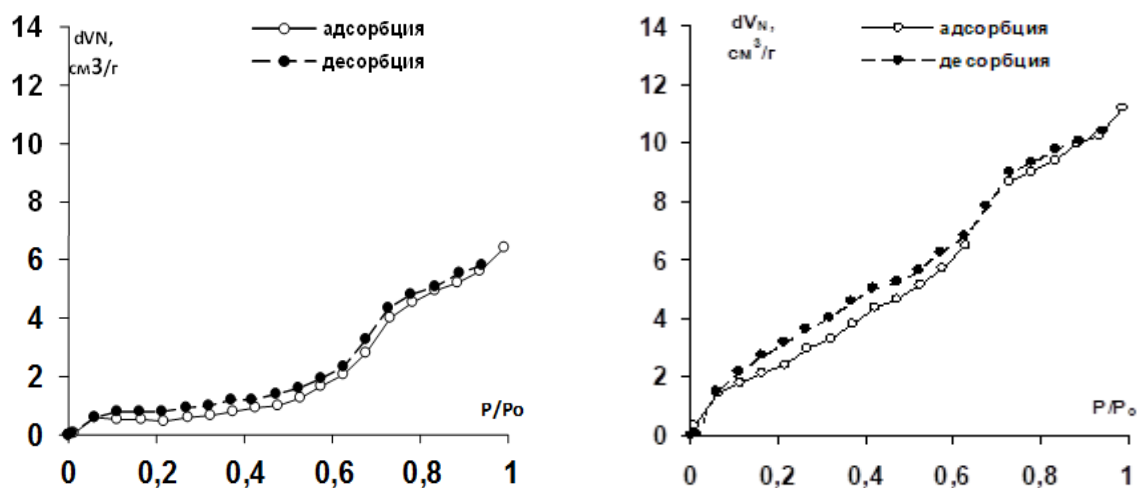
Контр/ ННТП	Виды МТКМС	$\text{CCl}_4$ , ( $V_2$ ), г/см <sup>3</sup>	$\text{C}_7\text{H}_8$ , ( $V_1$ ), г/см <sup>3</sup>	Истинная плотность образца, $\rho_t$ , г/см <sup>3</sup>
<i>K1</i>	«Сукно шинельное» 2С-4ОП, состав шерсть -87% п/э- 13%), п/п 760 г/м <sup>2</sup>	79,2	15	1,322
<i>N1</i>		87,4	15	1,532
<i>K2</i>	«Сукно шинельное» 2С-4ВО, состав шерсть -87% п/э- 13%), п/п 760 г/м <sup>2</sup>	79,8	15	1,378
<i>N2</i>		88,6	15	1,539
<i>K3</i>	«Полульняная парусина» (59% лен, 41% хлопок), п/п 450±40 г/м <sup>2</sup>	58,5	15	1,283
<i>N3</i>		60,1	15	1,313
<i>K4</i>	«Полульняная парусина» (50% лен, 50 % хлопок), п/п 550±40 г/м <sup>2</sup>	61,9	15	1,322
<i>N4</i>		64,7	15	1,362
<i>K5</i>	Кожевенный материал для спецодежды (спилок)	74,0	15	1,371
<i>N5</i>		84,2	15	1,533

Расчеты показали, что истинная плотность выше в наноструктурированных образцах, относительно контрольных ТМС составляет 15,9%, а в КМС 3,1% (табл.5.3). С помощью газового адсорбционного анализатора NOVA 1200e проведена оценка состояния поровой структуры образцов ТМС и КМС по низкотемпературной (77 К)

адсорбции и десорбции (отдаче) паров азота в плотных гексагональных монослоях, где сечение  $S_0$  азота составляло  $16,2 \text{ \AA}^2$ .

*Пористость и удельная поверхность* экспериментальных образцов ТМС и КМС измерялись по изменению адсорбционного давления в результате адсорбции паров азота на поверхности волокон, которые образуют на ней плотную полимолекулярную пленку.

Результаты анализа на газовом адсорбционном анализаторе NOVA 1200e представлены в виде изотерм адсорбции-десорбции азота для исследованных текстильных материалов для спецодежды на рисунках 5.1-5.4, а для кожевенных материалов для спецодежды на рис. 5.5.



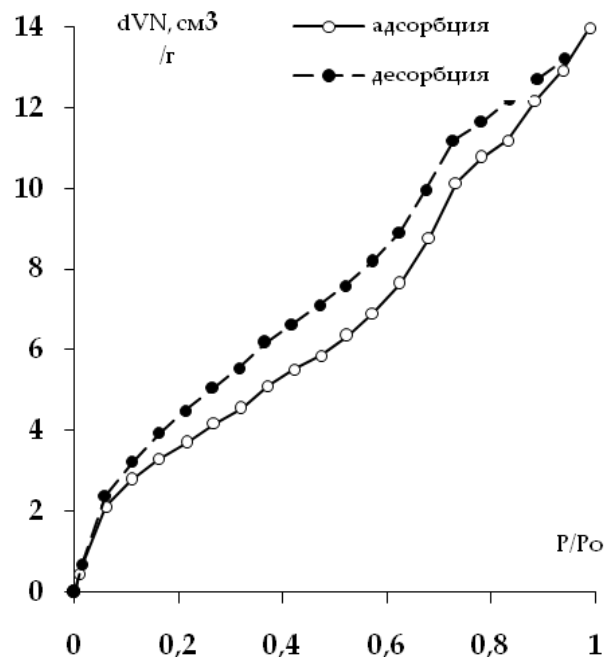
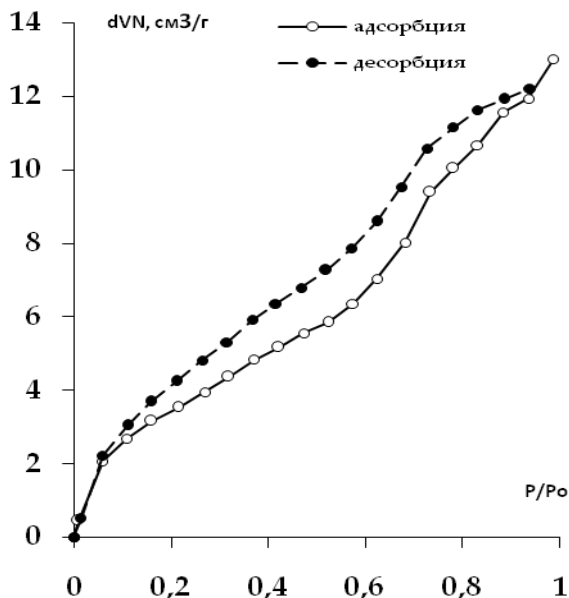
а) контрольный образец

б) наноструктурированный образец

Рис. 5.1 – Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота в экспериментальных образцах «Сукно шинельное 2С-ОП» (87% шерсть и 13% полиэфир).

Режим ННТП:  $P_k = 25-27 \text{ Па}$ ;  $W_p = 4,0 \text{ кВт}$ ;  $\tau = 1 \text{ м/мин}$  и  $G_{\text{возд.}} = 0,04 \text{ г/с}$

Анализ представленных изотерм адсорбции азота показывает, что, исходя из характеристик кривых, их можно отнести к типу IV по классификации IUPAC. Подобный тип изотерм характерен для твердых тел с мезопорами по классификации Дубинина [431]. Прибор также позволяет оценить пористость образцов МТКМС по удельной площади поверхности СУД ( $\text{м}^2/\text{г}$ ), общему объему внутренних пор  $dVN$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) и распределению пор по размерам  $D$  (нм).

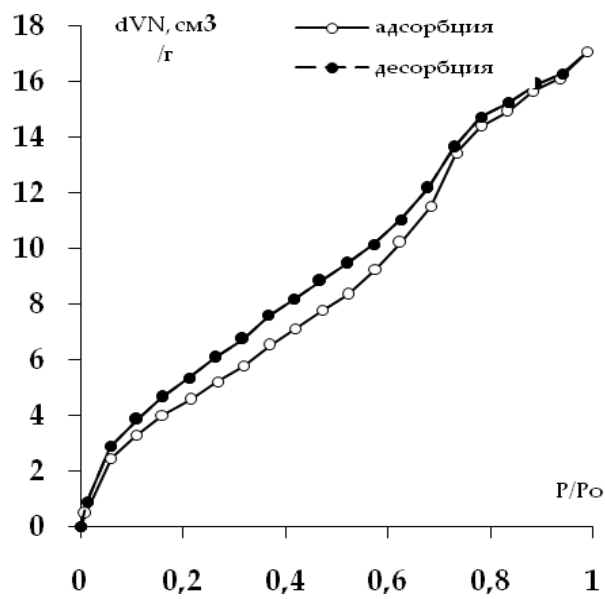
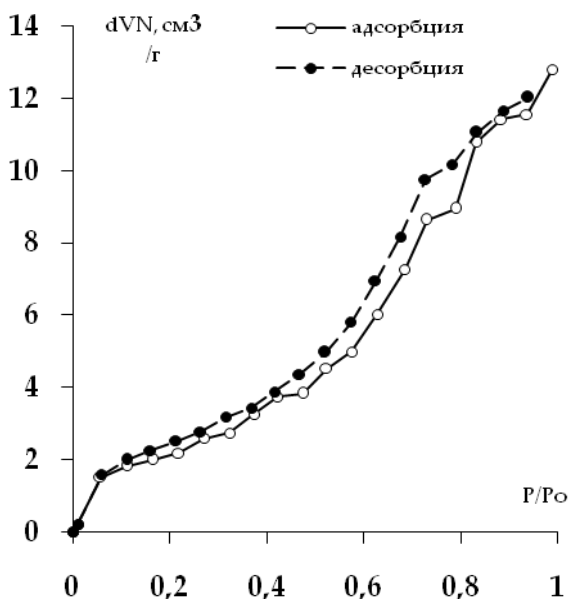


а) контрольный образец

б) наноструктурированный образец

Рис. 5.2 – Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота в экспериментальных образцах «Сукно шинельное 2С-ВО» (87% шерсть и 13% полиэфир).

Режим ННТП:  $P_k = 25-27$  Па;  $W_p = 4,0$  кВт;  $\tau = 1$  м/мин и  $G_{\text{возд.}} = 0,04$  г/с

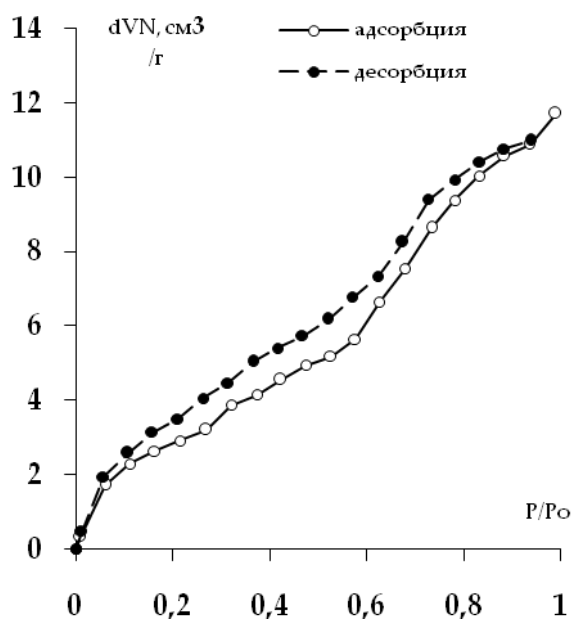


а) контрольный образец

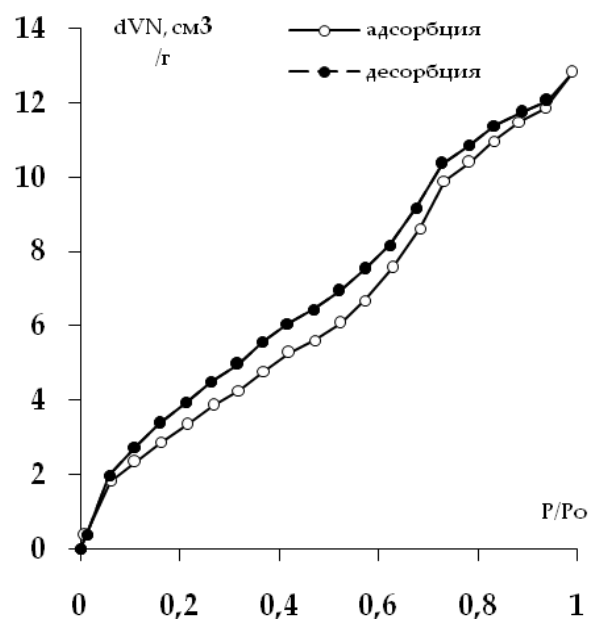
б) наноструктурированный образец

Рис. 5.3 – Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота в экспериментальных образцах «Парусина полульбяная», (50% хл., 50% лен), поверхностная плотность  $550 \pm 40$ .

Режим ННТП:  $P_k = 20-21$  Па;  $W_p = 3,5$  кВт;  $\tau = 1$  м/мин;  $G_{\text{возд.}} = 0,04$  г/с



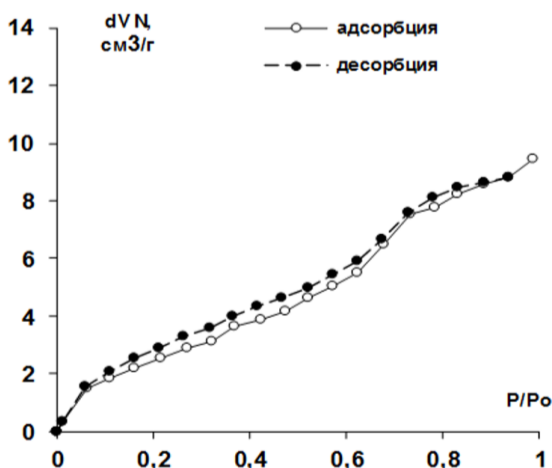
а) контрольный образец



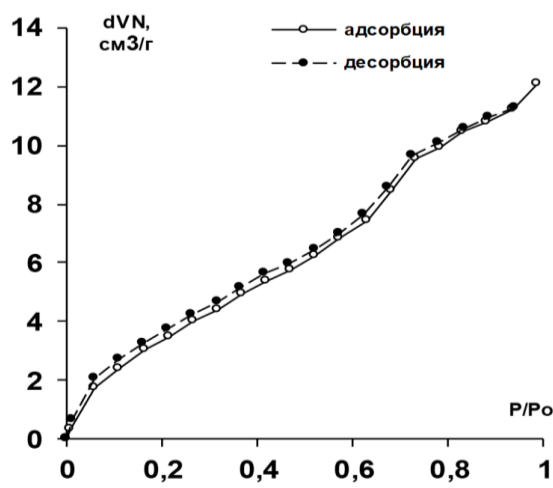
б) наноструктурированный образец

Рис. 5.4 – Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота в экспериментальных образцах «Парусина полульняная», (41% хл., 59% лен), поверхностная плотность  $450 \pm 40$ .

Режим ННТП:  $P_k = 20-21$  Па;  $W_p = 3,5$  кВт;  $\tau = 1$  мин;  $G_{\text{возд.}} = 0,04$  г/с



а) контрольный образец



б) наноструктурированный образец

Рис. 5.5 – Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота в экспериментальных образцах КМС «Спилок»

Режим ННТП:  $P_k = 26,6$  Па;  $W_p = 1,55$  кВт;  $\tau = 7$  мин и  $G_{\text{Ar+пропан-бутан.}} = 0,04$  г/с

Результаты анализа с помощью прибора NOVA 1200e представлены в виде графиков изотерм адсорбции. В то же время пористость образцов МТКМС можно оценить по распределению объема пор по удельной площади поверхности  $S_{уд}$ , общему объему внутренних пор  $V_{п}$  и размеру  $dV/dD$ .

Расчет контролируемых параметров производился автоматически на газовом адсорбционном анализаторе с помощью программного обеспечения NOVA Win-2.1. Расчет удельной поверхности  $S_{уд}$  МТМС проводился методом БЭТ (Бруннера-Эммета-Теллера) в соответствии с уравнением:

$$\frac{p/p_0}{a(1-p/p_0)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{(C-1)p/p_0}{a_m C}, \quad (5.5)$$

$p/p_0$  где — отношение давления в системе к давлению конденсации,

$a$  - величина адсорбции;

$a_m$  - объем монослоя на поверхности адсорбента,

$C$  - отношение констант адсорбционного равновесия в первом слое и константы конденсации.

Удельные площади поверхности образцов ТМС и КМС, измеренные газовым адсорбционным анализатором, составили 0,01...2000 м<sup>2</sup>/г.

Удельная площадь поверхности ( $S_{уд}$ , м<sup>2</sup>/г) образцов ТМС и КМС измерялась в диапазоне относительного давления 0,08-0,35.

$S_{уд}$  контрольного и наноструктурированного ТМС получены в режиме ННТП пониженного давления при  $P_k = 25-27$  Па,  $W_p = 4,0$  кВт,  $\tau = 1$  м/мин и  $G_{возд.} = 0,04$  г/с для «Сукна шинельного»; при  $P_k = 20-21$  Па;  $W_p = 3,5$  кВт;  $\tau = 1$  м/мин и  $G_{возд.} = 0,04$  г/с «Полульняной парусины» и для кожевенного материала «Спилек» для спецодежды при  $P_k = 26,6$  Па;  $W_p = 1,55$  кВт;  $\tau = 7$  мин и  $G_{Ag+пропан-бутан} = 0,04$  г/с.

Общий объем внутренних пор ( $V_{п}$ , см<sup>3</sup>/г) и распределение пор по размерам определяли на ветвях изотермической десорбции по традиционному методу ВЖ (Barrett-Joyner-Halenda).

Суммарный внутренний объем пор ( $V_{П}$ ) и максимальный диаметр внутренней пористости материала ( $D_S$ , нм) измерялись при относительном давлении  $0,98 \text{ см}^3/\text{г}$ , которые приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Показатели внутренней поровой структуры образцов МТКМС

Контр/ ННТП	Виды МТКМС	$S_{УП}$ м <sup>2</sup> /г	$V_{П}$ см <sup>3</sup> /г	$D$ внутренней поровой структуры, нм	
				эквивалент ный, $D_A$	максима льный, $D_S$
<i>K1</i>	«Сукно шинельное» 2С-4ОП, состав шерсть -87% п/э-13%), п/п 760 г/м <sup>2</sup>	13,20	0,0167	4,03	145,3
<i>N1</i>		17,60	0,0221	6,87	166,3
<i>K2</i>	«Сукно шинельное» 2С-4ВО, состав шерсть -87% п/э-13%), п/п 760 г/м <sup>2</sup>	12,49	0,0173	4,52	165,1
<i>N2</i>		15,17	0,0216	6,61	169,7
<i>K3</i>	«Полульняная парусина» (59% лен, 41% хлопок), п/п 450±40 г/м <sup>2</sup>	15,50	0,0220	4,97	156,7
<i>N3</i>		19,17	0,0264	6,55	161,7
<i>K4</i>	«Полульняная парусина» (50% лен, 50 % хлопок), п/п 550±40 г/м <sup>2</sup>	13,20	0,0181	5,17	158,6
<i>N4</i>		17,60	0,0198	6,87	166,3
<i>K5</i>	Кожевенный материал для спецодежды (спилок)	13,99	0,0202	4,77	146,2
<i>N5</i>		14,91	0,0226	6,80	163,5

Суммарные показатели мезопор исследованных МТКМС, представленные в таблице 5.4, показывают, что для всех

наноструктурированных объектов исследования присутствует общая тенденция увеличения внутреннего объема полимерных материалов. Значения общего объема пор  $V_{II}$  для текстильных материалов увеличились до 32,3%, а для кожаного материала для спецодежды до 12,4%.

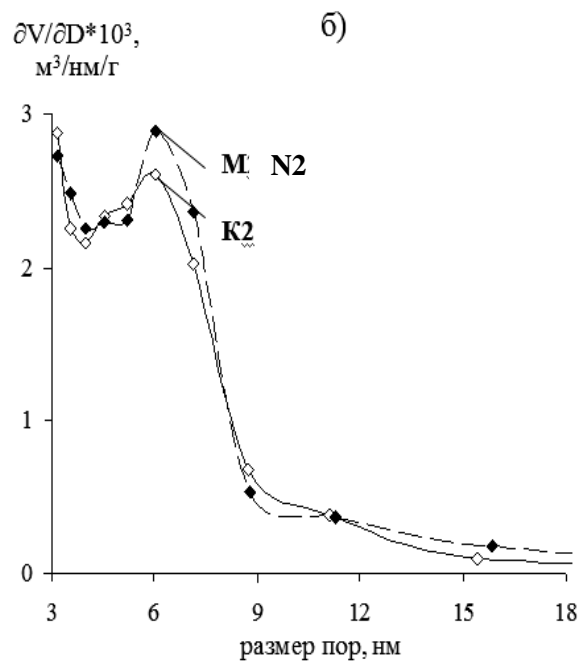
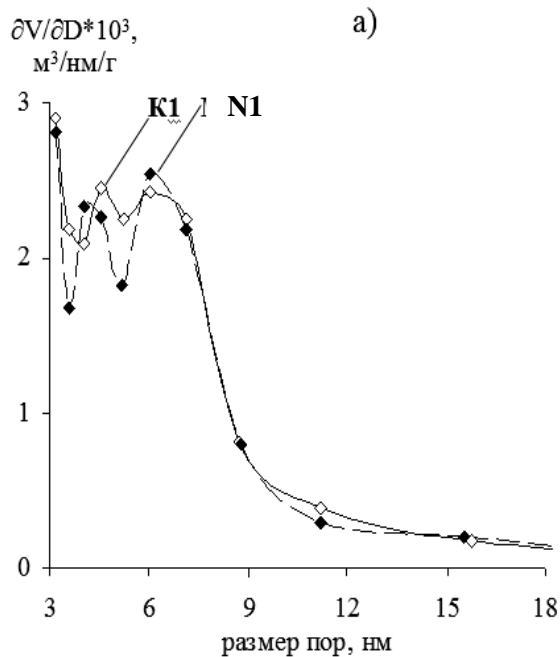
Амплитуда увеличения удельной поверхности пор  $S_{уп}$  варьировалась в диапазоне до 33,3 % для текстиля и до 6,7 % для спилка по сравнению с контрольными образцами, где наблюдались максимальные отклонения по обоим наноструктурированным образцам МТКМС.

Программа анализа экспериментальных данных зафиксировала динамику увеличения экспоненты объема пор и площади поверхности с увеличением диаметра пор. На рисунках 5.6 и 5.7 представлена экспериментальная зависимость  $V_{II} = f(D)$  в графическом виде, которая может быть систематизирована для сравнения распределения объема пор по размерам в исследуемых образцах МТКМС.

Зависимость  $\partial V/\partial D = f(D)$  для серии анализируемых образцов МТКМС, представлена на рисунках 5.7, 5.8. Компьютерная программа выполняла фракционирование внутренней поровой структуры через произвольно заданные интервалы значений  $D$ . Для каждой фракции (интервала  $D$ ) приводились относительные приращения показателей  $dV/dD$  (см<sup>3</sup>/г/нм) и  $dS/dD$  (м<sup>2</sup>/г/нм).

Исходя из дифференцированной зависимости вклада всех фракций в величину удельного прироста пористости МТКМС, определены значения (средневесового) диаметра пор  $D_d$ , которые представлены в таблице 5.4. Характер изменения доли мелких пор в структуре МТКМС отражает зависимость распределения пор по размерам от показателей дифференцированного приращения внутреннего свободного объема по сравнению с образцами, представленными на рисунках 5.7 и 5.8.

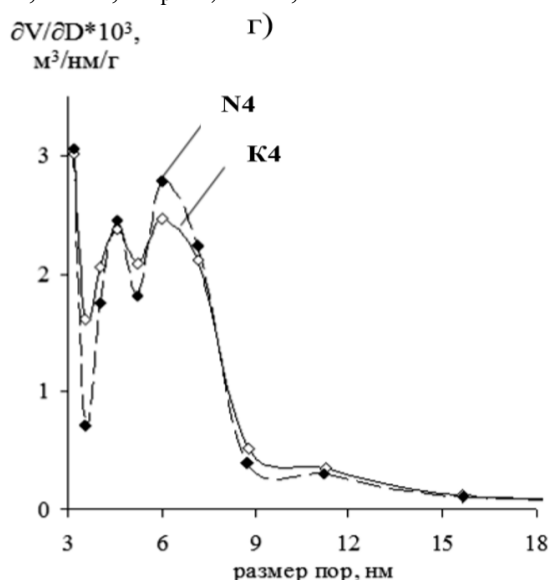
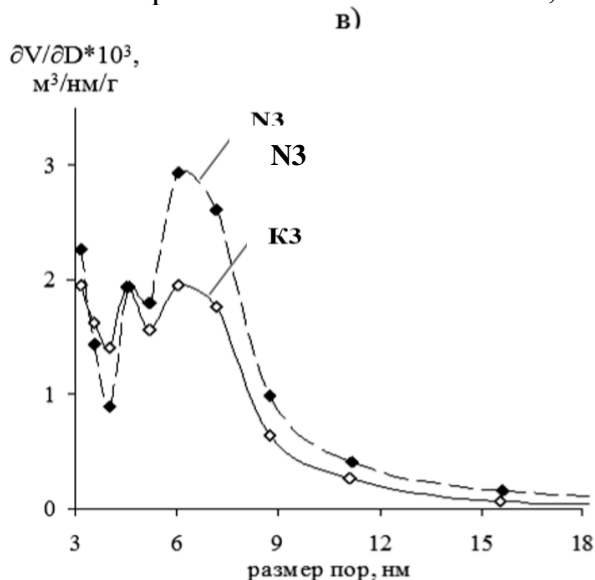




а) «Сукно шинельное 2С-4ВО»  
(87% шерсть, 13% полиэфир)  
K1) контрольный образец;  
N1) наноструктурированный образец

б) «Сукно шинельное 2С-4ОП»  
(87% шерсть, 13% полиэфир)  
K2) контрольный образец;  
N2) наноструктурированный образец

в режиме ННТП:  $P=25-27\text{Па}$ ,  $G_{\text{возд}} = 0,04\text{г/с}$ ,  $W_p=4,0\text{кВт}$ ,  $t=1\text{м/мин}$

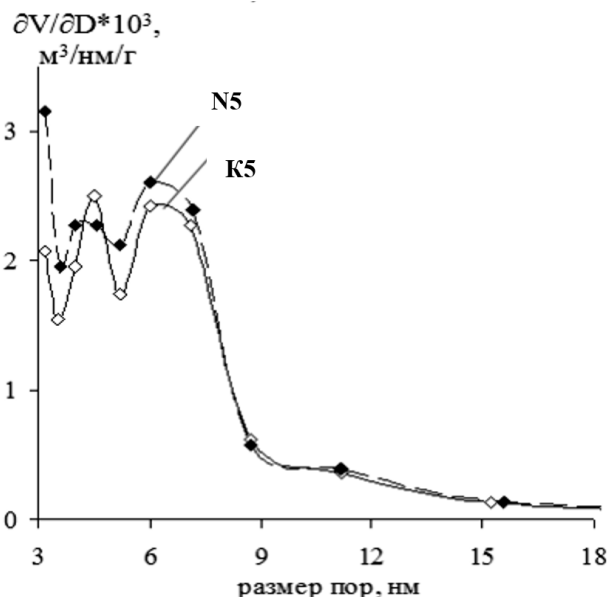


в) «Полульняная парусина»  
(59% лен, 41% хлопок),  
п/п  $450\pm 40\text{ г/м}^2$   
K3) контрольный образец;  
N3) наноструктурированный образец

г) «Полульняная парусина»  
(50% лен, 50 % хлопок),  
п/п  $550\pm 40\text{ г/м}^2$   
K4) контрольный образец;  
N5) наноструктурированный образец

в режиме ННТП:  $P=20-21\text{Па}$ ,  $G_{\text{возд}} = 0,04\text{г/с}$ ,  $W_p=3,5\text{кВт}$ ,  $t=1\text{м/мин}$

Рис. 5.6 – Дифференциальные кривые распределения внутреннего свободного объема по размеру пор в сопоставляемых ТМС



д) «Спилок» (КРС),  
 К5) контрольный образец;  
 N5) наноструктурированный образец

Рис. 5.7 – Дифференциальные кривые распределения внутреннего свободного объема по размеру пор в сопоставляемых КМС в режиме:  
 $W_p=1,55\text{кВт}$ ;  $\tau=7$  мин;  
 $G_{\Delta T/\text{пропан-бутан}}=0,04\text{г/с}$ ;  
 $P_k=26,6$  Па

Сравнение проводилось для диапазона диаметров пор, в котором наблюдались наиболее значительные изменения в спектрах МТКМС, связанные с размерными характеристиками. Исследование показало, что поровое пространство полностью заполнено. Это характерно для полимерных материалов, а распределение пор по размерам носит изолированный характер, связанный с высокоупорядоченной структурой кристаллической решетки.

Анализ данных на рисунках 5.6 и 5.7 показывает, что практически для всех типов ТМС и КМС существует тенденция к уменьшению вклада пор меньшего диаметра и повышению роли пустот большего размера при увеличении показателей внутреннего объема поровых пространств.

При этом величина эквивалентного размера пор является количественным критерием наблюдаемых изменений, которая повышается в ТМС до 70,47%, а в КМС до 42,85%, относительно контрольных образцов (табл.5.4).

Исследуемые МТКМС представляют собой аморфно-кристаллические образования с плавным переходом от микропор к мезопорам между элементами надмолекулярной структуры (фибриллами) в микрофибрилярном структурном образовании. Размер этих образований в сухом состоянии субстрата составляет соответственно 10-15 нм и

увеличивается до 25-35 нм каждое при набухании в воде. Поры больших размеров (до 100 нм и более) обычно обусловлены структурными дефектами, возникающими как в процессе синтеза, так и при последующей обработке волокнообразующего материала [432].

Предметом исследования являются экспериментальные образцы целлюлозосодержащих и шерстяных волокон, а также спилок, наноструктурированные потоком ННТП пониженного давления. Исследуемые образцы содержат волокна разного соотношения, и начальные значения внутреннего свободного объема показывают увеличение за счет размера пор, что характеризует вклад мелких пор микрофибриллярной структуры волокон. Так например, в ТМС «Сукно шинельное» с содержанием шерстяных и полиэфирных волокон прирост составляет 33,3% (рис. 5.6 а, б), в «Парусине полульняной» прирост по мере возрастания вложения целлюлозной составляющей хлопка и льна на 33,5% (рис. 5.6 в, г), относительно контрольных образцов.

Наноструктурирование КМС в потоке ННТП пониженного давления (рис.5.7) несколько менее эффективно, увеличение объема микропор составляет 6,65%. Очевидно, что низкая эффективность обусловлена высокой молекулярной массой и кристалличностью структуры кожевенных волокон, что предопределяет сложность возможных деформаций в структуре сетчатого слоя дермы.

На основании экспериментально определенного общего объема пор  $V_{II}$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) и истинной плотности образца  $\rho_t$  ( $\text{г}/\text{см}^3$ ) можно определить относительный объем мезопор - пористость по азоту  $P_N$  (%):

$$P_N = \frac{V_{II}}{1/\rho_t} \cdot 100, \quad (5.6)$$

где  $P_N$ - пористость по азоту, %;

$V_{II}$ - суммарного объема пор,  $\text{см}^3/\text{г}$ ;

$\rho_t$ - истинная плотность образца,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Общая пористость экспериментального образца МТКМС включает объем межволоконных пространств и внутренний объем пор волокон. Значение общей пористости,  $\Pi_0$  (%) рассчитано из отношения истинной плотности материала к его кажущейся плотности:

$$\Pi_0 = \frac{1 - \rho_v}{\rho_t} \cdot 100, \quad (5.7)$$

На основании экспериментальных данных, представленных в таблице 5.4, рассчитаны характеристики пористости опытных образцов МТКМС путем вычитания из величины показателя общей пористости материалов  $\Pi_0$  относительной доли мезопоровых пространств и пористость по азоту  $\Pi_N$ . Для пористости контрольных и наноструктурированных образцов МТКМС результаты представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Расчетные параметры пористости МТКМС

Контр / ННТП	Виды МТКМС	Параметры пористости образцов				
		Плотность, г/см <sup>3</sup>		$\Pi_0$ , %	$V_{\Pi}$ , см <sup>3</sup> /г	$\Pi_N$ , %
		$\rho_v$	$\rho_t$			
<i>K1</i>	«Сукно шинельное» 2С-4ОП, состав	0,409	1,322	37,4	0,0167	2,56
<i>N1</i>	шерсть -87% п/э-13%), п/п 760 г/м <sup>2</sup>	0,427	1,532	44,7	0,0221	2,92
<i>K2</i>	«Сукно шинельное» 2С-4ВО, состав	0,432	1,378	35,7	0,0172	2,66
<i>N2</i>	шерсть -87% п/э-13%), п/п 760 г/м <sup>2</sup>	0,450	1,539	41,2	0,0216	2,84
<i>K3</i>	«Полульняная парусина»	0,467	1,283	38,9	0,0220	2,89
<i>N3</i>	(59% лен, 41% хл.), п/п 450±40 г/м <sup>2</sup>	0,479	1,313	40,7	0,0264	3,30
<i>K4</i>	«Полульняная парусина»	0,486	1,322	36,1	0,0181	2,40
<i>N4</i>	(50% лен, 50 % хл.), п/п 550±40 г/м <sup>2</sup>	0,507	1,362	38,8	0,0198	2,62
<i>K5</i>	Кожевенный материал для	0,627	1,371	15,2	0,0201	3,08
<i>N5</i>	спецодежды (спилок)	0,776	1,533	27,2	0,0226	3,50

Пористость ТМС, определенная на основе расчетных параметров для экспериментальных образцов, содержащих волокна шерсти и целлюлозы, характеризуется как объем ткани, не заполненный волокнистым материалом, а в случае КМС - как укладка цепей фибриллярного белка.

Значения показателя пористости по азоту  $P_N$ , приведенные в таблице 5.5, отражают вклад объема мезопор в общую пористость МТКМС. Как видно из таблицы, относительная доля пористости по азоту невелика и составляет от 2,4 до 3,5 %. Вклад в изменение данного показателя возможно после воздействия ННТП пониженного давления на экспериментальные образцы, который, очевидно, связан с взаимодействием активных частиц плазмы с поверхностью МТКМС, передачей энергии макромолекулам волокнообразующих полимеров, изменения конформационной структуры и упаковки полимера, которые могут привести к разрушению, связанному с отрывом свободных радикалов и одиночных атомов. Например, в случае ННТП наноструктурирования ТМС «Сукно шинельное» (состав: 87% шерсти, 13% п/э) общая пористость  $\Delta P_0$  увеличилась до 44,7%, хотя увеличение пористости по азоту не превысило 14,06%.

Увеличение пористости по азоту на 14,18% наблюдалось в наноструктурированном ТМС «Полульняная парусина», содержащем 41% хлопка и 59% льна. Преимущественное воздействие активных частиц потока ННТП на межклеточные вытесненные целлюлозные волокна композитных связующих из хлопка и льняного волокна привело к увеличению общей пористости  $\Delta P_0$  до 40,7%.

Об изменении в структуре кожевенного материала для спецодежды свидетельствует об увеличении показателя  $P_N$  на 13,6% и увеличение общей пористости  $\Delta P_0$  до 27,2% за счет побочного эффекта закупорки пор жировыми примесями в КМС и увеличения его поверхностной плотности.

Обработка результатов эксперимента для МТКМС показала, что в основном это связано с уменьшением значения показателя истинной

плотности, а воздействие операции наноструктурирования на ТМС равномерно увеличило показатель общей пористости с 38,8 до 44,7 % и КМС на 27,2 %.

Таким образом, в случае наноструктурированных КМС  $\Delta P_0$  увеличилось до 78,94% по сравнению с контрольным образцом. Для наноструктурированного ТМС «Сукно шинельное 2С-4ОП» (87% шерсти, 13% п/э) увеличение  $\Delta P_0$  составило до 19,51% по отношению к контрольному образцу. Для ТМС «Полульняная парусина» (59% льна, 41% хлопка) и «Полульняная парусина» с тем же составом волокон (50% льна, 50% хлопка),  $\Delta P_0$  незначительно увеличилось до 4,62% и 7,47%, соответственно, по сравнению с контрольным образцом, частично за счет их повышенной поверхностной плотности.

## **5.2 Экспериментальные исследования пористости наноструктурированных текстильных и кожевенных материалов**

Наличие пор разного диаметра для прохождения водяного пара, воздуха и капель воды с изнаночной стороны ткани на лицевую, а также достаточное количество сквозных пор и их взаимосвязь при сохранении водонепроницаемости лицевой стороны ТМС характеризуют его гигиенические свойства.

Результаты исследовательских испытаний пористости образцов ТМС с содержанием натуральных волокнообразующих полимеров (образцы), представлены в таблицах 5.1, 5.2.

Дальнейшие исследования проводились с целью определения показателя общей пористости наноструктурированной ткани «Сукно шинельное 2С-4ОП» и «Сукно шинельное 2С-4ВО», состав которых 87% шерсти и 13% полиэфира, артикул 6425 без наполнения особопрочной огнестойкой и водоотталкивающей отделкой.

Таблица 5.1- Показатели общей пористости ТМС «Сукно шинельное»

№	Вид МТМ	Общая пористость образцов, %					
		1	2	3	4	5	Средн. показ
1	Контрольный образец «Сукно 2С-ВО»	38	39	37	36	38	37,6
2	Наноструктурированный образец «Сукно 2С-ВО»	42	45	40	42	43	42,4
3	Контрольный образец «Сукно 2С-ОП»	38	40	37	39	38	38,4
4	Наноструктурированный образец «Сукно 2С-ОП»	50	52	49	48	50	49,8

Как видно из таблицы 5.1, общая пористость контрольных образцов «Сукна шинельное» составила в среднем 37,6%. Экспериментальные образцы суровой ТМС «Сукна шинельное 2С-ВО» наноструктурированы в потоке ННТП пониженного давления,  $W_p=4,0$ кВт;  $P_k=25-27$  Па;  $\tau=1$  м/мин;  $G_{возд}=0,04$  г/с. Пористость ткани увеличилась на 12,8% по сравнению с контрольным образцом, при этом общая пористость составила 42,4%.

Кроме того, в таблице 5.1 приведены результаты изменения общей пористости экспериментальных образцов суровой ТМС «Сукна шинельное 2С-ОП». После наноструктурирования экспериментальных образцов шерстяной ткани в потоке ННТП пониженного давления при  $P_k=25-27$  Па;  $W_p=4,0$  кВт;  $\tau=1$ м/мин;  $G_{возд}=0,04$  г/с пористость составила в среднем 38,4%. Пористость увеличилась на 29,7% относительно контрольных образцов, где общая пористость составила в среднем 49,8%.

Провели исследования изменения пористости экспериментальных образцов полульняных ТМС, поверхностной плотностью  $450 \pm 40$  г/м<sup>2</sup> и  $550 \pm 40$  г/м<sup>2</sup>. Общая пористость контрольных образцов составила в среднем 38,9 % (табл.5.2).

После наноструктурирования суровой ТМС «Полульняная парусина» (41% хлопок + 59% лен) с поверхностной плотностью  $450 \pm 40$  г/м<sup>2</sup> и артикулом 11293 в потоке ННТП пониженного давления в режиме  $W_p = 3,5$

кВт;  $P_k = 20-21$  Па;  $\tau = 1$  м/мин;  $G_{\text{возд}}=0,04$  г/с, общая пористость составила в среднем 41,4%. Согласно проведенным исследованиям, экспериментальные образцы наноструктурированной ткани имеют показатель общей пористости выше на 5,7% по сравнению с контрольными образцами.

Таблица 5.2- Показатели общей пористости ТМС «Полульняная парусина»

№	Виды МТМ	Общая пористость образцов, %					
		1	2	3	4	5	Средн. показ
1	Контрольный образец «Полульняная парусина», п/п 450±40, артикул 11293	39	40	40	38	39	39,2
2	Наноструктурированный образец «Полульняная парусина», п/п 450±40, артикул 11293	41	42	41	41	42	41,4
3	Контрольный образец «Полульняная парусина», п/п 550±40, артикул 11292	39	37	39	38	40	38,6
4	Наноструктурированный образец «Полульняная парусина», п/п 550±40, артикул 11292	40	42	41	40	41	40,8

Для сравнительного анализа в таблице 5.2 также приведены результаты исследований показателя общей пористости экспериментального образца «Полульняная парусина» с составом 50% хлопок + 50% льна, поверхностной плотностью 550±40 г/м<sup>2</sup> и артикулом 11292 при  $W_p=3,5$ кВт,  $P_k=20-21$ Па,  $\tau=1$ м/мин,  $G_{\text{возд}}=0,04$ г/с, наноструктурирование ТМС в потоке ННТП пониженного давления привело к увеличению показателя общей пористости на 5,7% по сравнению с контрольным образцом и составила в среднем 40,8%.

Таким образом, в результате наноструктурирования экспериментальных образцов текстильных материалов в потоке ННТП пониженного давления показатель общей пористости составил от 5,7% до



29,7%. При этом наноструктурированный текстильный материал «Сукно шинельное», содержащий волокно шерсти (87%) и полиэфира (13%), имеет более высокий показатель общей пористости, чем материал «Полульняная парусина», где содержатся смешанные волокна (хлопок и лен).

Характер распределения общей пористости и радиус пор натуральных КМС зависят от ряда свойств готового полуфабриката, в частности, от физико-механических свойств. Результаты исследований пористости экспериментальных образцов натуральных КМС из спилка (контрольных и наноструктурированных) в потоке ННТП представлены на рисунке 5.8.

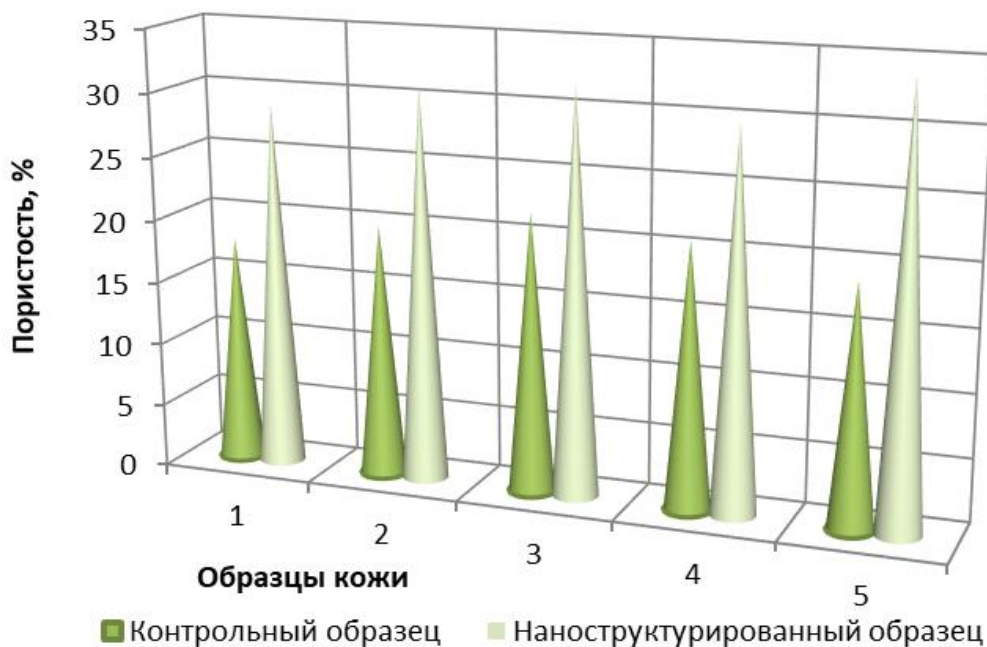


Рис.5.8 – Общая пористость КМС в режиме наноструктурирования:  $P_k = 26,6$  Па;  $W_p = 1,55$  кВт;  $\tau=7$ мин и  $G_{Ag+пропан-бутан} = 0,04$ г/с

Исследована пористость контрольных образцов из спилка, где средняя пористость контрольных образцов составила 20,0% (рис. 5.8). В результате наноструктурирования опытных образцов кожевенного материала в потоке ННТП пониженного давления в режиме:  $P_k = 26,6$  Па;  $W_p = 1,55$  кВт;  $\tau=7$ мин и  $G_{Ag+пропан-бутан} = 0,04$ г/с общая пористость повышается в среднем до 32%. По сравнению с контрольными образцами этот показатель увеличился на 56 %.

Очевидно, что повышение общей пористости в кожевенных материалах для спецодежды произошло в результате совместного действия потока ионов плазмообразующих газов в зависимости от конкретных режимов наноструктурирования ННТП пониженного давления, полного структурирования КМС в процессе дублирования, упорядочения структуры и увеличения кристаллической фазы [433].

Неразвитая внутренняя поверхность волокон контрольного экспериментального образца является причиной низкой диффузионной проницаемости, при этом имеется свободный объем, позволяющий диффундировать наночастицам серебра и гидрофобным отделочным пропиткам внутрь волокон.

По результатам сравнительного анализа общей пористости на автоматическом анализаторе удельной площади поверхности и размеров пор «Nova 1200e», пористость контрольных образцов составила от 37,9 до 44,1 %, а пористость после наноструктурирования опытных образцов суровых тканей в потоке ННТП пониженного давления от 40,7 до 44,8 %. Сравнительный анализ оценки расчетных и экспериментальных параметров общей пористости образцов ТМС и КМС представлен в таблице 5.6.

Пористость экспериментальных образцов текстильных материалов варьировалась от 37,6 до 39,2% для контрольных образцов ТМС и 20,0% для КМС; после наноструктурирования экспериментальных образцов суровых тканей в потоке ННТП пониженного давления, расчетная и экспериментальная оценка отличаются друг от друга незначительно, в текстильных материалах для спецодежды на 11,74%, в кожевенных материалах для спецодежды на 17,27%, что свидетельствует о достоверности результатов.

Результаты исследования пористости ТМС подтверждают, что способ нанесения пропиток и КРНС в процессе отделки оказывают комплексное влияние на состояние поровой системы материалов. Это

влияние отчетливо проявляется на состоянии поровой системы в макропористой структуре и в развитии мезопор, а также субмикропространств в микроструктуре ТМС, обусловленных воздействием активных частиц ННТП пониженного давления и наночастиц серебра.

Таблица 5.6 – Сравнительный анализ оценки расчетных и экспериментальных параметров общей пористости образцов МТКМС

Контр/ ННТП	Виды МТКМС	Общая пористость, $P_0$ , %		Отклонение, %
		Расчетная оценка	Экспериментальная оценка	
<i>K1</i>	«Сукно шинельное» 2С-4ОП, состав шерсть -87% п/э-13%), п/п 760 г/м <sup>2</sup>	37,4	38,4	2,67
<i>N1</i>		44,7	49,8	11,4
<i>K2</i>	«Сукно шинельное» 2С-4ВО, состав шерсть -87% п/э-13%), п/п 760 г/м <sup>2</sup>	35,7	37,6	5,32
<i>N2</i>		41,2	42,4	2,91
<i>K3</i>	«Полульняная парусина» (59% лен, 41% хлопок), п/п 450±40 г/м <sup>2</sup>	38,9	39,2	1,55
<i>N3</i>		40,7	41,4	1,71
<i>K4</i>	«Полульняная парусина» (50% лен, 50 % хлопок), п/п 550±40 г/м <sup>2</sup>	36,1	38,6	6,92
<i>N4</i>		38,8	40,8	5,15
<i>K5</i>	Кожевенный материал для спецодежды (спилок)	15,2	20,0	31,57
<i>N5</i>		27,2	31,9	17,27

Таким образом, внутренняя поверхность волокон в контрольном образце недостаточно развита, что является причиной низкой диффузионной проницаемости. Поэтому пропитку таких материалов в

процессе отделки предлагается проводить с использованием потока ННТП пониженного давления. В этом случае образуется свободный объем для диффузии пропитывающих агентов, таких как КРНС, красители, различные антипирены и водоотталкивающие вещества.

### **5.3 Математическая модель воздействия потока плазмы пониженного давления на текстильные и кожевенные материалы**

Технология наномодифицирования ТМС и КМС включает два основных этапа: преобразование волокнистой структуры и заполнение пористой структуры МТКМС комбинированным пропиточным раствором наночастиц КРНС и светопроочной комбинированной пропиткой повышенной водоупорности на полульняной парусине и кожевенном материале для спецодежды, а на сукне шинельном - нанесение комбинированной особопроочной, масловодоотталкивающей пропитки и КРНС для повышения гидрофобности и антимикробной устойчивости.

Существует два способа придания ТМС и КМС гидрофобных и антимикробных свойств. Один из них заключается в пропитке пор КРНС и МВО, например наночастицами серебра или фторуглеродными группами  $(CF_3)_3CF$ -перфторизобутан, которые расходуются медленно или не расходуются вовсе. Другой метод заключается в пропитке МТКМС гидрофобными антимикробными веществами. Первый способ обеспечивает более длительную защиту, но более сложен в применении. Поэтому необходимо проанализировать состав и структуру веществ фторуглеродной группы и КРНС, и провести статистическое моделирование с использованием методов Монте-Карло.

Концентрация фторуглеродных групп означает, что притяжение между ТМС и молекулами жидкости уменьшается в результате взаимодействия между фторуглеродными группами и волокнами, так как расстояние между ними меньше размера молекул воды, кислот, масел и нефтепродуктов, что препятствует проникновению этих жидкостей в ТМС.

Коллоидное наносеребро – продукт, состоящий из наночастиц серебра, содержащий стабилизатор коллоидной системы. Типичный размер наночастиц серебра составляет 5-50 нм. Как показали ранее проведенные исследования [418, 419], важно использовать наносеребро с размером частиц не более 9-10 нм. Это связано с тем, что более мелкие частицы серебра эффективнее проникают через клеточные мембраны микроорганизмов и более равномерно распределяются. В результате бактерицидный эффект достигает максимального уровня после обработки МТКМС наночастицами серебра меньшего размера. При этом концентрация металла в КРНС составляет  $\sim 10$  мг/мл.

Результаты моделирования для получения МТКМС, обладающих как гидрофобными, так и антимикробными свойствами, показаны на рисунке 5.9.

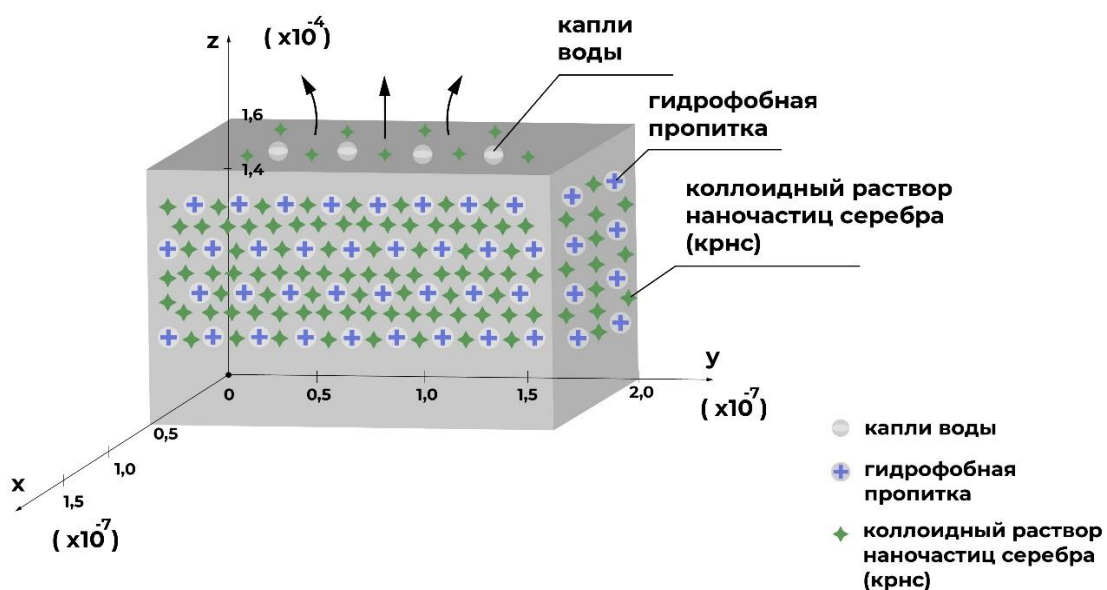


Рис. 5.9 – Модельное состояние суспензии, содержащих комбинированную пропитку гидрофобными веществами и КРНС

Принцип комбинированной пропитки ООП, МВО и КРНС заключается в нанесении на поверхность МТКМС полимерной пленки, которая удерживается за счет адгезии; полимерные эмульсии ВО и МВО имеют в своем составе различные функциональные группы и, как известно, придают МТКМС гидрофильный комплекс и что также

способствует улучшению гидрофобных (барьерных) свойств ТМС и КМС [434].

Увеличение подвижности полимера, взаимодействующего с поверхностью МТКМС, приводит к увеличению гидрофобности покрытия, содержащего КРНС. Для достижения более стабильной пропитки ВО, МВО и КРНС требуется поперечная химическая сшивка между полимерами натуральных волокон, которая может быть получена с помощью предварительных конденсатов термореактивных смол или с помощью самоотвердевающих полиакриловых смол, содержащих функциональные группы.

В зависимости от того, сопровождается ли это изменение увеличением или уменьшением свободного объема, увеличением или уменьшением коэффициента диффузии и изменением плотности упаковки макроцепи под действием воды, кислот, масел, нефтепродуктов и КРНС, соответственно [435]:

$$D = A_n \exp(-B_n/q), \quad (5.8)$$

где  $A_n$  и  $B_n$  – константы,  $q$  - доля свободного объема.

Используя уравнения, выведенные Нильсеном [436], можно рассчитать различные проницаемости фторсодержащих композиций, ионов серебра и жидкостей при их проникновении через переходный слой и полимер:

$$\frac{P_{НП}}{P_H} = \frac{P_M}{P_{II} \varphi^n + P_M (1 - \varphi^n)} \frac{V_{ЖМ}}{l_M} + \frac{V_{ЖП} + V_{II}}{l}, \quad (5.9)$$

где  $P_{НП}$ ,  $P_{II}$  – проницаемости наполненного и ненаполненного полимеров,

$V_{II}$  и  $\varphi$  - объемные доли пленкообразующего материала и наполнителя,

$P_M$  – проницаемость по межфазной границе,

$V_{ЖМ}$ ,  $V_{ЖП}$  — объемные доли жидкости или пара в межфазной области и в полимерной матрице соответственно;

$l$  и  $l_M$  – факторы кривизны для полимерной матрицы и переходного слоя.

Поэтому в зависимости от того, какие факторы преобладают в стимулировании или ингибировании процесса проникновения вещества, определяется положительное и отрицательное влияние межфазного взаимодействия на гидрофобные и антимикробные свойства МТКМС-наполненных покрытий, содержащих фторуглеродные группы и ионы серебра.

На следующем этапе целесообразно рассмотреть способ, при котором МТКМС дополнительно наноструктурируют потоком ННТП пониженного давления для закрепления растворов фторсодержащих препаратов и ионов серебра в микроструктуре композиционного материала.

В потоке ННТП пониженного давления максимальная амплитуда колебаний электронного газа в электрическом поле ВЧ ( $\sim 10^{-3}$  м) приводит к образованию на поверхности образцов ТМС и КМС слоя положительного заряда толщиной до 2 нм, который выглядит как дополнительный электрод [438]. В процессе ННТП обработки МТКМС, содержащие КРНС и фторсодержащие препараты заряжаются отрицательно. Появление отрицательных зарядов на поверхности наноструктурированных МТКМС можно объяснить тем, что подвижность электронов на несколько порядков больше подвижности ионов [437].

Совместное влияние кинетической и потенциальной энергии ионов плазмообразующего газа приводит к возможности управления микроструктурой МТКМС, что способствует повышению качества конечного изделия. При этом положительные ионы плазмообразующего газа ускоряются в СПЗ и получают энергию от 70 до 100 эВ в процессе обработки ТМС и КМС в потоке ННТП, достигая поверхности композиционного материала, где ионы плазмообразующего газа придают кинетическую энергию поверхностным атомам исследуемого наноструктурированного МТКМС. Кроме того, в процессе взаимодействия ионов с поверхностью композиционного материала происходит

рекомбинация с выделением определенных энергий. При взаимодействии низкоэнергетических ионов с поверхностью волокнообразующего полимера происходит рекомбинация между электронами, находящимися на поверхности МТКМС или освобожденными с поверхности композитной пленки под действием электрического поля иона. В первом случае на поверхности выделяется энергия 15,76 эВ, которая расходуется на термическую ионизацию атомов аргона в плазме с образованием атомов Ar. Во втором случае рекомбинация происходит на небольшом расстоянии от поверхности МТКМС, образуются быстрые атомы Ar, которые взаимодействуют с экспериментальным образцом.

Результаты исследования показывают, что плотность ионного тока на поверхности наноструктурированного МТКМС в процессе обработки в потоке ННТП пониженного давления составляет 0,3-0,9 А/м<sup>2</sup> [439], что соответствует плотности ионного потока 2-6 ионов/(нм<sup>2</sup>×с). При этом характерное время релаксации атомного состояния составляет около 10-13с. Обработка происходит без нагрева МТКМС и особых эффектов, связанных с накоплением различных ионов, не возникает.

Оценим объективный потенциал процесса рекомбинации между ионами и электронами во внешнем слое наноструктурированного МТКМС. Для того чтобы произошла рекомбинация, ионы должны приблизиться к внешнему слою МТКМС на расстояние, не превышающее дебаевского радиуса  $\sim 10^{-5}$ - $10^{-4}$  м. Скорость приближения ионов Ar<sup>+</sup> к поверхности образца составляет  $v_i = (6-7) \times 10^5$  м/с. Учитывая оценки скоростей ионов, наиболее значительная рекомбинация ионов Ar<sup>+</sup> происходит при приближении к внешнему слою МТКМС, где с поверхностью взаимодействуют «быстрые» атомы Ar с кинетической энергией 70-100эВ. Характерное время рекомбинации ионов составляет  $t_i = 10^{-12}$  -  $10^{-10}$ , что соответствует расстоянию, пройденному ионами  $6 \times 10^{-7}$ –  $7 \times 10^{-5}$  м.

Под действием электрического поля эмиссия электронов, индуцированная приближением ионов, занимает около  $10^{-8}$ с при



напряженности поля  $(0,2-1,2) \times 10^8$  В/м. Такую же напряженность поля создает одиночный заряженный ион в вакууме на расстоянии  $\sim 3-7$  мм.

Более точная количественная оценка того, как происходит взаимодействие низкоэнергетических ионных потоков с внешней поверхностью МТКМС, должна быть сделана с помощью математической модели.

Известно, что МТКМС, в отличие от металлов и сплавов, содержит 30-40% кристаллических фаз и имеет гораздо более «мягкую» структуру, поэтому при обработке поверхностных слоев металлов и сплавов ВЧ плазмой под пониженным давлением в поверхностных слоях толщиной 20-700 нм происходит увеличение атомной концентрации плазмообразующего газа, в том числе аргона [440,441].

Кроме того, МТКМС имеет пористую структуру, и «быстрые» атомы плазмообразующего газа проникают в поверхностные слои наноструктурированного волокнистого материала. Поэтому общий объем пор образцов наноструктурированного волокнистого материала составляет от 0,0198 до 0,0264 м<sup>3</sup>/г (раздел 5.1) в зависимости от типа МТКМС, с минимальным размером пор 4,03 нм и максимальным размером пор до 169,7 нм.

Для исследования процесса «быстрого» проникновения атомов плазмообразующего газа при наноструктурировании МТКМС, разработана математическая модель на основе использования метода Монте-Карло. Предложенная модель характеризует взаимодействие потоков ионов, создаваемых ННТП пониженного давления, вероятно, на качественном уровне.

Микроскопические исследования подтверждают, что поры и низкоэнергетические покрытия (ВО, МВО, КРНС) наноструктурированных МТКМС расположены случайным образом. При моделировании рассматривалась система параллельных плоских слоев толщиной  $d$ , где  $d = 2$  мкм – максимальная оценка диаметра микропоры. Длина каждого

фрагмента микропор не превышала диагонали поперечного сечения элементарной ячейки, и предполагалось, что в слое не более 10 микропор.

Поэтому на первом этапе построена вероятностная модель пористой структуры образца МТКМС. Моделирование проводилось для полимерной элементарной ячейки, сечение которой выбиралось таким образом, чтобы вдоль одной из сторон располагалось 5-10 микропор. Для образцов МТКМС, рассматриваемых в данной работе, размеры элементарной ячейки составляли  $10 \times 10 \times 100$  мкм<sup>3</sup>. Высота элементарной ячейки выбрана таким образом, чтобы все электроны/ионы с вероятностью 100 % попадали на поверхность МТКМС.

В ходе процессов подготовки к производству ТМС и обработки КМС активные реагенты диффундируют в пористую структуру волокон и кожи и вызывают в ней соответственно динамические изменения. При направленной наномодификации МТКМС в отделочном производстве и эксплуатации изделий из них, пористые структуры взаимодействуют с различными средами и претерпевают изменения. В связи с этим предполагается, что комбинированный пропиточный материал полностью находится внутри образца МТКМС и не проникает в поры.

Поэтому детальное изучение микроструктуры МТКМС необходимо для прогнозирования их эксплуатационных характеристик и управления технологическими процессами производства тканей и выделки кожевенных материалов.

Вероятностная модель пористой структуры МТКМС, заполненной низкоэнергетическими покрытиями (ВО и КРНС), построена следующим образом. В элементарной ячейке нумеровались слои от поверхности до глубины образца МТКМС. Затем рассчитывалась пористость слоя МТКМС как отношение общей площади образовавшихся пор к площади поперечного сечения элементарной ячейки. Если общая пористость меньше целевой, то диаметр пор увеличивается до тех пор, пока общая пористость слоя не достигала целевого значения.

Для определения диаметров макро-, микро- и нанопор  $dk$  для слоя с номером  $k$  использовалось несколько равномерно распределенных генераторов случайных чисел. В результате распределение пор в элементарной ячейке моделировалось как случайный набор диаметров  $(d_i^k, \dots, d_{N_k}^{(k)})$ , который был получен на первом этапе.

Вероятностная модель пористой структуры образцов МТКМС, заполненных низкоэнергетическими композиционными покрытиями (ВО и КРНС), представляла собой последовательность векторов:

$$(N_k; d_i^k, \dots, d_{N_k}^{(k)}; V_k), \quad (5.10)$$

где  $N_k$  – число микропор в  $k$ -м слое,  $d_i^{(k)}$ ,  $i=1$ ,

$N_k$  – диаметр  $i$ -й микропоры в  $k$ -м слое,

$V_k$  – суммарный объем покрытия в слое.

Для каждого слоя случайным образом определялся диаметр с использованием правила нормального распределения, рассчитывался общий объем, и масса наполнителя равномерно распределялась по объему слоя для создания распределения низкоэнергетических покрытий (ВО и КРНС). Затем последовательно моделировалось равномерное проникновение атомов плазменного газа в поры МТКМС через все слои элементарной ячейки. Для слоя  $k$  вероятность  $p$  попадания заряженной частицы на поверхность поры определялась как отношение площади поперечного сечения поры этого слоя к площади поперечного сечения элементарной ячейки:

$$S_k = \pi d \times \sum_{i=1}^{N_k} [d_i^{(k)}]^2, \quad (5.11)$$

Затем с помощью равномерно распределенного генератора случайных чисел, получено случайное число  $x$  в диапазоне от 0 до 1. Неравенство  $x \leq p$  означало, что атомы сталкиваются с внутренней поверхностью микропор слоя,

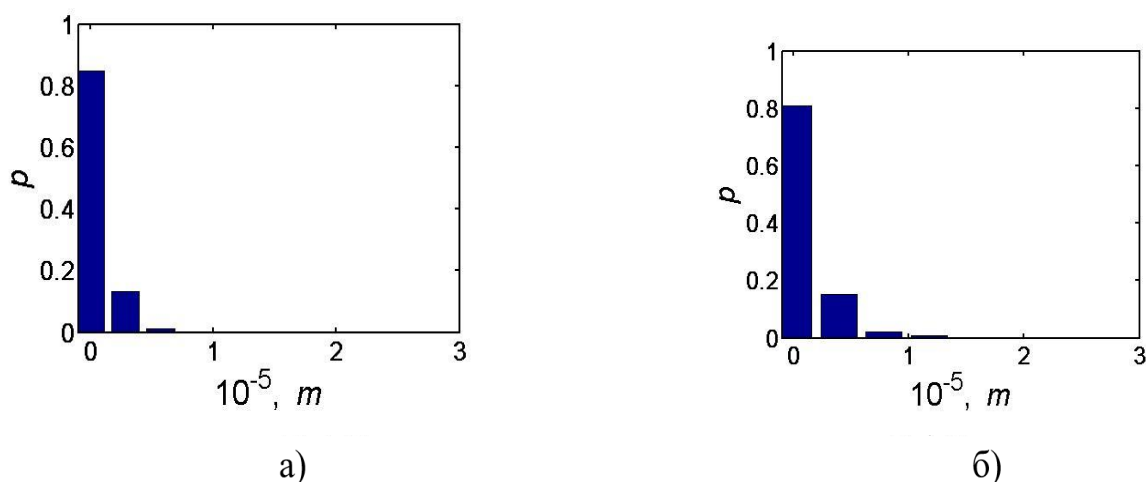
а неравенство  $x > r$  означало, что частицы перелетают в следующий слой. Этот сценарий повторялся для каждого последующего слоя до тех пор, пока не выполнилось условие  $x \leq r$ .

Генератор случайных чисел использовался для определения диаметра пор  $d_i^{(k)}$  МТКМС, в которые попадали атомы плазмообразующего газа. «Быстрые» атомы могут влететь в поры МТКМС на любом расстоянии  $a$ ,  $0 \leq a \leq d_i^{(k)}$  от стенки поры. Поскольку поры полимерного МТКМС расположены под углом почти  $\pi/3$  к поверхности, заряженные частицы, вошедшие в них до столкновения со стенкой, имели бы случайное число от 0 до  $a\sqrt{3}$ . Случайные числа в этом диапазоне определены с помощью равномерно распределенного генератора случайных чисел как глубина проникновения атомов плазмообразующего газа. Глубина проникновения одной заряженной частицы фиксировалась, а затем вышеописанный сценарий выполнялся для следующей частицы.

Затем для каждого слоя подсчитывалось количество атомов, попавших на поверхность микропор МТКМС. Для получения статистической достоверности результатов проведены тысячи численных экспериментов. По окончании расчетов на рисунке 5.10 представлена гистограмма распределения частиц низкоэнергетических композитных покрытий (ВО и КРНС) по глубине пленки.

Полученные данные показывают, что максимальная глубина проникновения атомов плазмообразующего газа в поверхностный слой композитных покрытий на основе ВО и КРНС составляет до 18 мкм, при этом около 95 % из них задерживаются в слое толщиной 10 мкм. Однако благодаря большой площади, образовавшейся на границе раздела между атомами плазмообразующего газа и полимером МТКМС, проницаемость для агрессивных сред (щелочей и кислот) после воздействия потока ННТП

снизилась почти в 2 раза, при этом бактерицидные свойства экспериментальных образцов сохранились.



*а* – наполнитель (1) фторсодержащие препараты, *б* – наполнитель (2) КРНС.

Рис. 5.10 – Распределения атомов плазмообразующего газа по глубине пленки на основе низкоэнергетического покрытия из фторсодержащих препаратов и коллоидного раствора наночастиц серебра

На следующем этапе моделирования определен объем низкоэнергетического покрытия в элементарной ячейке. Предполагалось, что атомы аргона, глубоко проникающие в полимер МТКМС в результате воздействия ННТП при пониженном давлении, также являются наполнителями.

Передача кинетической энергии «быстрых» атомов полимерным цепям на внутренней поверхности микропор и нанопор МТКМС уменьшает размер пор и способствует контролю микроструктуры их межфазных границ. На основании результатов моделирования по уравнению (5.11) относительное изменение пропускания полимерной дисперсии с низкоэнергетическими покрытиями (фторсодержащих препаратов и КРНС) до и после воздействия ННТП, представлено на рисунке 5.11.

Результаты математического моделирования показывают, что использование наномодификации МТКМС, предварительно обработанных потоком ННТП пониженного давления и пропитанных (композиционной

пропиткой КРНС и фторсодержащими составами), заполнение пористой структуры МТКМС композиционной пропиткой, снижает влияние агрессивных сред (кислот, щелочей), проницаемость уменьшаются, бактерицидные свойства сохраняются в 1,5-2 раза, повышается уровень качества образцов.

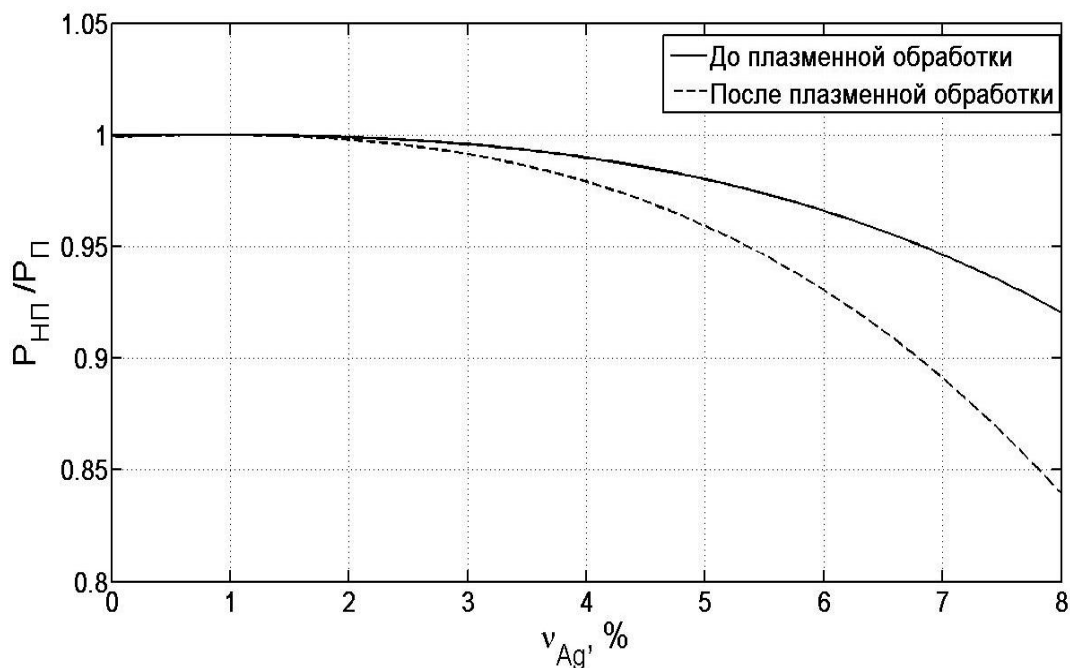


Рис. 5.11 – Изменение относительной проницаемости низкоэнергетического покрытия, состоящего из фторсодержащего препарата и наполнителя в виде коллоидного раствора наночастиц серебра в МТКМС, в зависимости от массовой доли наполнителя в гидрофобной пропитке

Таким образом, результаты математического моделирования позволят принимать более рациональные решения по вопросу наноструктурирования и наномодификации природных волокнообразующих полимеров для улучшения показателей их физических, гигиенических и защитных свойств от агрессивных сред и бактерий, а также подтвердить их в реальных экспериментах в процессе эксплуатации МТКМС (глава 6).

#### 5.4 Физическая и математическая модели наноструктурирования текстильных и кожевенных материалов неравновесной низкотемпературной плазмой пониженного давления

В разделах 5.1 и 5.2 показано, что взаимодействие потока ННТП с природными ТМС при пониженном давлении подвергаются ионной бомбардировке. Для исследования процесса инъекции заряженных частиц в капиллярно-пористые материалы, разработана математическая модель на основе метода Монте-Карло.

Вероятностная модель образца упрощенно представляется в виде совокупности пор разной площади сечения, которые расположены в случайном порядке на поверхности образца. Сначала определялись кажущаяся  $S_v$  и истинная  $S_t$  поверхностные площади сечений пор:

$$S_v = \frac{1}{\rho_v} \frac{M}{h}, \quad S_t = \frac{1}{\rho_t} \frac{M}{h}, \quad (5.12)$$

которые использовались для расчета вероятности попадания иона в пору или в нить/волокно по формулам 5.13 и 5.14:

$$\text{вероятность попадания иона в пору } P_1 = \frac{S_v}{S_t}, \quad (5.13)$$

$$\text{вероятность попадание иона в нить (волокно) } P_2 = 1 - P_1. \quad (5.14)$$

Затем, на основе результатов исследования пористой структуры материалов (рис. 5.5, 5.6), определялось распределение площади сечения пор, усредненное по толщине и массе образца, по формуле:

$$\frac{dS}{dD} = \frac{dV}{dD} \cdot \frac{M}{h}, \quad (5.15)$$

Это распределение использовалось для расчета вероятности попадания иона в пору определенного диаметра.

По функции  $dS/dD$  строится закон распределения площади пор  $P(d = D_k)$

$$p_k = P(d = D_k) = \left(\frac{dS}{dD}\right)_k / \sum_{k=1}^{10} \left(\frac{dS}{dD}\right)_k, \quad k = 1, \dots, 10, \quad (5.16)$$

и дискретная функция распределения:

$$f_k = F(D_k) = P(d \leq D_k) = \sum_{i=1}^k \left(\frac{dS}{dD}\right)_i, \quad k = 1, \dots, 10. \quad (5.17)$$

Запись  $P(d = D_k)$  означает «вероятность того, что  $d = D_k$ »,  $P(d \leq D_k)$  означает «вероятность того, что  $d \leq D_k$ ».

Заданные формулой (5.13) вероятности  $p_k, k = 1, \dots, 10$ , образуют полную группу, то есть  $p_1 + p_2 + \dots + p_{10} = 1,0$ . Распределения площади сечения пор, ряда вероятности и функции распределения вероятности, построенные по данным рис. 5.5а, приведены в табл. 5.7. Аналогично строятся ряды вероятности и функции распределения вероятности для остальных зависимостей  $dV/dD$ , показанных на рис. 5.5, 5.6.

Графики  $p_k$  и  $F_k$ , построенных по данным таблицы 5.7 приведены на рисунке 5.12.

Таблица 5.7 – Объемная ( $dV/dD$ ) и средняя поверхностная ( $dS/dD$ ) пористость, ряд вероятности  $p_k, k = 1, 2, \dots, 10$ , и дискретная функция распределения вероятности  $F_k = F(D_k)$  для поверхностной пористости контрольного образца К1 сукна шинельного 2С-4ВО (87% шерсть, 13% полиэфир).

$k$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$D_k$	3.06	3.56	4.18	4.56	5.18	6.05	7.17	8.66	11.15	15.51
$\left(\frac{dV}{dD}\right)_k$	2.83	1.64	2.31	2.25	1.82	2.54	2.20	0.81	0.26	0.19
$\left(\frac{dS}{dD}\right)_k$	121.1	70.4	99.2	96.3	77.9	109.0	94.0	34.6	10.0	8.1
$p_k$	0.17	0.1	0.14	0.13	0.11	0.15	0.12	0.05	0.02	0.01
$F_k$	0.17	0.27	0.41	0.54	0.65	0.80	0.92	0.97	0.99	1.0



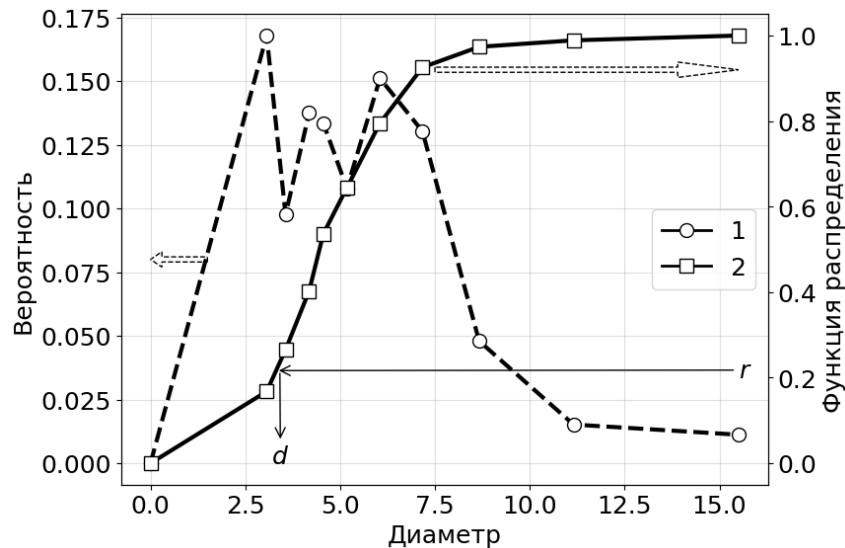


Рисунок 5.12 – Графики ряда вероятности (1) и дискретной функции распределения вероятности (2) попадания бомбардирующего иона в пору в зависимости от ее диаметра при обработке образца К1 «Сукно шинельное 2С-4ОП». Двойные стрелки показывают оси координат, с которыми соотносятся графики, одинарные стрелки показывают схему выбора диаметра поры при заданном значении случайного числа  $r$

Алгоритм метода Монте-Карло состоит в следующем (рис. 5.12). На основании физической модели вначале задаются энергия бомбардирующего иона  $W_i$  и плотность ионного тока  $j_i$  на поверхность образца, в соответствии с указанными в п. 5.1 режимами ВЧ-плазменной обработки. При этом использовались зависимости  $W_i$  и  $j_i$  от давления, расхода газа и мощности разряда из работы [442].

Затем определяется вид бомбардирующего иона:  $Ar^+$ ,  $N^+$  или  $O^+$  при обработке тканей и  $Ar^+$ ,  $C^+$  или  $H^+$  при обработке кожевенного материала.

Выбор вида иона осуществляется следующим образом. Плазмообразующий газ, как указано выше, при обработке материалов является смесью 70%  $Ar$  и 30% воздуха или пропан-бутана ( $C_3H_8 + C_4H_{10}$ ). Состав воздуха принимался равным 80%  $N_2$  и 20%  $O_2$ , пропан-бутана – 40% пропана ( $C_3H_8$ ) и 60% бутана ( $C_4H_{10}$ ). Так как не все молекулы в плазме ВЧЕ-разряда пониженного давления диссоциируют на атомы, то

предполагалось, что состав ионов в плазме ВЧ-разряда пониженного давления пропорционален составу плазмообразующего газа, например для смеси аргона с воздухом:  $Ar^+:N^+:O^+=0,7:0,24:0,06$ . Эти значения фактически представляют собой ряд вероятностей попадания того или иного иона на поверхность образца.

Блок-схема алгоритма численного моделирования методом Монте-Карло процесса ионной бомбардировки поверхности тканей и кожи в потоке ННТП пониженного давления представлена на рисунке 5.13.

По этому ряду вероятности вычислялась дискретная функция распределения вероятности  $F_{\text{возд}} = \{0,7; 0,94; 1,0\}$ . С помощью программы вычисления равномерно распределенных случайных чисел определяется значение  $r$ . Если  $r \leq 0,7$ , то принимается, что в процессе бомбардировки участвует ион аргона, если  $0,7 < r \leq 0,94$ , то выбирается ион азота, и, если  $0,94 < r \leq 1,0$  – выбирается ион кислорода. Аналогично определяется состав ионов для смеси аргона с пропан-бутаном.

После выбора вида иона определяется место попадания его в образец: в пору или в нить/волокно. Для этого снова генерируется случайное число  $r$ , которое сравнивается с отношением кажущейся и истинной поверхностной плотностей: если  $r \leq S_t/S_v$ , то принимается, что ион попал в нить/волокно, при противоположном неравенстве считается, что ион попал в пору. Если ион попал в пору, то затем определяется ее диаметр. Для этого генерируется случайное число  $r$ , и по графику функции распределения (рис. 5.10) находится диаметр поры. Схема вычисления диаметра поры показана одинарными стрелками. Для числа  $r$  на правой оси графика определяются полуинтервал  $(f_{i-1}, f_i]$ , содержащий  $r$  и соответствующий ему полуинтервал  $(d_{i-1}, d_i]$  на оси абсцисс. Затем методом линейной интерполяции определяли диаметр поры, соответствующий заданному числу  $r$ .

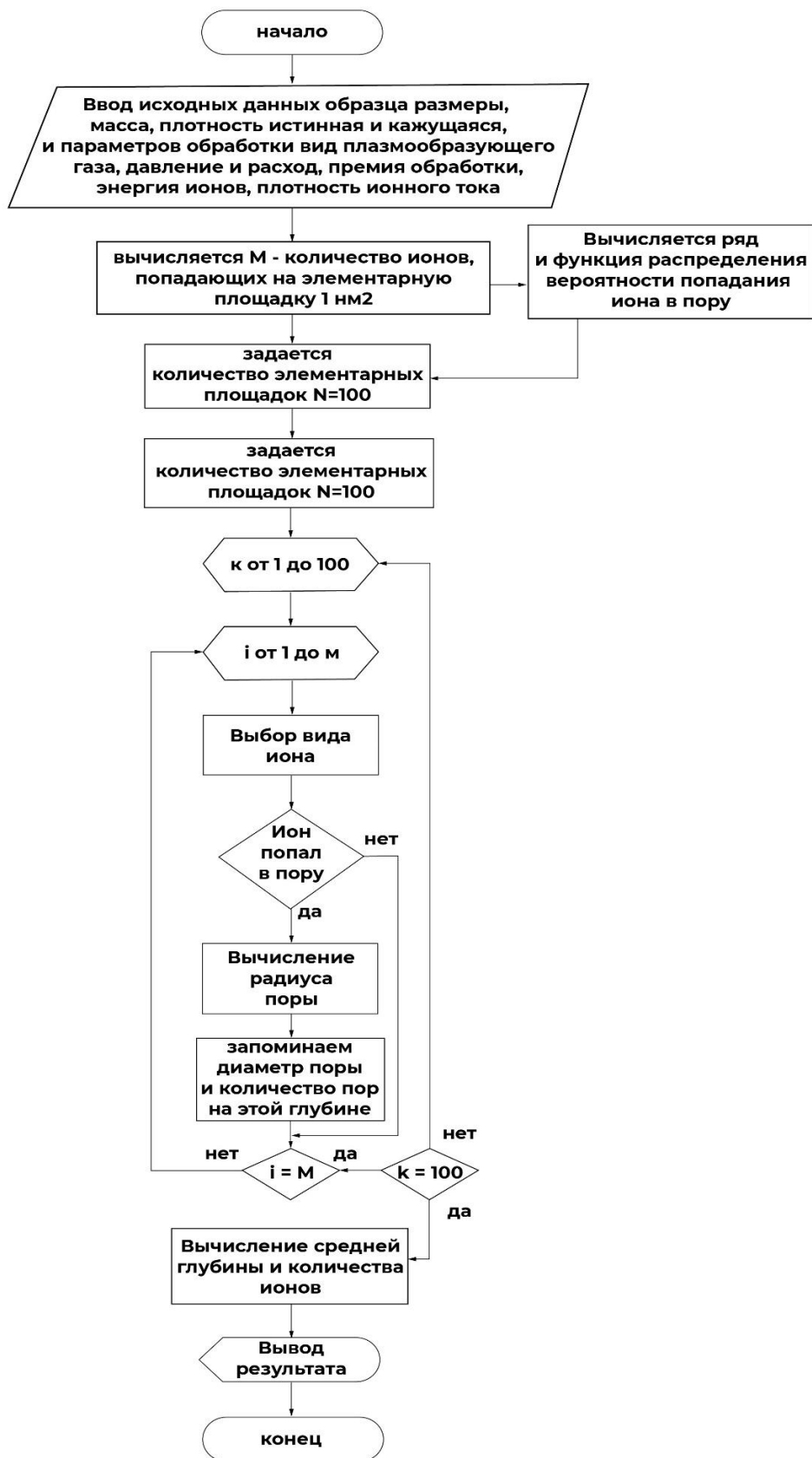


Рисунок 5.13 – Блок-схема алгоритма численного моделирования методом Монте-Карло процесса ионной бомбардировки поверхности ТМС и КМС в потоке ННТП пониженного давления

Диаметр поры принимается за глубину попадания бомбардирующего иона на поверхность материала. При этом не учитываются такие факторы, как угол оси поры относительно траектории иона, не цилиндрическая форма поры, сложная форма поверхности образца. Поэтому принятое значение является нулевым приближением к оценке глубины воздействия ионной бомбардировки на обрабатываемый материал, что приемлемо, так как построенная модель является качественной.

Полученное значение глубины ионной бомбардировки и число попаданий ионов запоминались в файле. На этом один цикл метода Монте-Карло завершался.

Описанная процедура повторялась многократно. Число повторений цикла определялось по времени обработки, и плотности ионного тока  $j_i$  на элементарную ячейку площадью  $1,0 \text{ нм}^2$  на поверхности образца, и составляло 787 повторений для моделирования обработки тканей и 1837 повторений для моделирования обработки кожи.

Затем моделирование повторялось еще 100 раз, и полученные значения глубины ионной бомбардировки и числа ионов усреднялись. Полученные значения интерпретировались как среднее распределение бомбардирующих ионов по глубине материала на площади  $100 \text{ нм}^2$ .

Для реализации математической модели инъекции заряженных частиц в капиллярно-пористый материал создана программа на алгоритмическом языке PYTHON. Для генерирования случайных чисел использовалась программа `random` из библиотеки `random`, которая вычисляет последовательность равномерно распределенных случайных чисел. Результаты моделирования представлены на рисунках 5.14-5.16. Из приведенных диаграмм видно, что максимальная глубина воздействия ионной бомбардировки при ВЧЕ-плазменной обработке ткани и кожи в модели составляет до  $0,15 \text{ нм}$  от геометрической поверхности образца в месте падения ионов, что объясняется преобладанием мелких пор диаметром меньше  $3 \text{ нм}$ , и принятым в модели предположением о

линейном распределении диаметра пор в промежутках шкалы фракционирования поровых пространств прибора для измерения размера пор «Nova 1200e» (рис. 5.6, 5.7).

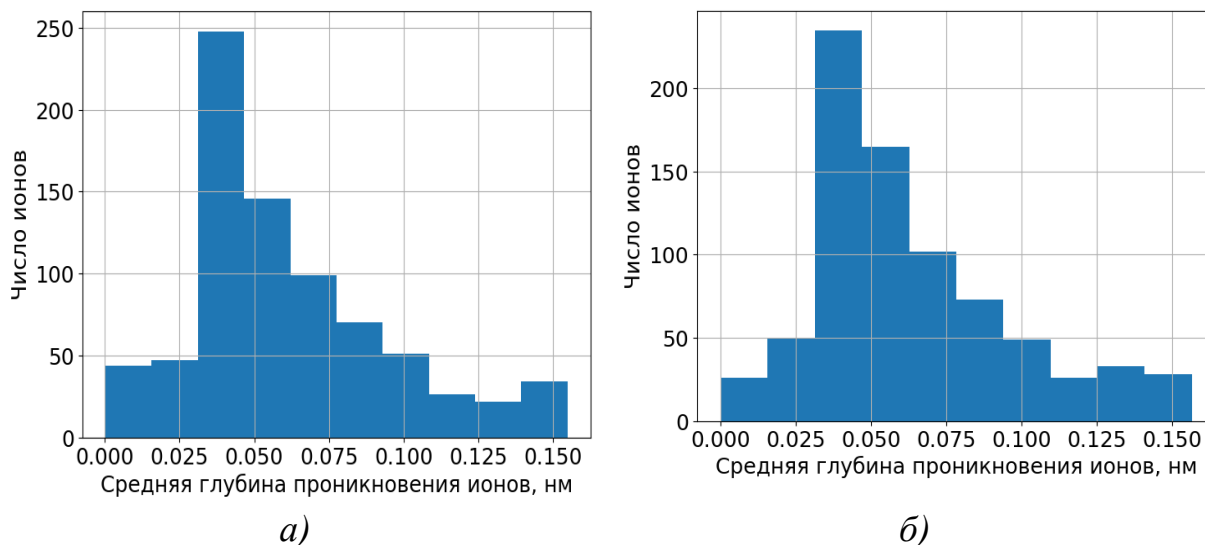


Рисунок 5.14 – Гистограммы интенсивности плазменного воздействия по глубине материала при обработке в ВЧЕ-разряде пониженного давления:  
 а) Сукно шинельное 2С-4ВО (87% шерсть, 13% полиэфир, образец К1);  
 б) Сукно шинельное 2С-4ОП (87% шерсть, 13% полиэфир, образец К2)

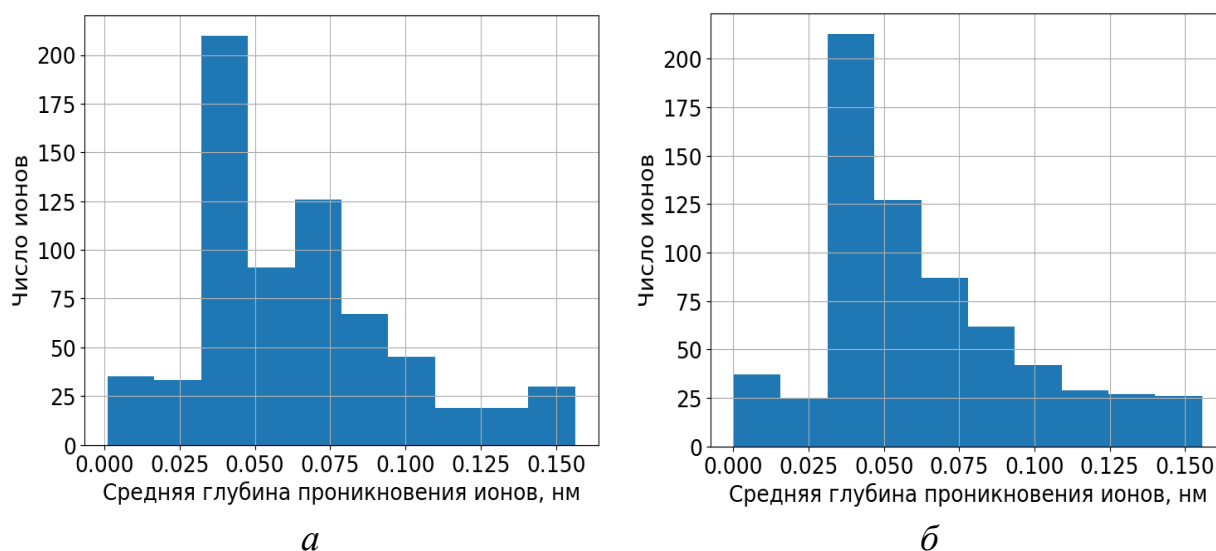


Рисунок 5.15 – Гистограммы интенсивности плазменного воздействия по глубине материала при обработке в ВЧЕ-разряде пониженного давления:  
 а) Полульняная парусина (59% лен, 41% хлопок, п/п 450±40 г/м<sup>2</sup> образец К3);  
 б) Полульняная парусина (50% лен, 50% хлопок, п/п 550±40 г/м<sup>2</sup>, образец К4)

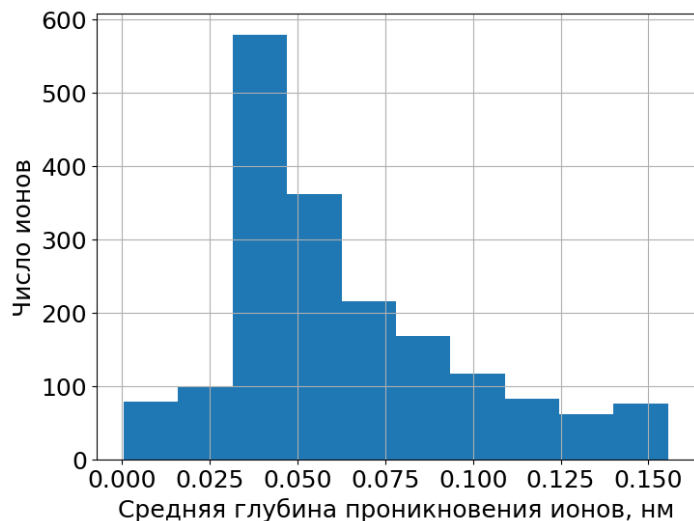


Рисунок 5.16 – Гистограмма интенсивности плазменного воздействия по глубине материала при обработке в ВЧЕ-разряде пониженного давления:

Кожевенный материал для спецодежды (спилок, образец К5).

Из графиков видно также, что в рассмотренной модели максимальное воздействие ионная бомбардировка оказывает на глубине от 0,03 до 0,045 нм, после которого интенсивность ионного воздействия снижается.

Так как в результате плазменной обработки изменяются прочностные показатели образцов, которые зависят от объемных свойств материала, то результаты моделирования косвенно демонстрируют то, что поток ННТП пониженного давления воздействует не только на поверхность материала, но также и на нити и волокна, расположенные в глубине, что объясняется эффектом объемной обработки пористых материалов [430].

### Выводы по главе

1. Установлено, что наноструктурирование потоком ННТП за счет воздействия атомов плазмообразующего газа при рекомбинации низкоэнергетических ионов вблизи поверхности образца материала, привело к увеличению пористости материалов, что повлияло на проникновение гидрофобной пропитки и КРНС вглубь пор, а также на изменение водостойкости и бактерицидных свойств МТКМС.

2. Пористость МТКМС оценивалась с помощью объемно-гравиметрического метода определения кажущейся плотности материала, что позволило определить толщину исследуемых образцов. Результаты показали, что для наноструктурированных образцов МТКМС толщина элементарного образца увеличилась до 20 %.

3. Теоретический анализ показывает, что определение пористости и удельной поверхности исследуемых МТКМС характеризуется общей тенденцией к увеличению внутреннего объема полимерного материала за счет низкотемпературной адсорбции и десорбции паров азота. Удельная поверхность пор увеличилась для ТМС на 23,6-33,3% и 6,7 % для КМС.

4. Результаты показывают, что наноструктурирование приводит к максимальному увеличению пористости в диапазоне от 38,8 до 44,7 % для текстильных материалов и 27,2 % для кожевенных материалов.

5. На основе математического моделирования установлено, что максимальная глубина проникновения атомов плазмообразующего газа в поверхностный слой гидрофобной и бактерицидной пленки, состоящей из пропитки ВО и КРНС, составляет до 20 мкм, при этом около 90% атомов плазменного газа задерживается в слое толщиной до 12 мкм.

6. Экспериментально установлено, что после обработки потоком ННТП пониженного давления проницаемость ВО и КРНС повышается в два раза за счет большой площади, образующейся на границе раздела между плазмообразующим газом и атомами полимера МТКМС.

7. Установлено, что размер пор МТКМС и проницаемость для агрессивных сред (кислот и щелочей) уменьшаются в 1,5-2 раза, за счет передачи кинетической энергии «быстрых» атомов звеньям полимерной цепи на внутренней поверхности микропор и нанопор, что способствует антибактериальным и противогрибковым действиям.

## **ГЛАВА VI ОПЫТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ СПЕЦОДЕЖДЫ НА ОСНОВЕ МАТЕРИАЛОВ ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРОВНЯ ПОКАЗАТЕЛЯ КАЧЕСТВА**

Проведены опытные испытания и описаны результаты апробации спецодежды с использованием наноструктурированных и наномодифицированных ТМС и КМС, отвечающие ряду производственных и эксплуатационных требований. Комплексная оценка качества ТМС и КМС в процессе опытных носок спецодежды в производственных условиях дает достоверные результаты, которые являются сопоставимыми и достаточно надежными. Представлен сравнительный анализ уровня качества ТМС и КМС в процессе экспериментальной носки спецодежды [409,422,426,427,445].

### **6.1. Апробация спецодежды с использованием наноструктурированных и наномодифицированных материалов**






Снижение производительности труда часто зависит от качества спецодежды и условий труда. Низкое качество материалов в спецодежде может привести к ухудшению здоровья и дискомфорту. Прежде чем разрабатывать спецодежду, необходимо всесторонне рассчитать основные факторы, влияющие на ее эксплуатацию. Такой подход способствует разработке многофункциональной спецодежды с особыми потребительскими свойствами, основанной на использовании новых материалов, разработанных с применением наноструктурированных и наномодифицированных МТКМС.

При проектировании специализированной одежды ТМС и СМС необходимо обеспечить удобство использования изделия, функциональное расположение деталей и узлов, а также отдельных элементов в эксплуатации. Проектные и производственные образцы спецодежды из высококачественных наноструктурированных и наномодифицированных МТКМС приводятся в Приложении Б (рис. Б.1 - Б.4).



Важным этапом в разработке спецодежды для нефтехимических и металлургических предприятий, которые подвергаются воздействию нефтехимических веществ и мощных тепловых потоков, а также горячих брызг при сварке, резке и механической очистке металлических поверхностей, является изучение анализа движений. При разработке спецодежды изучены основные движения и позы и определена частота их встречаемости. На основе трудовых функций рабочих и среднесуточных данных путем наблюдения, выбираются наиболее типичные из них, составляются эргономические фотокарточки (табл. 6.1).

Таблица 6.1– Эргономическая карточка рабочих функций, выполняемых сварщиками.

Виды поз	Номер позы					Другие виды поз
	1	2	3	4	5	
						
Т <sub>средн</sub> , МИН	35,00	16,00	145,00	105,00	55,00	64,00
В %	8,33	3,80	34,52	25,00	13,09	15,23

На основе наблюдений установлено, что рабочая зона сварщика не ограничена и половина рабочего времени находится в неудобной позе, что наглядно видно на изменении размерных признаков. Поэтому спецодежда не должна быть излишне узкой. Спецодежда не должна иметь складок или отворотов, где могут скапливаться брызги расплавленного металла. Конструкция низа рукавов должна предотвращать попадание искр и брызг расплавленного металла внутрь. Внешние входы в карманы должны быть закрыты клапаном. Исключение составляют боковые карманы на передней части курток, расположенные ниже талии, вход в которые отклоняется от

боковых швов не более чем на  $10^\circ$ . Клапан кармана должен быть на 10 мм шире входа в карман и может настрачиваться в боковой шов.

Следует отметить, что разработанные наноструктурированные и наномодифицированные ТМС и КМС использованы при производстве специальной (производственной) одежды, как показано на рисунках 6.1 и 6.2, а также в технической карте их производства.



Рис. 6.1 - Технологическая карта изготовления рабочего костюма из ТМС и КМС

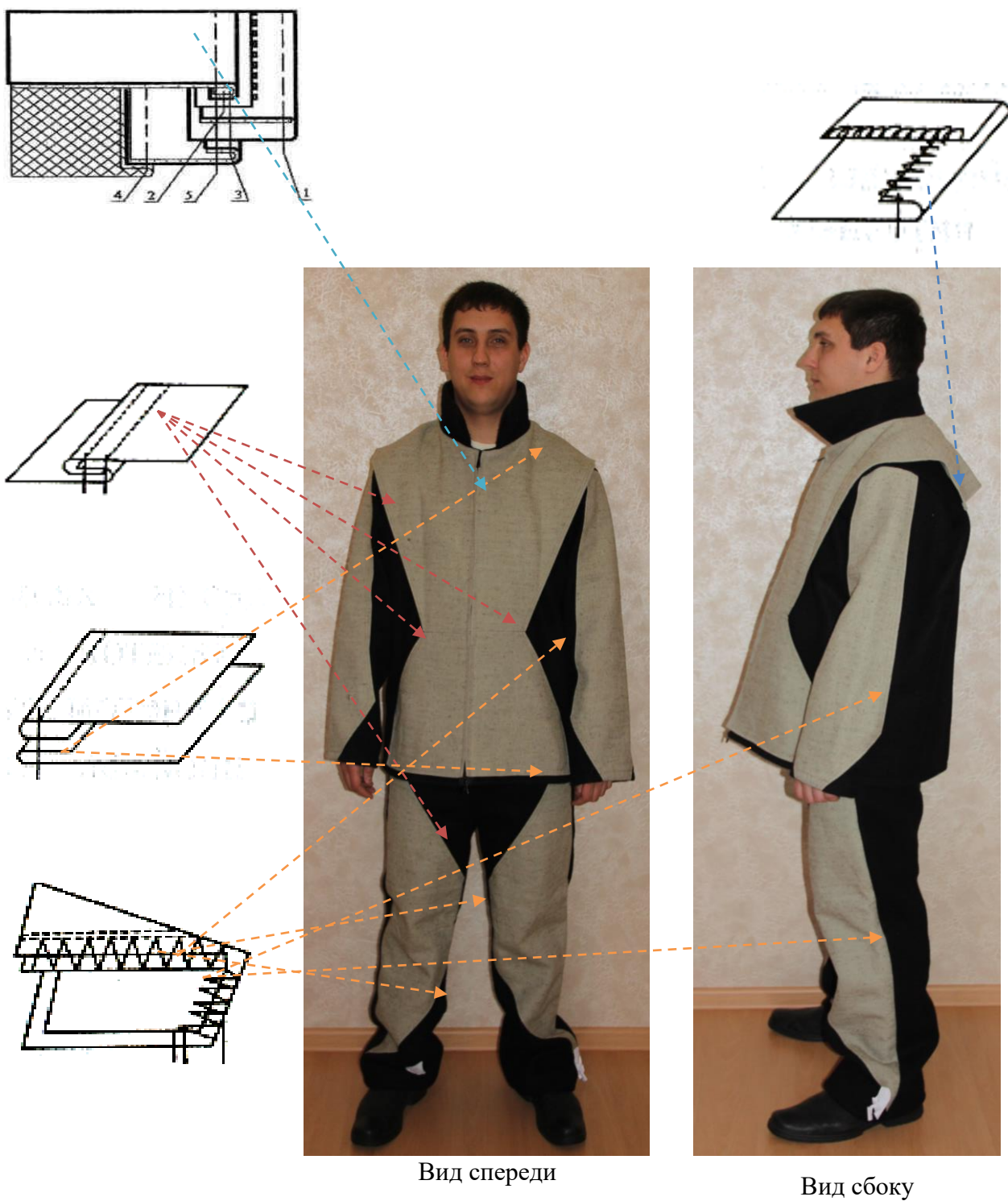


Рис. 6.2 - Технологическая карта изготовления костюма сварщика из ТМС и КМС

Готовые изделия спецодежды затем передали в опытную носку для проверки качества изделий в процессе эксплуатации в производственных условиях. Работодатель испытывал 200 изделий спецодежды с тем, чтобы

оценить качество новых предлагаемых материалов при регулярном контроле в течении определенного срока эксплуатации - 1, 6, 12, 18 и 24 месяцев (акты прилагаются). Оценивали уровень их качественных показателей по надежности, эксплуатационным и защитным характеристикам.

## **6.2 Экспериментальная проверка спецодежды на качественные показатели надежности в производственных условиях**

Комплексная оценка уровня качества спецодежды по качественным показателям надежности была проведена для всех полученных ТМС и КМС, из которых наибольшей популярностью пользовалась композитная спецодежда, состоящая из ТМС «шинельное сукно» (87% шерсти и 13% полиэстера) и ТМС «полульняная парусина» (50% хлопок, 50% лен), вторая комбинированная спецодежда из ТМС «полульняная парусина» (41% хлопок, 59% лен) и спилка КМС, которые прошли опытные носки в производственных условиях, а также химическую чистку, согласно ГОСТ 21050-2004 [443]. Сущность метода заключалась в определении изменения показателей, характеризующих эксплуатационные и защитные свойства ТМС и спилка КМС, подвергнутых сухой химической чистке, предусмотренной нормативными документами на данную продукцию.

Для исследования экспериментальных образцов спецодежды сварщиков после опытных носок и химчисток, выбраны ТМС и спилка КМС, из которых изготовлены данные виды изделий и определяли разрывные нагрузки (табл.6.2). Результаты контроля разрывной нагрузки показывают, что прочность контрольных образцов спецодежды из ТМС и спилка КМС после опытной носки и химической чистки снижается до 20% в 1-месяц, а в наноструктурированных и наномодифицированных образцах прочность сохраняется.

Таблица 6.2 – Испытание прочности спецодежды после опытных носок и нефтехимических чисток

Виды исследуемых материалов	Входные показатели P <sub>н</sub> , Н основа/уток	Направление нитей	Показатели P <sub>н</sub> , Н после опытных носок				
			1 мес.	6 мес.	12 мес.	18 мес.	24 мес.
			после нефтехимических чисток				
			нет	1х/ч	2 х/ч	3 х/ч	4 х/ч
1	2	3	4	5	6	7	8
Разрывная нагрузка ТМС, P <sub>н</sub> , Н (модель спецодежды 1)							
ТМС для модели спецодежды №1							
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	контрольный 620/400	основа	605	504	451	404	364
		уток	396	326	281	192	166
	ННТП 1016 /760	основа	1006	994	975	948	879
		уток	750	721	698	676	575
	КРНС 1118 /790	основа	1100	1081	1051	1003	984
		уток	780	730	685	638	594
«Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425	контрольный 630 /498	основа	608	565	413	394	254
		уток	480	385	237	204	156
	ННТП 1198 /780	основа	1185	1109	1102	1093	1004
		уток	773	652	604	598	519
	КРНС 1214 /892	основа	1200	1192	1164	1123	1092
		уток	880	756	645	626	582
ТМС и КМС для модели спецодежды №2							
«Полульняная парусина», арт.11292	контрольный 1100 /978	основа	1096	942	824	723	692
		уток	890	756	645	526	482
	ННТП 1320 /1100	основа	1312	1264	1248	1118	1095
		уток	1025	915	881	767	648
	КРНС 1359 /1196	основа	1344	1302	1275	1204	1182
		уток	1175	1042	884	793	742

Продолжение таблицы 6.2

1	2	3	4	5	6	7	8
«Полульняная парусина», арт.11293	контрольный 800 /760	основа	798	762	624	516	484
		уток	751	614	576	427	370
	ННТП 1100 /980	основа	1042	1020	984	906	877
		уток	975	851	798	664	551
	КРНС 1201 /1032	основа	1195	1152	1097	1034	982
		уток	1015	992	834	723	619
Предел прочности при растяжении КМС, 10 МПа							
Спиллок кожевенного материала	контрольный 11,7	-	11,2	10,4	9,6	7,4	6,2
	ННТП 13,6	-	13,4	12,2	11,5	9,3	8,5
	КРНС 14,7	-	14,5	13,7	13,0	12,0	10,5

После опытных носок и двух химчисток спецодежды из ТМС и спилка КМС в течение одного года, их разрывная нагрузка также снизилась. При этом в наноструктурированных и наномодифицированных образцах ТМС «Полульняная парусина», арт. 11292, разрывная нагрузка снизилась на 10 % только в уточной нити за счет наличия в составе хлопковых волокон, которые стали терять прочность в процессе выполнения сварочных работ.

Спецодежда комбинированная ТМС и спиллок КМС подвергалась экспериментальной носке и химической чистке в течение двух лет, при этом показатель разрывной нагрузки контрольных образцов уменьшился в среднем на 45,5% по основе и на 57,7% по утку, а в наноструктурированных и наномодифицированных образцах прочность снизилась в среднем на 30,5% и 22% соответственно, только в утке ТМС «Полульняная парусина», что соответствует гостированным требованиям (>400 Н в утке) [127]. Поскольку спецодежда состоит также из спилка КМС, в этом материале снижение прочности составило до 47% в

контрольном образце и соответственно на 28% и 11% в наноструктурированных и наномодифицированных опытных образцах, что можно объяснить данными ионно-лучевого (раздел 3.5.3) и рентгенодифракционного анализа (разделы 3.5.4 и 4.5), которые показывают, что ТМС «Полульняная парусина» содержит 100% целлюлозы, а «Сукно шинельное» 87% шерстяных волокон, что приводит к упорядочению структуры этих материалов, а также увеличению их кристаллической фазы.

Результаты испытания разрывного удлинения ТМС и удлинения при напряжении КМС после опытных носок и нефтехимических чисток спецодежды, представлены в таблице 6.3.

Таблица 6.3 - Испытание разрывного удлинения ТМС и удлинения при напряжении КМС после опытных носок и нефтехимических чисток спецодежды

Виды исследуемых материалов	Входные показатели $R_n, H$ основа /уток	Направление нитей	Показатели $R_n, H$ после опытных носок				
			1 мес.	6 мес.	12 мес.	18 мес.	24 мес.
			после нефтехимических чисток				
			нет	1х/ч	2 х/ч	3 х/ч	4 х/ч
1	2	3	4	5	6	7	8
Удлинение при разрыве ТМС, $\Delta l, \%$							
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	контроль 28,0 /24,0	основа	27,3	24,7	22,1	20,6	18,2
		уток	23,7	23,2	21,4	19,1	17,3
	ННТП 48,0 /32,0	основа	47,4	42,8	36,3	33,5	31,2
		уток	31,1	27,6	24,5	21,8	20,2
	КРНС 52,3 /34,4	основа	51,4	48,8	40,8	37,4	33,6
		уток	34,2	32,2	28,2	24,1	23,2
«Сукно шинельное», черное 2С-4ВО»,	контроль 34,5 /26,5	основа	33,8	30,4	28,1	26,8	24,4
		уток	25,5	24,1	23,6	21,4	20,2
	ННТП	основа	51,2	46,4	44,1	38,6	32,0

Продолжение таблицы 6.3

1	2	3	4	5	6	7	8
арт.6425	55,0 /39,0	уток	37,3	35,6	28,8	24,2	22,8
	КРНС 59,2 /40,7	основа	58,1	54,0	50,0	44,7	40,0
		уток	39,8	37,9	34,8	28,2	26,8
«Полульняная парусина», арт.11292	контроль 27,0 /19,7	основа	26,3	22,0	20,5	16,1	12,2
		уток	19,2	17,6	14,4	12,1	10,5
	ННТП 34,0 /25,0	основа	33,4	32,2	30,8	28,4	25,0
		уток	24,1	21,7	20,4	19,6	18,1
	КРНС 36,7 /26,4	основа	35,5	34,6	32,3	30,3	27,2
		уток	26,1	23,3	22,8	21,5	20,8
«Полульняная парусина», арт.11293	контроль 19,8 /14,5	основа	18,4	17,0	14,8	10,3	8,8
		уток	13,3	12,8	10,1	7,8	5,0
	ННТП 29,0 /17,0	основа	28,5	22,8	19,1	17,6	15,2
		уток	16,4	15,0	13,8	12,2	10,1
	КРНС 31,8 /17,9	основа	30,5	26,7	22,6	20,4	18,5
		уток	17,4	16,4	15,2	13,6	12,4
Удлинение при напряжении 10 Мпа КМС, %							
Спиллок кожевенного материала	контроль 30,0	-	29,1	24,4	22,2	16,4	14,5
	ННТП 35,0	-	34,2	32,3	30,3	27,2	23,9
	КРНС 46,4	-	45,9	42,8	38,5	32,8	29,1

Данные таблицы 6.3 показывают, что после 24 месяцев экспериментальной носки и четырех сухих химчисток показатель удлинения при разрыве ТМС «Сукно шинельное» без воздействия ННТП составил в среднем 32,5% для основы и 26% для утка, по сравнению с исходными контрольными образцами. В то же время целлюлозосодержащий ТМС «Полульняная парусина» снизил удлинение при растяжении основной и уточной нитей в среднем на 56 %, а удлинение спилка КМС при напряжении 10 МПа после опытной носки и химической чистки на 52 %.



В исследуемом показателе качества спилка КМС, после опытных носок 24 месяца и 4 химчисток выдерживается удлинение при напряжении 10 МПа после обработки в ННТП, что не превышает 20%, а после воздействия КРНС составляет 3 %. Длительное сохранение удлинения при разрыве наноструктурированных образцов ТМС и удлинения спилков КМС при напряжении 10 МПа объясняется структурными данными материалов легкой промышленности, полученными с помощью АСМ (раздел 3.5.2) и РСА (раздел 4.5).

**Стойкость к истиранию** образцов спецодежды определялась по ГОСТ 9913-90 [358] для контрольного, наноструктурированного и наномодифицированного образцов МТКМС (табл. 6.4, рис. 6.3-6.5).

Результаты исследований после 24 месяцев опытных носок и 4 химчисток показали, что стойкость к истиранию наноструктурированных и наномодифицированных образцов спецодежды из «Полульняная парусина» увеличивается после ННТП пониженного давления в 3,7 раз, а после обработки КРНС в 5,3 раза, относительно контрольных образцов и соответствует требованиям ГОСТ 12.4.280 -2014 (не менее 500 циклов) (табл.6.4).

Максимальные показатели стойкости к истиранию также наблюдаются в ТМС «Сукно шинельное», серое 2С-4ОП» и черное 2С-4ВО, арт.6425 (рис.6.3), а также КМС с использованием спилка (рис.6.5). На основании проведенных исследований установлено, что после проведения экспериментов по опытной носке и химической чистке наноструктурированных и наномодифицированных образцов ТМС «Полульняная парусина», использованных в исследовании, стойкость их поверхности к истиранию сохранялась в течение 24 месяцев эксплуатационной носки (рис. 6.4).

Таблица 6.4- Показатели стойкости к истиранию МТКМС после опытных носок в производственных условиях

Виды исследуемых материалов	Плотность матер.	Виды модиф. образцов	Стойкость к истиранию при входном контр., циклы	Показатели стойкости к истиранию, циклы после опытных носок				
				1 мес.	6 мес.	12 мес.	18 мес.	24 мес.
				после нефтехимических чисток				
				нет	1х/ч	2 х/ч	3 х/ч	4 х/ч
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	760 г/м <sup>2</sup>	контрольный	27000	26136	20742	16240	14600	13020
		ННТП	31000	30561	28956	24255	20654	16154
		КРНС	33030	31106	30521	26942	22387	18206
«Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425	760 г/м <sup>2</sup>	контрольный	25000	24860	20146	18823	16526	12146
		ННТП	29000	28106	26521	24942	21387	18345
		КРНС	32596	32106	29521	28942	26387	24206
«Полульняная парусина», арт.11292	550 г/м <sup>2</sup>	контрольный	770	661	589	442	312	260
		ННТП	2860	2264	1814	1428	1257	1014
		КРНС	4060	3272	2542	2245	2058	1920
«Полульняная парусина», арт.11293	450 г/м <sup>2</sup>	контрольный	688	540	441	343	283	216
		ННТП	2590	2054	1639	1320	1099	765
		КРНС	3618	3072	2642	2145	1558	920
Спилек кожаного материала	1,8 мм	контрольный	24100	23954	22789	21870	16321	12235
		ННТП	27700	26872	22542	20245	18658	16920
		КРНС	28054	27016	25263	22509	2051	18154

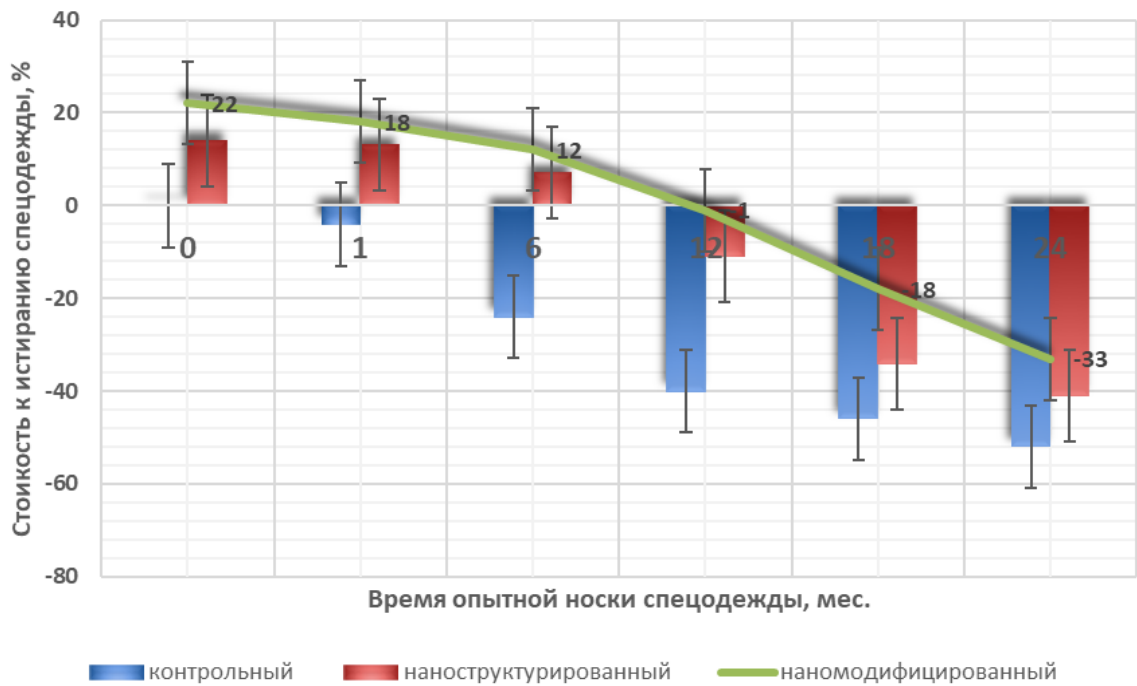


Рис.6.3 – Влияние времени опытных носок и химчисток на стойкости к истиранию ТМС «Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425

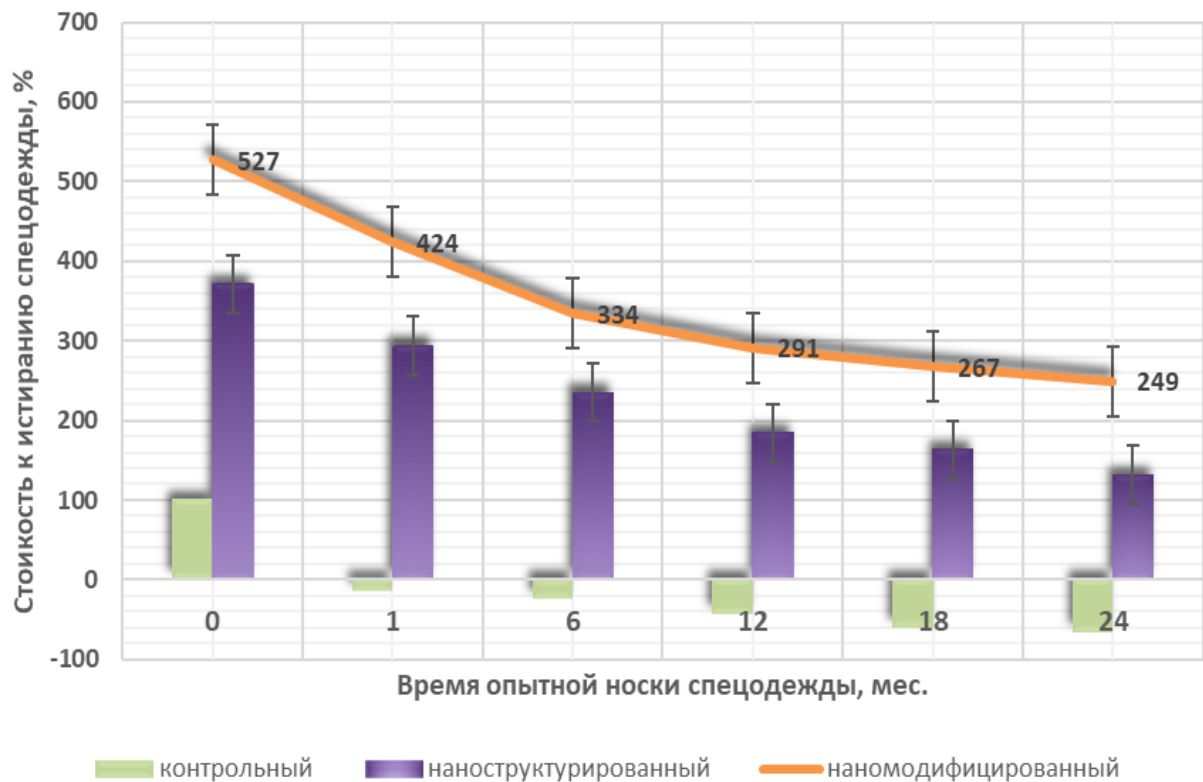


Рис.6.4 – Влияние времени опытных носок и химчисток на стойкости к истиранию ТМС «Полульняная парусина», арт.11292

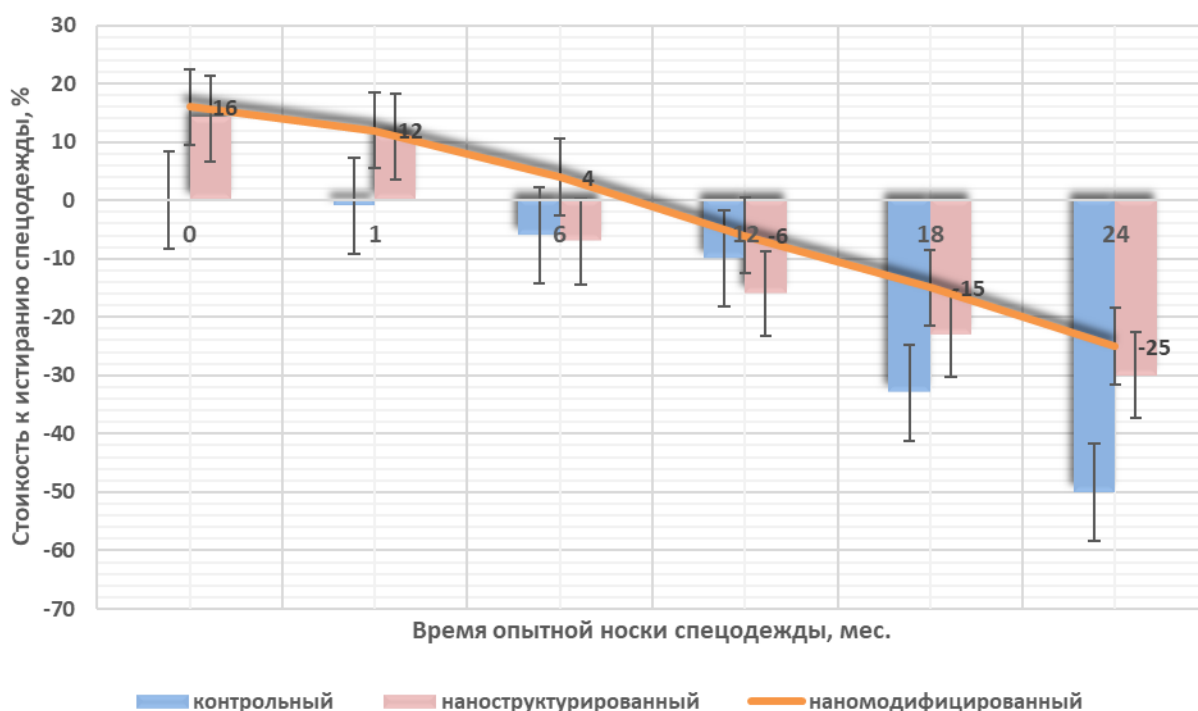


Рис.6.5 – Влияние времени опытных носок и химчисток на стойкости к истиранию КМС с использованием спилка

**Жесткость при изгибе** образцов спецодежды определялась по ГОСТ 10550-93 [359] для контрольного, наноструктурированного и наномодифицированного образцов МТКМС (табл. 6.5).

Таблица 6.5 – Показатели жесткости при изгибе ТМС после опытных носок в производственных условиях и химчисток

Виды исследуемых материалов	Плотность, г/м <sup>2</sup>	Входные показатели образцов, Ен, Н	Показатели жесткости при изгибе образцов ТМС после опытных носок, Ен, Н				
			1 мес.	6 мес.	12 мес.	18 мес.	24 мес.
			после нефтехимических чисток				
			нет	1х/ч	2 х/ч	3 х/ч	4 х/ч
1	2	3	4	5	6	7	8
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	760	контрольный 0,68 Н	0,60	0,55	0,42	0,31	0,21
		ННТП -0,56 Н	0,41	0,29	0,17	0,15	0,13
		КРНС-0,61Н	0,50	0,35	0,28	0,21	0,18

Продолжение таблицы 6.5

1	2	3	4	5	6	7	8
«Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425	760	контрольный 0,66Н	0,52	0,48	0,34	0,22	0,16
		ННТП- 0,55Н	0,42	0,30	0,28	0,26	0,23
		КРНС- 0,60Н	0,52	0,37	0,29	0,23	0,20
«Полульняная парусина», арт.11292	550	контрольный 0,58Н	0,54	0,50	0,37	0,25	0,19
		ННТП- 0,62Н	0,50	0,46	0,44	0,40	0,36
		КРНС- 0,64Н	0,52	0,48	0,46	0,43	0,40
«Полульняная парусина», арт.11293	450	контрольный 0,52Н	0,50	0,49	0,45	0,39	0,36
		ННТП- 0,32Н	0,30	0,26	0,25	0,22	0,20
		КРНС- 0,45Н	0,43	0,41	0,39	0,33	0,30

На основании проведенных исследований (табл. 6.5) установлено, что жесткость на изгиб сохраняется в течение 6 месяцев у пропитанных контрольных образцов, которые находились в процессе опытных носок и химчисток в течение 24 месяцев. Как показывают результаты экспериментального исследования, жесткость материалов легкой промышленности зависит от состава волокна, структурных параметров полотен и вида отделки. Так как состав ТМС «Полульняная парусина» составляет 50% льна и 50% хлопка или 49% льна и 51% хлопка, а плотность соответственно 550 г/м<sup>2</sup> и 450 г/м<sup>2</sup>, то жесткость наномодифицированных образцов выше, чем у наноструктурированных, и сохранилась в течение 24 месяцев, что составила от 0,36 до 0,40 Н. Наноструктурированный ТМС «Сукно шинельное» с плотностью 760 г/м<sup>2</sup> имел самую низкую жесткость на изгиб, варьирующуюся от 0,13 до 0,23 Н. Это объясняется повышенной структурной упорядоченностью, наличием пропитки и образованием тонкого поверхностного слоя на поверхности материала спецодежды за счет специальных ООП и МВО пропиток, что подтверждается ионно-лучевыми методами исследования (разделы 3.5.2 и 4.6), анализирующими состав и структуру приповерхностного слоя ТМС.

### **6.3 Проведение испытаний эксплуатационных показателей качества спецодежды в производственных условиях**

**Водонепроницаемость (водоупорность) ТМС.** Показатели водостойкости имеют большое значение для ТМС сварщиков, работающих в неблагоприятных погодных условиях, таких как повышенная влажность, дождь и снегопад.

Водоупорность экспериментальных образцов ТМС с содержанием водонепроницаемых, маслородоотталкивающих, СКППВО, огнестойких особопрочных и других видов пропиток, определяли в соответствии с ГОСТ Р 51553-99 [361].

На основании проведенных исследований установлено, что водоупорность материала всех экспериментальных образцов сохраняется в течение 24 месяцев после опытной носки наноструктурированных и наномодифицированных образцов МТКМС по сравнению с контрольными образцами, использованными в качестве объекта сравнения. Результаты исследования водостойкости представлены в таблице 6.6.

**Влагоотдача КМС.** Хорошая влагоотдача наноструктурированных и наномодифицированных спилков КМС обусловлена десорбционной способностью материала спецодежды, то есть его способностью выделять влагу в среду с относительной влажностью воздуха  $2 \pm 1$  %. Это свойство объясняется хорошей пористостью и гидрофильностью КМС, так как он представляет собой капиллярно-пористый материал с большой внутренней поверхностью, что способствует лучшей десорбции.

Результаты анализа экспериментальных данных, представленные в таблице 6.6, показывают, что наибольшая водоупорность после опытных носок и химчисток наблюдалась у наноструктурированной и наномодифицированной ТМС «Полульняная парусина» (арт.11292, арт.11293), выработанных из 100% целлюлозосодержащих волокон с использованием покрытия СКППВО.

Таблица 6.6 – Показатели водоупорности ТМС и влагоотдача КМС после эксплуатации спецодежды

Виды исследуемых материалов	Виды пропиток	Виды модифиц. материалов	Входные показатели	Показатели образцов после эксплуатации					
				1 мес.	6 мес.	12 мес.	18 мес.	24 мес.	
				после химчисток					
					0	1	2	3	4
<b>Водоупорность образцов ТМС, <math>V_y</math>, кПа</b>									
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	Огнестойкая +ООП	контрольный	21,3	20,8	19,0	17,6	15,4	14,6	
		ННТП	29,7	29,0	28,7	26,5	24,4	22,3	
		КРНС	33,2	32,9	30,6	28,4	26,2	20,1	
«Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425	МВО	контрольный	21,4	20,9	19,9	18,7	16,6	15,4	
		ННТП	30,1	29,6	28,4	27,2	25,1	24,1	
		КРНС	33,0	32,5	30,6	28,4	26,7	24,8	
«Полульняная парусина», арт.11292	СКПШВО	контрольный	21,1	20,8	19,3	18,2	17,0	16,8	
		ННТП	33,2	32,9	31,6	30,5	28,3	26,3	
		КРНС	36,0	35,2	34,1	33,6	32,4	30,4	
«Полульняная парусина», арт.11293	СКПШВО	контрольный	21,1	20,3	19,1	16,0	14,8	12,6	
		ННТП	33,0	32,7	31,4	30,3	28,2	26,8	
		КРНС	36,0	35,2	34,1	33,6	31,2	29,4	
<b>Влагоотдача КМС, %</b>									
Спиллок кожевенного материала	Полиуретан	контрольный	12,1	11,8	10,6	9,42	8,16	8,04	
		ННТП	15,8	15,3	14,2	13,0	12,3	11,8	
		КРНС	16,2	16,0	15,2	14,8	13,6	12,4	

Через 24 месяца эксплуатации спецодежды водонепроницаемость контрольного образца снизилась до 32% и 6% для всех наноструктурированных и наномодифицированных образцов, за исключением ТМС «Сукно шинельное», серое 2С-4ОП, арт.6425.

После 24 месяцев носки и химчистки спецодежды из спилка КМС контрольный образец потерял до 33% своей влагоотдачи, тогда как наноструктурированный образец сохранил до 3%, а наномодифицированный - до 2%.

**Гигроскопичность** образцов спецодежды определялась по ГОСТ 3816-81 [360] для контрольного, наноструктурированного и наномодифицированного образцов МТКМС (табл. 6.7). На основе полученных результатов исследований образцов спецодежды после опытных носок и химических чисток установлено, что гигроскопичность наноструктурированных образцов ТМС «Сукно шинельное» (87% шерсти + 13% полиэфира) и «Полульняная парусина» (50% шерсти + 50% льна/ или 41% шерсти + 59% льна) увеличилась с 5,73% до 14,5%. Для спилка КМС увеличение составило 30,2%.

Таблица 6.7 – Показатели гигроскопичности МТКМС после эксплуатации спецодежды

Виды исследуемых образцов	Плотность	Виды модифиц. образцов	$\Delta W$ , % входной образец	Показатели гигроскопичности образцов после опытных носок, $\Delta W$ , %				
				1 мес.	6 мес.	12 мес.	18 мес.	24 мес.
				после нефтехимических чисток				
				нет	1 х/ч	2 х/ч	3 х/ч	4 х/ч
1	2	3	4	5	6	7	8	9
«Сукно шинельное», 2С-4ОП» арт.6425	760 г/м <sup>2</sup>	контрольный	5,66	5,41	4,88	4,56	3,97	3,62
		ННТП	6,04	6,02	5,96	5,56	5,44	5,32
		КРНС	8,20	8,10	7,92	7,62	6,89	5,80
«Сукно шинельное», 2С-4ВО», арт.6425	760 г/м <sup>2</sup>	контрольный	5,54	5,11	4,56	4,23	3,88	3,42
		ННТП	6,08	6,00	5,72	5,42	5,19	5,08
		КРНС	8,40	8,32	8,02	7,82	7,09	6,68
«Полульняная парусина», арт.11292	550 г/м <sup>2</sup>	контрольный	6,10	5,62	5,24	4,68	4,23	4,11
		ННТП	6,45	6,21	6,10	5,82	5,59	5,44



Продолжение таблицы 6.7

1	2	3	4	5	6	7	8	9
		КРНС	8,10	8,00	7,62	7,32	6,56	6,10
«Полульняная парусина», арт.11293	450 г/м <sup>2</sup>	контрольный	6,20	5,81	5,56	4,99	4,76	4,45
		ННТП	7,10	8,03	7,92	7,86	6,96	6,40
		КРНС	8,30	8,22	7,98	7,94	7,32	6,64
Спилок кожевенного материала	1,8 мм	контрольный	11,9	10,6	9,03	8,23	7,41	6,98
		ННТП	15,5	15,1	14,4	14,1	13,5	13,2
		КРНС	16,7	16,2	15,6	14,8	13,9	13,4

Исследования показали, что влагопоглощающая способность наноструктурированных образцов значительно выше, чем контрольных, от 32,7% до 51,6%. В ходе эксперимента по опытной носке и химической чистке в течение 24 месяцев влагопоглощающая способность увеличилась от 13,5% до 19,6% для наноструктурированных образцов спецодежды, а также от 25,0% до 32,7% для наномодифицированных ТМС.

**Краевой угол смачивания** измерялся после опытных носок и химчисток МТКМС с лицевой поверхности спецодежды с маслоотталкивающим, огнезащитным и другими покрытиями, приведенными в таблице 6.8. Полученные результаты исследования изменения краевого угла смачивания водой поверхностей МТКМС показывают, что после экспериментального износа и сухой чистки, краевой угол смачивания уменьшился у всех исследуемых образцов. Так, максимальное увеличение смачиваемости поверхностей МТКМС после 24 месяцев опытной носки и химической чистки спецодежды наблюдалось у контрольных образцов, достигнув 64,22%, по сравнению с наноструктурированными и наномодифицированными образцами.

Таблица 6.8 – Показатели краевого угла смачивания наноструктурированных и наномодифицированных МТКМС после эксплуатации

Виды МТКМС	Поверхностная плотность	Виды модиф. образц.	Θ, град. входной образец	Показатель краевого угла смачивания Θ, град. после эксплуатации				
				1 мес.	6 мес.	12 мес.	18 мес.	24 мес.
				после нефтехимических чисток				
				нет	1 х/ч	2 х/ч	3 х/ч	4 х/ч
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	760 г/м <sup>2</sup>	конт-рольный	80,8	77,8	64,9	58,0	52,1	49,2
		ННТП	112,3	111,2	110,4	109,5	108,1	106,2
		КРНС	114,7	113,2	112,5	111,1	110,6	105,2
«Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425	760 г/м <sup>2</sup>	конт-рольный	89,0	71,3	60,8	53,9	42,4	40,9
		ННТП	113,4	110,6	108,5	102,6	98,3	96,6
		КРНС	122,7	120,1	119,5	118,0	116,2	115,6
«Полульняная парусина», арт.11292	550 г/м <sup>2</sup>	конт-рольный	80,6	75,8	64,3	55,2	42,4	38,5
		ННТП	106,7	100,4	98,2	90,7	80,8	70,4
		КРНС	112,7	110,3	109,1	108,0	106,5	105,8
«Полульняная парусина», арт.11293	450 г/м <sup>2</sup>	конт-рольный	79,9	77,8	74,9	68,1	52,2	49,3
		ННТП	105,4	103,5	95,2	92,3	91,6	90,7
		КРНС	106,3	100,2	99,6	98,06	96,3	95,4
Спилочко-кожевенного материала	1,4 мм	конт-рольный	96,0	90,2	84,1	70,0	68,7	65,0
		ННТП	107,0	103,4	95,7	92,8	88,3	82,5
		КРНС	110,0	109,4	104,6	98,4	90,6	86,4

После эксплуатации спецодежды из наноструктурированных ТМС наблюдалось увеличение краевого угла смачивания с 33 до 41%, а после наноструктурирования КМС с 27 до 38% по отношению к контрольным образцам.

## 6.4 Проведение испытаний стойкости спецодежды в производственных условиях

Поскольку многие промышленные предприятия в своих технологических процессах часто работают с агрессивными средами, например, с высокими концентрациями кислот и щелочей, повысить стойкость защитной одежды, используемой в производственных процессах очень сложно. Поскольку материалы защитной одежды непосредственно подвергаются воздействию нефтехимических веществ и растворов металлов, то необходим тщательный подбор материалов для производства специальной защитной одежды с повышенной стойкостью к агрессивным средам. Поэтому разработка новых конструкционных материалов позволит создать спецодежду с комбинированной защитой от агрессивных сред, окалины и брызг раскаленного металла, тем самым полностью удовлетворяя требованиям промышленной безопасности.

В производственных условиях проведены опытно-промышленные испытания нового поколения текстильных и кожевенных материалов с использованием МВО и огнестойкой пропитки СКППВО для оценки влияния агрессивной среды и устойчивости к горению на рабочую одежду.

**Стойкость к агрессивным средам.** Исследования стойкости к щелочи ( $C_{щел.}$ ) спецодежды из ТМС «Полульняная парусина», арт.11292 и арт.11293» (рис.6.6, 6.7) и ТМС «Сукно шинельное 2С-4ОП» и «Сукно шинельное 2С-4ВО» (рис.6.8, 6.9), после опытных носок 24 месяца и химчисток спецодежды, стойкость к щелочи ( $\Delta C_{щел.}$ ) изменяется, как на контрольных, так и на наноструктурированных и наномодифицированных образцах.

Как видно из рисунков 6.6 и 6.7, в наноструктурированных образцах спецодежды после воздействия ННТП пониженного давления, щелочная проницаемость материала сохраняется до 24 месяцев ( $\Delta C_{щел.} \geq 85\%$ ), а  $\Delta C_{щел.}$  снижается до 13% в основе и 15% в утке, что соответствует нормативным требованиям ГОСТ 11209-2014.





этот показатель снизился до 15%, а через 18 месяцев носки опытных образцов спецодежды  $\Delta C_{щел}$  уменьшилась до 24% в основе и 22% в утке, то есть потеря  $\Delta C_{щел}$  после воздействия NaOH превысила показатели ГОСТ11209-2014.

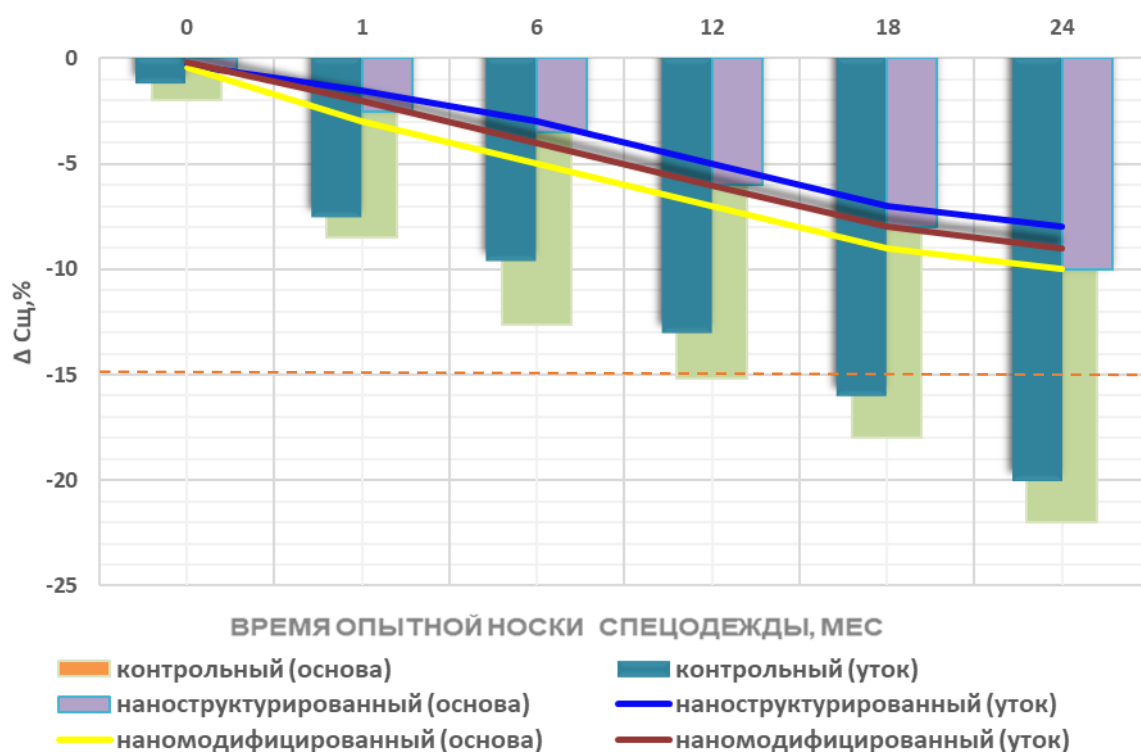


Рис. 6.9 – Гистограмма стойкости к щелочи ТМС «Сукна шинельного 2С-4ОП» с ООП пропиткой после опытных носок и химчисток

Исследования стойкости к кислоте ( $C_{кисл.}$ ) спецодежды из ТМС «Полульняная парусина», арт.11292 и арт.11293» (рис.6.10, 6.11) и ТМС «Сукно шинельное 2С-4ОП» и «Сукно шинельное 2С-4ВО» (рис.6.12, 6.13), показали изменения кислотостойкости как контрольных, так и наноструктурированных и наномодифицированных образцов КРНС в ходе 24-месячного эксперимента опытной носки и химчисток.

Как видно из рисунков 6.10-6.11, кислотопроницаемость наноструктурированных и наномодифицированных материалов спецодежды сохраняется до 12 месяцев ( $\Delta C_{кисл} \geq 85\%$ ) и далее  $\Delta C_{кисл}$  снижается в течении второго года эксплуатации спецодежды до 15% по основе и 13% по утку, что соответствует нормативным требованиям ГОСТ 11209-2014.

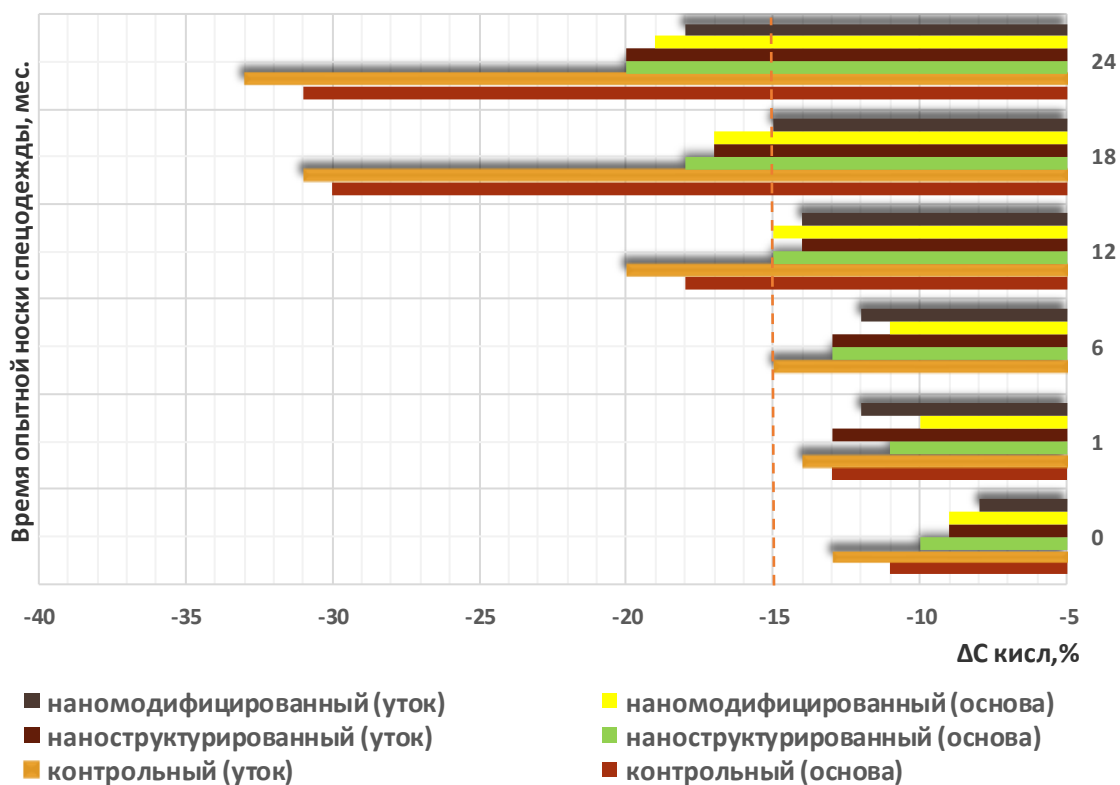


Рис. 6.10 – Гистограмма стойкости к серной кислоте ТМС «Полульняная парусина», арт.11293 после опытных носок и химчисток

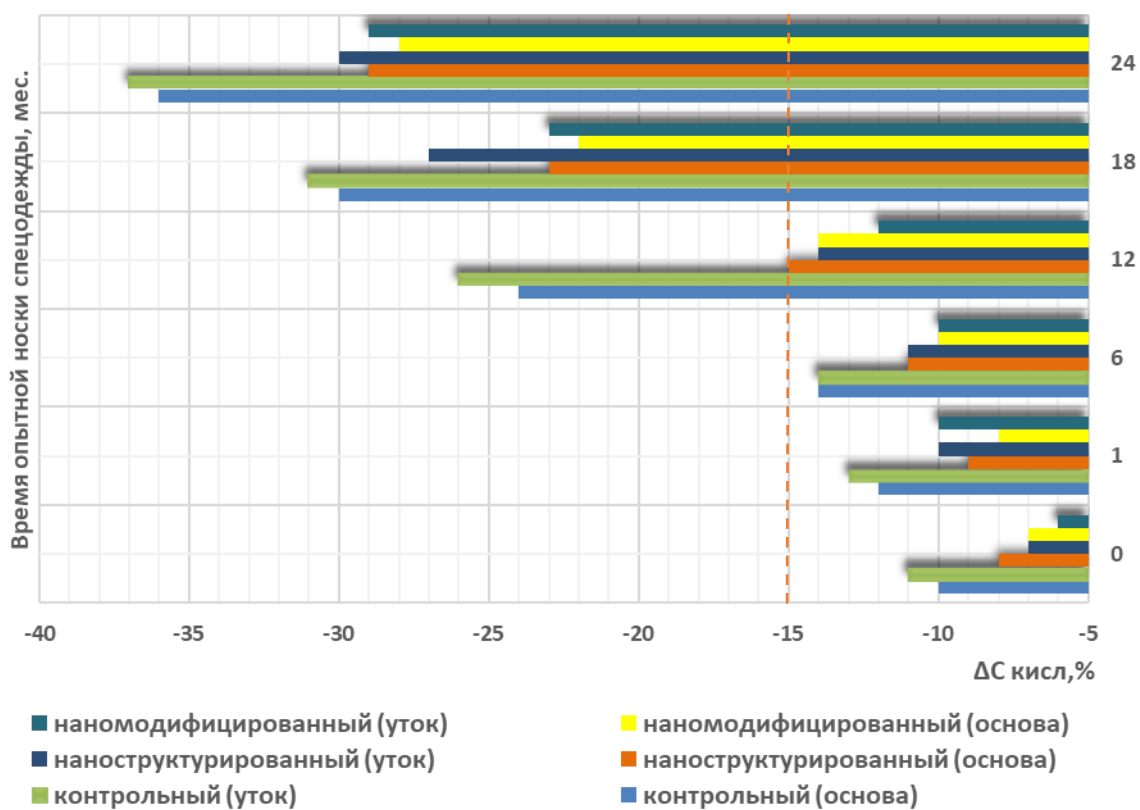


Рис. 6.11 – Гистограмма стойкости к серной кислоте ТМС «Полульняная парусина», арт.11292 после опытных носок и химчисток

Контрольные образцы ТМС были кислотостойкими до 6 месяцев ( $\Delta C_{\text{кисл}} \geq 85\%$ ), после чего показатель  $\Delta C_{\text{кисл}}$  снизился с 13 до 15%, а после 18 месяцев эксплуатации экспериментальных образцов спецодежды,  $\Delta C_{\text{кисл}}$  уменьшилась с 30 до 36% по основе и утку в зависимости от состава волокна (хлопок и лен). Это превышает нормативное значение показателя потери кислотостойкости ГОСТ11209-2014 после воздействия серной кислоты.

На рисунках 6.12-6.13 представлены исследования  $\Delta C_{\text{кисл}}$  ТМС из «Сукна шинельного 2С-4ВО» с МВО пропиткой и «Сукна шинельного 2С-4ОП» с ООП пропиткой после воздействия серной кислоты.

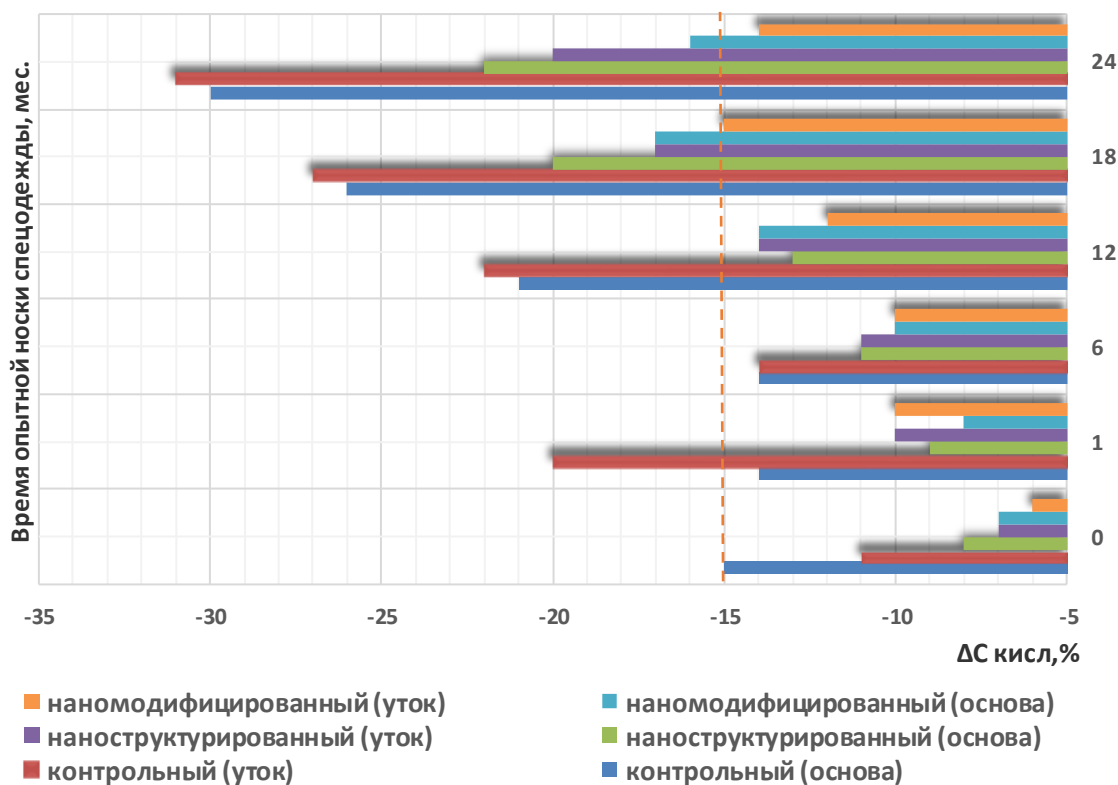


Рис. 6.12 – Гистограмма стойкости к серной кислоте ТМС «Сукна шинельного 2С-4ВО» с МВО пропиткой после опытных носок и химчисток

Установлено, что в процессе экспериментальной носки спецодежды в течение 24 месяцев установлено изменение  $\Delta C_{\text{кисл}}$  как в контрольных ТМС, так и в наноструктурированных и наномодифицированных образцах спецодежды из «Сукна шинельного 2С-4ВО и 2С-4ОП» (рис.6.12, 6.13).



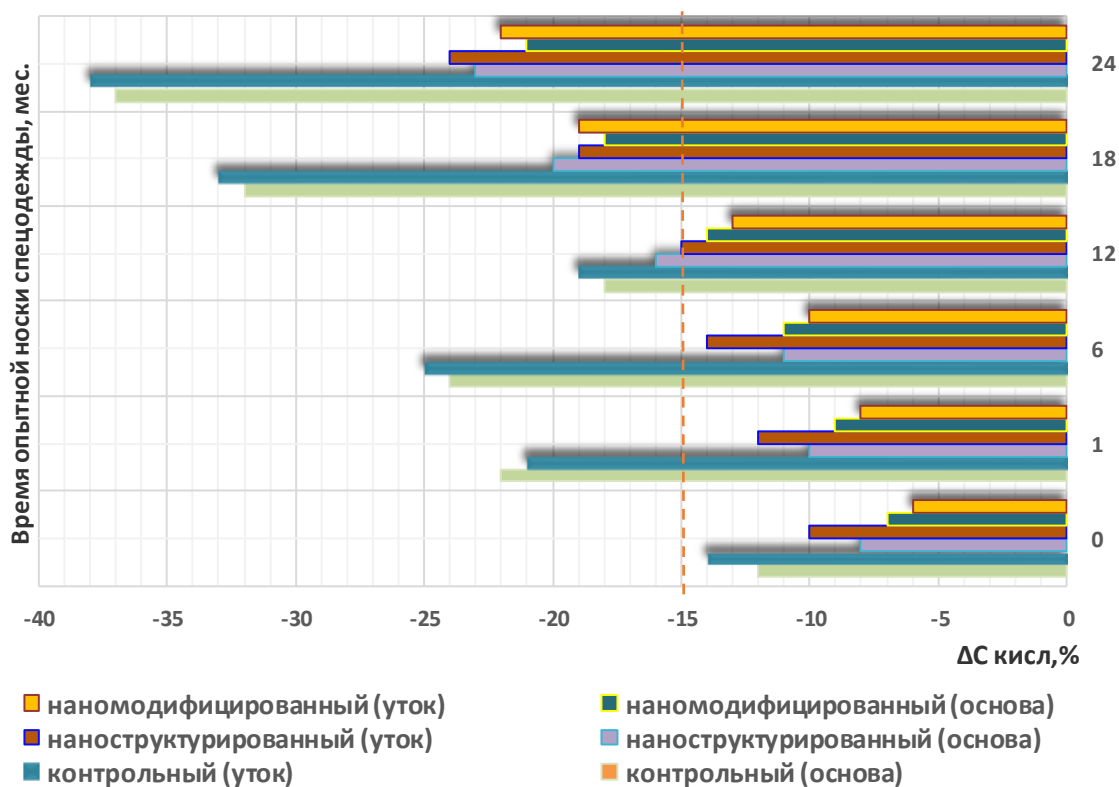


Рис. 6.13 – Гистограмма стойкости к серной кислоте ТМС «Сукна шинельного 2С-4ОП» с ООП пропиткой после опытных носок и химчисток

Как видно из рисунков 6.12-6.13, кислотопроницаемость наноструктурированных и наномодифицированных образцов спецодежды сохраняется до 12 месяцев ( $\Delta C_{\text{кисл}} \geq 85\%$ ), а  $\Delta C_{\text{кисл}}$  снижается до 15% в основе и утке, что соответствует нормативным требованиям ГОСТ 11209-2014. При дальнейшей эксплуатации спецодежды до 24 месяцев кислотостойкость снижается на 20%, а в контрольных образцах спецодежды до 32 %, что превышает нормативные значения показателя потери  $\Delta C_{\text{кисл}}$  согласно ГОСТ11209-2014.

По результатам определения устойчивости ТМС к щелочам и кислотам, устойчивыми являются материалы, прошедшие наноструктурирование ННТП и наномодифицирование КРНС, которые по сравнению с контрольным образцом значительно сохраняют устойчивость к щелочам и кислотам в течение 24 месяцев использования спецодежды. Из этого можно сделать вывод, что наиболее низкая устойчивость контрольного образца к

воздействию серной кислоты и щелочи объясняется плохой ориентацией гидрофобных радикалов (алкильных связей) на поверхности ТМС. В процессе эксплуатации материал спецодежды подвергается износу и может перестать обеспечивать защиту.

**Огнестойкость.** Особенно сильному износу подвержена спецодежда, предназначенная для защиты от вредных факторов, возникающих при электродуговой сварке (сварке металлическим электродом в среде инертного газа или смеси газов): интенсивное УФ-излучение, тепловое излучение, обильные искры и брызги расплавленного металла. Для увеличения срока носки спецодежды и обеспечения полной защиты работающего при проведении данных работ использовались разработанные нами ТМС.

Для защиты от искр и брызг расплавленного металла при сварочных и аналогичных работах, спецодежда сварщиков подлежит регулярной проверке по ГОСТ Р ИСО 11611-2011 и при необходимости ремонту или замене [444].

Исследования огнестойкости по остаточной разрывной нагрузке после производственной эксплуатации в условиях воздействия электродуговой сварки ( $\Delta P_{\text{н ост.}}$ ) спецодежды из ТМС «Полульняная парусина», арт.11292 и арт.11293» (рис.6.14, 6.15) и ТМС «Сукно шинельное 2С-4ОП» и «Сукно шинельное 2С-4ВО» (рис.6.16, 6.17), показали, что на протяжении 24 месяцев опытных носок и химчисток спецодежды, остаточная разрывная нагрузка изменяется, как на контрольных, так наноструктурированных и наномодифицированных образцах с ННТП обработкой и КРНС.

Как видно из рисунков рис.6.14, 6.15, в наноструктурированных образцах ТМС после воздействия электродуговой сварки во время опытных носок спецодежды, остаточная разрывная нагрузки материалов  $\Delta P_{\text{н ост.}} \geq 85\%$ , при этом  $\Delta P_{\text{н ост.}}$  уменьшается по основе до 12 %, по утку до 13%. Контрольный образец ТМС оставался огнестойким до 6 месяцев,  $\Delta P_{\text{н ост.}}$  снизился на 15%, а через 18 месяцев после окончания экспериментальной носки огнестойкость снизилась до 25% по основе и 28% по утку, что

превысили нормативные значения показателя потери огнестойкости после воздействия электродуговой сварки ГОСТ 11209-2014.

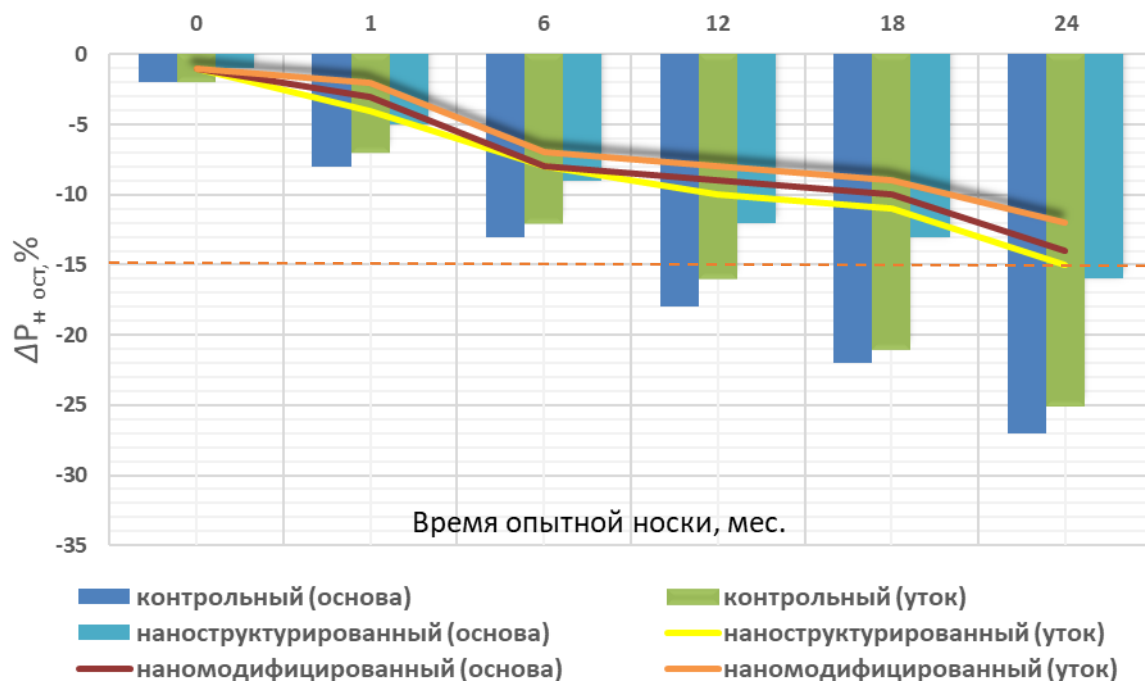


Рис. 6.14 – Гистограмма огнестойкости ТМС «Полульняная парусина», арт.11293 по остаточной разрывной нагрузке после опытных носок и химчисток

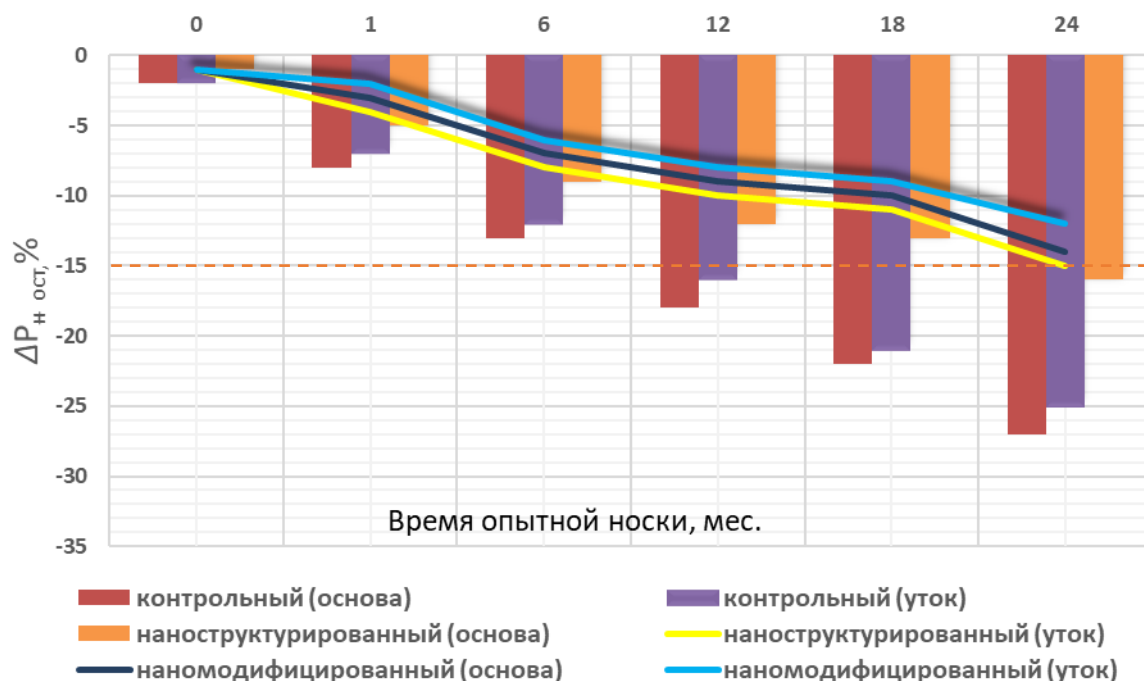


Рис. 6.15 – Гистограмма огнестойкости ТМС «Полульняная парусина», арт.11292 по остаточной разрывной нагрузке после опытных носок и химчисток

На рисунках 6.16-6.17 представлены исследования огнестойкости спецодежды из ТМС «Сукно шинельное 2С-4ОП и 2С-4ВО».

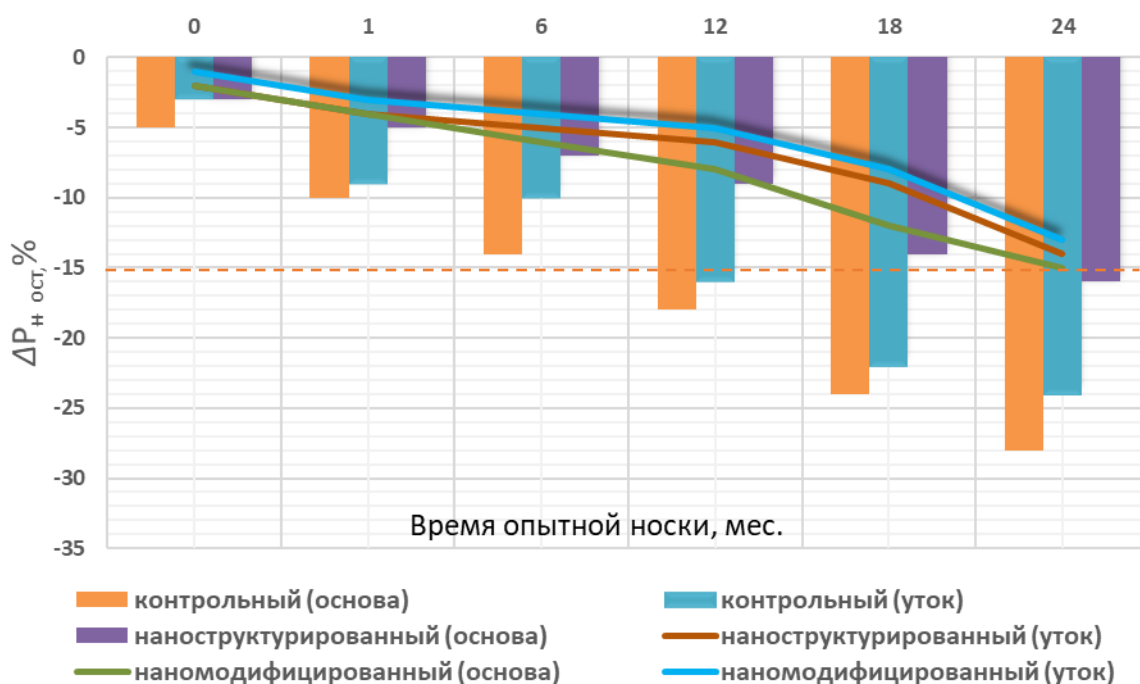


Рис. 6.16 – Гистограмма огнестойкости ТМС «Сукна шинельного 2С-4ВО» с МВО пропиткой по остаточной разрывной нагрузке после опытных носок и химчисток

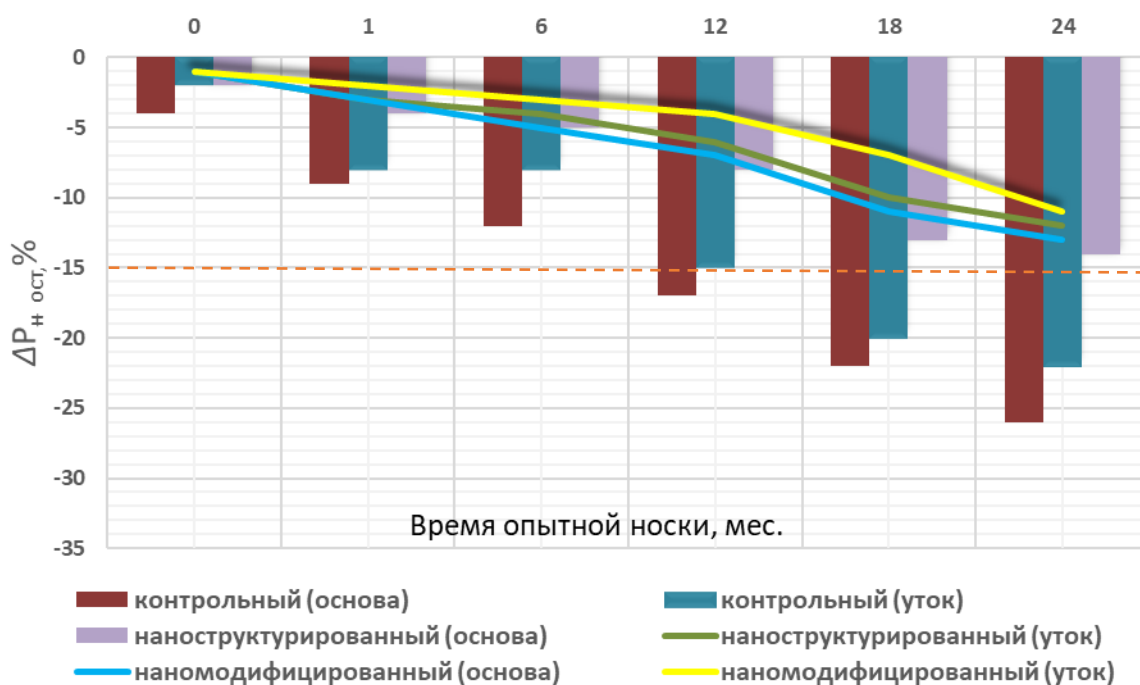


Рис. 6.17 – Гистограмма огнестойкости ТМС «Сукна шинельного 2С-4ОП» с ООП пропиткой по остаточной разрывной нагрузке после опытных носок и химчисток

Исследования огнестойкости спецодежды после воздействия электродуговой сварки из «Сукна шинельного 2С-4ВО» с МВО пропиткой и «Сукна шинельного 2С-4ОП» с ООП-пропиткой проводились в течение от 1 до 24 месяцев экспериментальной носки и химической чистки относительно контрольных образцов. Показано, что  $\Delta P_{\text{н ост.}}$  изменяется как в наноструктурированных, так и в наномодифицированных КРНС образцах. Огнестойкость спецодежды сохраняется на протяжении до 24 месяцев  $\Delta P_{\text{н ост.}} \geq 85\%$ , при этом  $\Delta P_{\text{н ост.}}$  уменьшается по основе до 12%, по утку до 10%. Однако контрольный образец ТМС был огнестойким к искрам и брызгам расплавленного металла до 10 месяцев ( $\Delta P_{\text{н ост.}} \geq 85\%$ ), при этом остаточная разрывная нагрузка составляла до 15%, а остаточная разрывная нагрузка после 18 месяцев эксплуатации ТМС ( $\Delta P_{\text{н ост.}}$  по основе до 24% и по утку до 22%), что превышает нормативные значения для потерь  $\Delta P_{\text{н ост.}}$  после электродуговой сварки по ГОСТ11209-2014.

По полученным результатам исследований огнестойкости ТМС можно сделать вывод, что к огнестойким относятся материалы, прошедшие наноструктурирование ННТП пониженного давления и наномодифицирование КРНС, где наблюдается значительное сохранение огнестойкости материалов после воздействия искр и брызг расплавленного металла. Низкую огнестойкость в контрольных образцах можно объяснить недостаточной ориентацией гидрофобного радикала (алкильных звеньев) на поверхности ТМС. В процессе эксплуатации материал спецодежды подвергается износу, а также воздействию искр и брызг расплавленного металла.

## **6.5 Оценка уровня качества спецодежды**

Определение уровня качества основано на сравнении комплекса показателей качества (показатели надежности, работоспособности и защиты). Он характеризует уровень технического совершенства по отношению к

базовому (контрольному) образцу материала спецодежды и представляет собой высокий уровень научно-технических достижений в данной области [2].

Для оценки уровня качества спецодежды можно использовать метод различий (или дифференциальный метод). С помощью этого метода можно определить относительное значение уровня качества единицы продукции, используя следующее уравнение (6.1):

$$Y_i = \frac{P_{in}}{P_{ik}}, \quad (6.1)$$

где  $Y_i$  - уровень единичных показателей качества продукции, при  $i=1, 2, 3 \dots n$  ( $n$  – количество соответствующих показателей, принятых для оценки качества);

$P_{in}$  – значение  $i$ -го единичного показателя наноструктурированных образцов (после опытных носок и химчисток);

$P_{ik}$  – значение  $i$ -го единичного показателя входного контрольного образца (без опытных носок и химчисток).

На основе относительных показателей качества спецодежды определили влияние различных уровней единиц на общую оценку качества рассматриваемых МТКМС. Для более точной и информативной оценки уровня качества спецодежды построили графики сравнения уровней качества (циклограммы), которые наглядно показывают, какие показатели уступают контрольному образцу (раздел 6.5.1).

Количественно значение итогового показателя качества, т.е. уровня качества ( $Y_k$ ), может быть рассчитано как определение среднего арифметического всех уровней рассматриваемых свойств ( $Y_i$ ) сравниваемых (наноструктурированных, наномодифицированных и контрольных) образцов, в соответствии с уравнением (6.2):

$$Y_k = \frac{1}{n} = \sum_{i=1}^n Y_i, \quad (6.2)$$

Полученные результаты расчетов представлены в таблицах 6.9 - 6.12.

### 6.5.1 Определение уровня качества спецодежды по показателям надежности

Для оценки уровня качества спецодежды контрольных, наноструктурированных и наномодифицированных МТКМС используется дифференциальный метод (табл.6.9).

Таблица 6.9 – Определение уровня качества спецодежды по механическим показателям надежности

Исследуемые образцы	Направление испытания	Уровни качества образцов ( $Y_i$ )				Итоговый показатель качества образцов ( $Y_k$ )		
		ТМС: Разрывная нагрузка ( $Y_{i1}$ ) КМС: Предельная прочность при растяжении 10 МПа ( $Y_{i1}$ )	ТМС: Удлинение при разрыве ( $Y_{i2}$ ) КМС: Удлинение при напряжен ( $Y_{i2}$ )	Стойкость к истиранию ( $Y_{i3}$ )	Жесткость при изгибе ( $Y_{i4}$ )	Контрольный ( $Y_{k1}$ )	Наноструктурированный ( $Y_{k2}$ )	Наномодифицированный ( $Y_{k3}$ )
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>Исходный контроль образцов</i>								
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	основа	<u>1,0*</u> <u>1,63**</u> <u>1,80***</u>	<u>1,0</u> <u>1,58</u> <u>1,63</u>	<u>1,0*</u>	<u>1,0</u>	1,0	1,29	1,38
	уток	<u>1,0*</u> <u>1,90**</u> <u>1,97***</u>	<u>1,0</u> <u>1,70</u> <u>1,74</u>	<u>1,14**</u> <u>1,22***</u>	<u>0,82</u> <u>0,89</u>	1,0	1,39	1,45
«Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425	основа	<u>1,0</u> <u>1,90</u> <u>1,92</u>	<u>1,0</u> <u>1,58</u> <u>1,53</u>	<u>1,0</u>	<u>1,0</u>	1,0	1,36	1,41
	уток	<u>1,0</u> <u>1,56</u> <u>1,79</u>	<u>1,0</u> <u>1,68</u> <u>1,65</u>	<u>1,16</u> <u>1,31</u>	<u>0,83</u> <u>0,90</u>	1,0	1,30	1,41

Продолжение таблицы 6.9

1	2	3	4	5	6	7	8	9
«Полульняная парусина», арт.11292	основа	<u>1,0</u> <u>1,20</u> 1,23	<u>1,0</u> <u>1,79</u> 1,73	<u>1,0</u> <u>3,71</u> 5,27	<u>1,0</u> <u>1,06</u> 1,10	1,0	1,94	2,33
	уток	<u>1,0</u> <u>1,12</u> 1,22	<u>1,0</u> <u>1,78</u> 1,74			1,0	1,91	2,33
«Полульняная парусина», арт.11293	основа	<u>1,0</u> <u>1,37</u> 1,50	<u>1,0</u> <u>1,68</u> 1,62	<u>1,0</u> <u>3,76</u> 5,36	<u>1,0</u> <u>0,61</u> 0,86	1,0	1,85	2,33
	уток	<u>1,0</u> <u>1,29</u> 1,35	<u>1,0</u> <u>1,85</u> 1,81			1,0	1,87	2,34
Спилок КМС	основа	<u>1,0</u> <u>1,16</u> 1,25	<u>1,0</u> <u>1,85</u> 1,64	<u>1,0</u> <u>1,14</u> 1,16	1,0	1,0	1,38	1,35
<i>1 месяц опытных носок / 0 химчисток</i>								
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	основа	<u>0,97</u> <u>1,62</u> 1,77	<u>0,97</u> <u>1,44</u> 1,83	<u>0,96</u> <u>1,13</u> 1,15	<u>0,88</u> <u>0,60</u> 0,73	0,94	1,19	1,37
	уток	<u>0,96</u> <u>1,87</u> 1,95	<u>0,96</u> <u>1,29</u> 1,42			0,94	1,22	1,31
«Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425	основа	<u>0,96</u> <u>1,88</u> 1,90	<u>0,98</u> <u>1,54</u> 1,68	<u>0,99</u> <u>1,12</u> 1,28	<u>0,78</u> <u>0,63</u> 0,78	0,91	1,29	1,41
	уток	<u>0,96</u> <u>1,55</u> 1,76	<u>0,96</u> <u>1,40</u> 1,50			0,92	1,17	1,33
«Полульняная парусина», арт.11292	основа	<u>0,98</u> <u>1,19</u> 1,22	<u>0,97</u> <u>1,23</u> 1,31	<u>0,85</u> <u>2,94</u> 4,24	<u>0,93</u> <u>0,86</u> 0,89	0,93	1,55	1,91
	уток	<u>0,91</u> <u>1,04</u> 1,20	<u>0,97</u> <u>1,22</u> 1,32			0,91	1,51	1,91
«Полульняная парусина», арт.11293	основа	<u>0,99</u> <u>1,30</u> 1,49	<u>0,92</u> <u>1,43</u> 1,54	<u>0,78</u> <u>2,98</u> 4,46	<u>0,96</u> <u>0,57</u> 0,82	0,91	1,55	2,07
	уток	<u>0,98</u> <u>1,28</u> 1,33	<u>0,92</u> <u>1,13</u> 1,20			0,90	1,49	1,95



Продолжение таблицы 6.9

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Спилок КМС	-	<u>0,95</u> <u>1,14</u> 1,23	<u>0,97</u> <u>1,14</u> 1,53	<u>0,99</u> <u>1,11</u> 1,12	1,0	0,97	1,09	1,29
<i>6 месяцев опытных носок / 1 химчистка</i>								
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	основа	<u>0,81</u> <u>1,60</u> 1,74	<u>0,88</u> <u>1,38</u> 1,74	<u>0,76</u> <u>1,07</u>	<u>0,80</u> <u>0,42</u>	0,81	1,11	1,28
	уток	<u>0,80</u> <u>1,80</u> 1,82	<u>0,96</u> <u>1,15</u> 1,34	1,13	0,51	0,83	1,11	1,20
«Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425	основа	<u>0,89</u> <u>1,76</u> 1,89	<u>0,88</u> <u>1,34</u> 1,56	<u>0,80</u>	<u>0,72</u>	0,82	1,15	1,29
	уток	<u>0,77</u> <u>1,30</u> 1,51	<u>0,90</u> <u>1,34</u> 1,43	<u>1,06</u> 1,18	<u>0,45</u> 0,56	0,79	1,03	1,17
«Полульняная парусина», арт.11292	основа	<u>0,85</u> <u>1,14</u> 1,18	<u>0,81</u> <u>1,19</u> 1,28	<u>0,76</u>	<u>0,86</u>	0,82	1,36	1,64
	уток	<u>0,77</u> <u>0,93</u> 1,06	<u>0,89</u> <u>1,10</u> 1,18	<u>2,35</u> 3,30	<u>0,79</u> 0,82	0,82	1,29	1,59
«Полульняная парусина», арт.11293	основа	<u>0,95</u> <u>1,27</u> 1,44	<u>0,85</u> <u>1,15</u> 1,34	<u>0,64</u>	<u>0,94</u>	0,84	1,32	1,85
	уток	<u>0,81</u> <u>1,11</u> 1,30	<u>0,87</u> <u>1,03</u> 1,13	<u>2,38</u> 3,84	<u>0,50</u> 0,78	0,81	1,25	1,76
Спилок КМС	-	<u>0,88</u> <u>1,04</u> 1,17	<u>0,81</u> <u>1,07</u> 1,42	<u>0,93</u> <u>0,96</u> 1,04	1,0	0,87	1,02	1,21
<i>12 месяцев опытных носок / 2 химчистка</i>								
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	основа	<u>0,72</u> <u>1,57</u> 1,69	<u>0,78</u> <u>1,30</u> 1,45	<u>0,60</u>	<u>0,61</u>	0,67	1,00	1,13
	уток	<u>0,70</u> <u>1,74</u> 1,71	<u>0,89</u> <u>1,02</u> 1,17	<u>0,89</u> 0,99	<u>0,25</u> 0,41	0,70	0,97	1,07
«Сукно шинельное», черное	основа	<u>0,65</u> <u>1,76</u> 1,84	<u>0,81</u> <u>1,27</u> 1,44	<u>0,75</u> <u>0,99</u> 1,15	<u>0,51</u> <u>0,42</u> 0,43	0,68	1,11	1,21

Продолжение таблицы 6.9

1	2	3	4	5	6	7	8	9
2С-4ВО», арт.6425	уток	<u>0,57</u> <u>1,21</u> 1,29	<u>0,89</u> <u>1,08</u> 1,31	<u>0,75</u> <u>0,99</u> 1,15	<u>0,51</u> <u>0,42</u> 0,43	0,68	0,92	1,04
«Полульняная парусина», арт.11292	основа	<u>0,74</u> <u>1,13</u> 1,15	<u>0,75</u> <u>1,14</u> 1,19	<u>0,57</u>	<u>0,63</u>	0,67	1,21	1,51
	уток	<u>0,65</u> <u>0,90</u> 0,90	<u>0,73</u> <u>1,03</u> 1,15	<u>1,84</u> 2,91	<u>0,75</u> 0,79	0,64	1,13	1,43
«Полульняная парусина», арт.11293	основа	<u>0,78</u> <u>1,23</u> 1,37	<u>0,74</u> <u>0,96</u> 1,14	<u>0,49</u>	<u>0,83</u>	0,71	1,14	1,59
	уток	<u>0,75</u> <u>1,05</u> 1,09	<u>0,70</u> <u>0,95</u> 1,04	<u>1,91</u> 3,11	<u>0,48</u> 0,75	0,69	1,00	1,09
Спилок КМС	-	<u>0,72</u> <u>0,98</u> 1,11	<u>0,74</u> <u>1,01</u> 1,28	<u>0,90</u> <u>0,84</u> 0,93	1,00	0,78	0,94	1,10
<i>18 месяцев опытных носок / 3 химчистка</i>								
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	основа	<u>0,65</u> <u>1,52</u> 1,61	<u>0,73</u> <u>1,19</u> 1,33	<u>0,54</u>	<u>0,45</u>	0,59	1,00	1,01
	уток	<u>0,48</u> <u>1,69</u> 1,59	<u>0,79</u> <u>0,90</u> 1,00	<u>0,66</u> 0,82	<u>0,22</u> 0,30	0,56	0,86	0,92
«Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425	основа	<u>0,52</u> <u>1,73</u> 1,78	<u>0,77</u> <u>1,11</u> 1,29	<u>0,66</u>	<u>0,33</u>	0,57	1,02	1,11
	уток	<u>0,40</u> <u>1,20</u> 1,25	<u>0,80</u> <u>0,91</u> 1,06	<u>0,85</u> 1,05	<u>0,39</u> 0,34	0,54	0,83	0,92
«Полульняная парусина», арт.11292	основа	<u>0,65</u> <u>1,01</u> 1,09	<u>0,59</u> <u>1,05</u> 1,12	<u>0,40</u>	<u>0,43</u>	0,51	1,09	1,13
	уток	<u>0,53</u> <u>0,78</u> 0,81	<u>0,61</u> <u>0,99</u> 1,09	<u>1,63</u> 2,67	<u>0,68</u> 0,74	0,49	1,02	1,32
«Полульняная парусина», арт.11293	основа	<u>0,64</u> <u>1,13</u> 1,29	<u>0,52</u> <u>0,88</u> 1,03	<u>0,41</u> <u>1,59</u> 2,26	<u>0,75</u> <u>0,42</u> 0,63	0,58	1,00	1,30

Продолжение таблицы 6.9

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	уток	<u>0,56</u> <u>0,87</u> 0,95	<u>0,53</u> <u>0,84</u> 0,93	<u>0,41</u> <u>1,59</u> 2,26	<u>0,75</u> <u>0,42</u> 0,63	0,56	0,93	1,19
Спилок КМС	-	<u>0,63</u> <u>0,79</u> 1,02	<u>0,54</u> <u>0,90</u> 1,09	<u>0,67</u> <u>0,77</u> 0,85	1,0	0,61	0,82	0,98
<i>24 месяца опытных носок / 4 химчистка</i>								
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	основа	<u>0,58</u> <u>1,41</u> 1,58	<u>0,65</u> <u>1,11</u> 1,20	<u>0,48</u> <u>0,59</u> 0,67	<u>0,30</u> <u>0,19</u> 0,26	0,50	0,82	0,92
	уток	<u>0,41</u> <u>1,43</u> 1,48	<u>0,72</u> <u>0,84</u> 0,96					
«Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425	основа	<u>0,47</u> <u>1,59</u> 1,73	<u>0,70</u> <u>0,92</u> 1,15	<u>0,48</u> <u>0,73</u> 0,96	<u>0,24</u> <u>0,34</u> 0,30	0,47	0,90	1,03
	уток	<u>0,31</u> <u>1,04</u> 1,16	<u>0,76</u> <u>0,86</u> 1,01					
«Полульняная парусина», арт.11292	основа	<u>0,63</u> <u>0,99</u> 1,07	<u>0,45</u> <u>0,92</u> 1,00	<u>0,33</u> <u>1,31</u> 2,49	<u>0,32</u> <u>0,62</u> 0,68	0,43	0,96	1,31
	уток	<u>0,49</u> <u>0,66</u> 0,75	<u>0,53</u> <u>0,91</u> 1,05					
«Полульняная парусина», арт.11293	основа	<u>0,60</u> <u>1,09</u> 1,22	<u>0,43</u> <u>0,76</u> 0,93	<u>0,31</u> <u>1,11</u> 1,33	<u>0,69</u> <u>0,38</u> 0,57	0,50	0,83	1,01
	уток	<u>0,48</u> <u>0,72</u> 0,81	<u>0,34</u> <u>0,69</u> 0,85					
Спилок КМС	-	<u>0,53</u> <u>0,72</u> 0,89	<u>0,48</u> <u>0,79</u> 0,97	<u>0,50</u> <u>0,70</u> 0,75	1,0	0,50	0,73	0,87

\* контрольный образец, \*\*наноструктурированный образец, \*\*\*наномодифицированный образец

Из таблицы 6.9 видно, что после 18 месяцев экспериментальной носки спецодежды и трех химчисток относительный уровень качества ( $V_k$ ) наноструктурированных и наномодифицированных образцов ткани выше или

равен 1. Это означает, что оцененный МТКМС превосходит контрольный образец по механическим свойствам ( $V_k \geq 1$ ). В частности, значительные превышения наблюдались для таких свойств, как стойкость к истиранию и разрывная нагрузка. В то же время спецодежда контрольных образцов спецодежды уступала по жесткости на изгиб, так как в процессе эксплуатации появлялись складки и морщины, ухудшая внешний вид ТМС.

На рисунках 6.18-6.22 представлены гистограммы итоговых оценок уровня механических показателей качества наноструктурированных, наномодифицированных и контрольных образцов ТМС и спилка КМС.

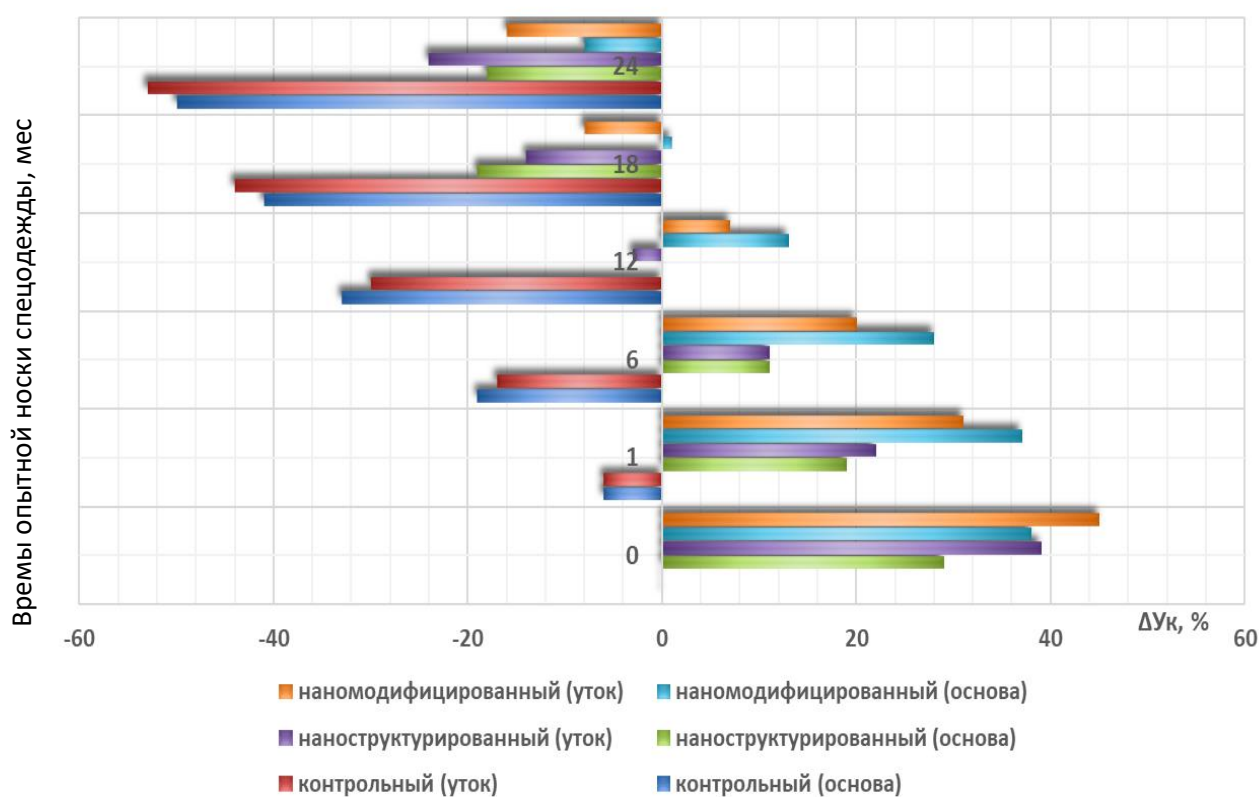


Рис. 6.18– Гистограмма оценки итогового уровня спецодежды по механическим показателям качества ТМС из ткани «Сукно шинельное», 2С-4ОП» после опытных носок и химчисток

Итоговый уровень качества спецодежды по механическим показателям МТКМС, представленный на рисунках 6.18-6.22, через 12 месяцев экспериментальной носки относительный показатель качества выше 1 для всех исследуемых наноструктурированных образцов, а для наномодифицированных образцов через 24 месяца относительный показатель

качества также выше 1. Максимальное увеличение уровня качества образцов наблюдалось для тканей ТМС «Полульняная парусина», арт.11292 и арт.11293.

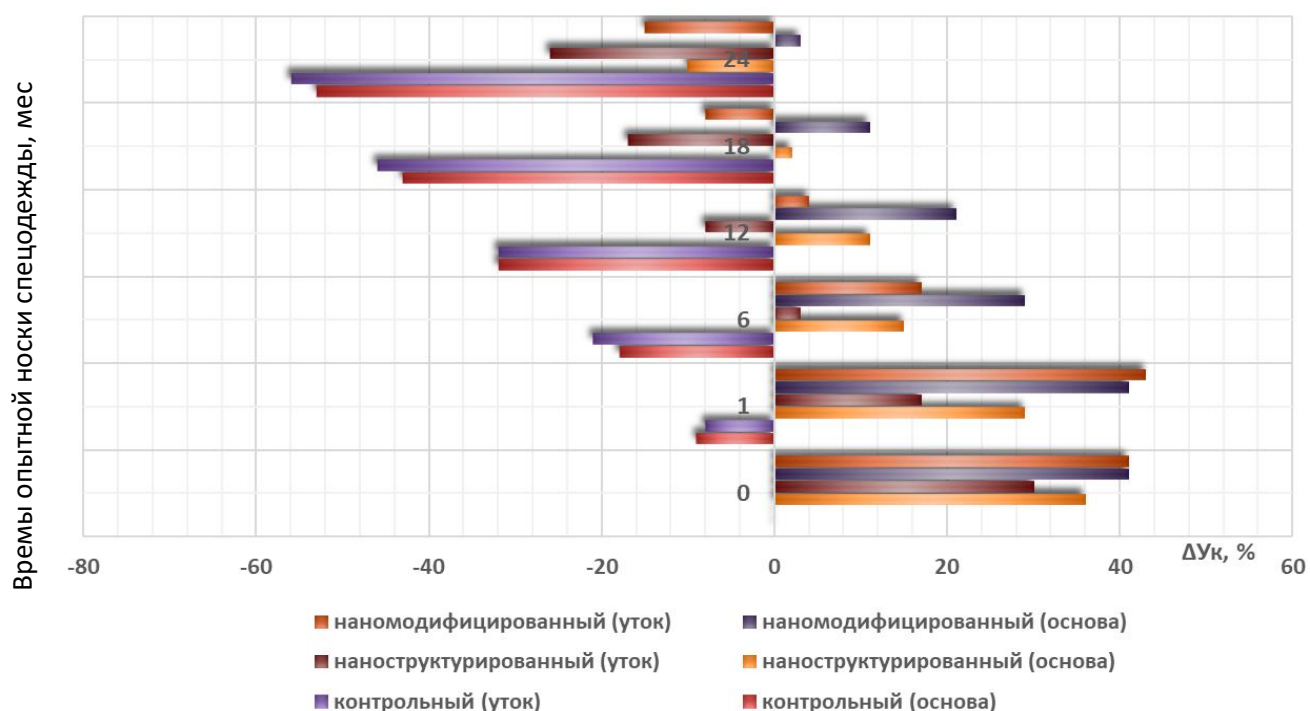


Рис. 6.19– Гистограмма оценки итогового уровня спецодежды по механическим показателям качества ТМС из ткани «Сукно шинельное», 2С-4ВО» после опытных носок и химчисток

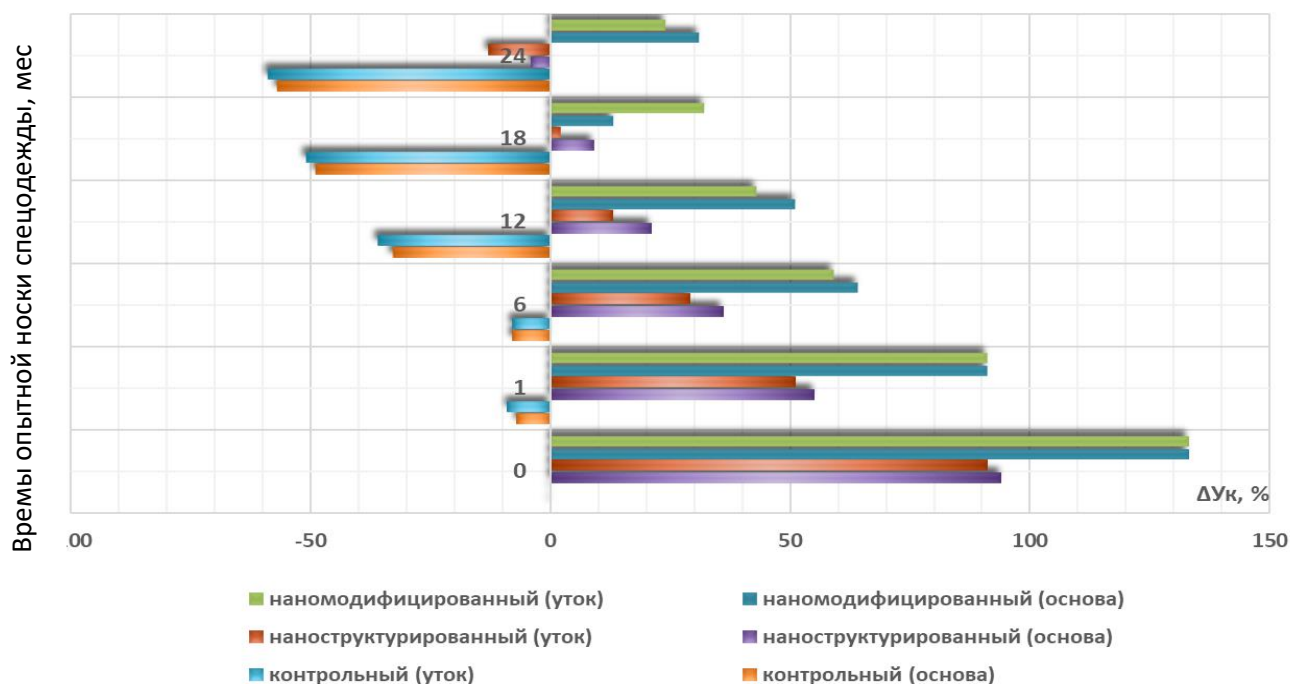


Рис. 6.20– Гистограмма оценки итогового уровня спецодежды по механическим показателям качества ТМС из ткани «Полульняная парусина», арт.11292 после опытных носок и химчисток

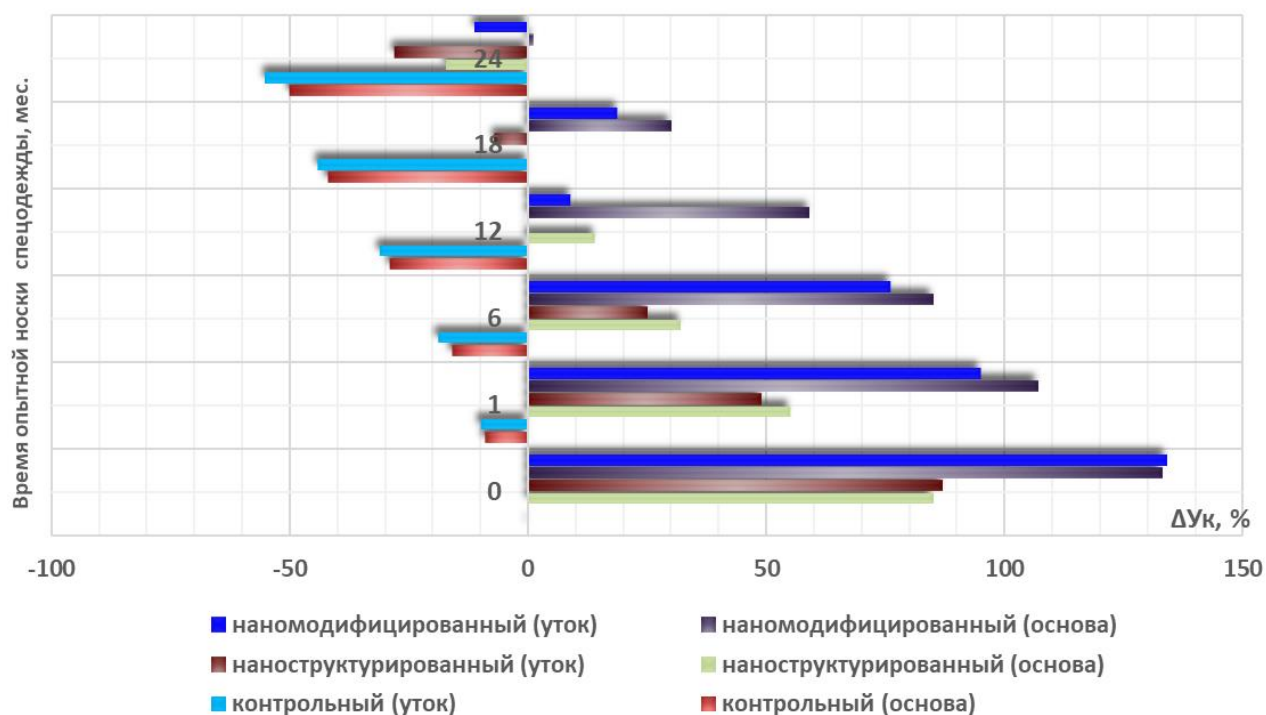


Рис. 6.21– Гистограмма оценки итогового уровня спецодежды по механическим показателям качества ТМС из ткани «Полульняная парусина», арт.11293 после опытных носок и химчисток

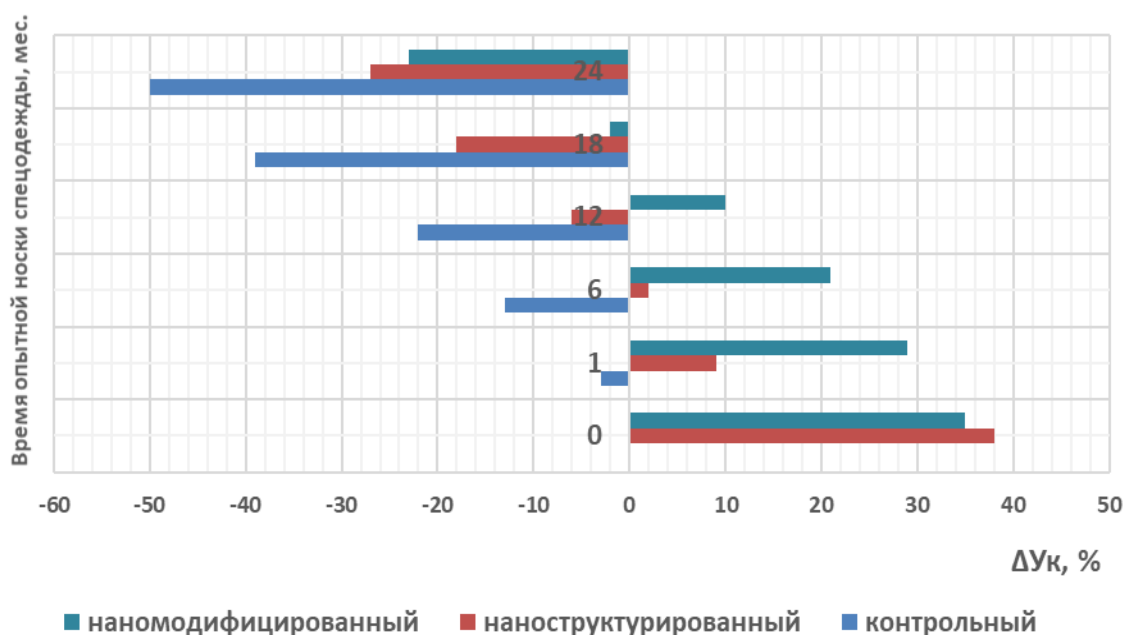


Рис. 6.22– Гистограмма оценки итогового уровня спецодежды по механическим показателям качества спилка КМС после опытных носок и химчисток

Общая оценка уровня качества спецодежды по показателям надежности основывалась на определении уровня качества изделия и итогового показателя качества образца (рис. 6.23).

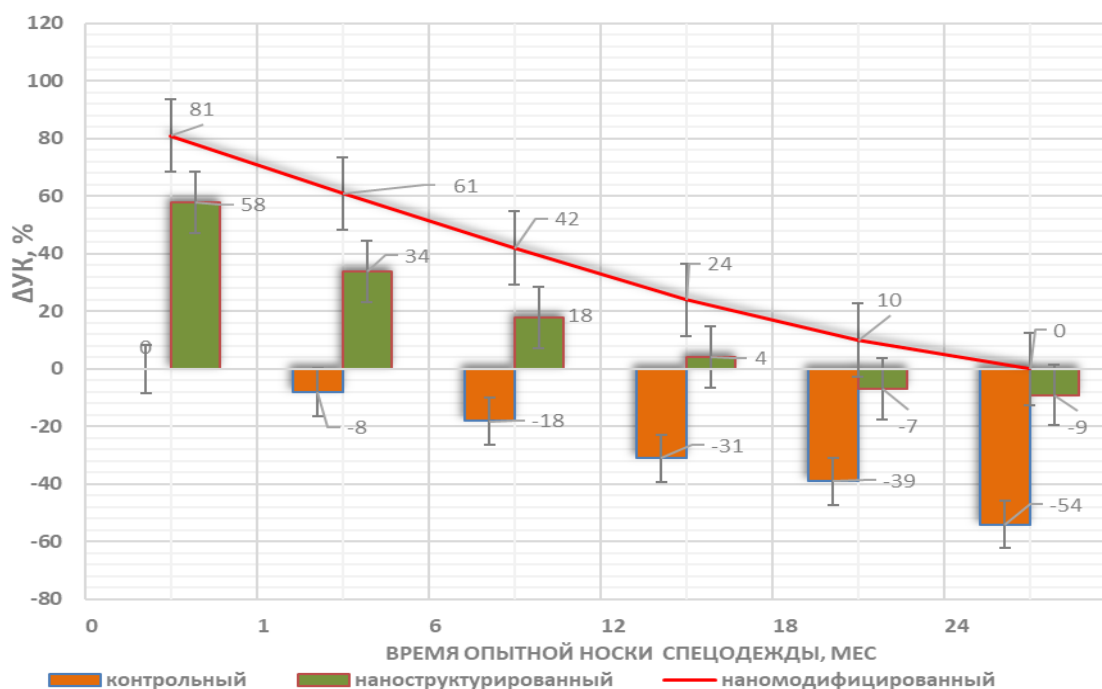


Рис. 6.23 – Гистограмма итогового уровня качества ТМС и спилок КМС по средним показателям надежности спецодежды

По надежности наноструктурированные образцы показали уровень качества выше 1 в первый месяц экспериментальной носки на 58 % и на 81 % выше для наномодифицированных образцов (рис.6.23). Как видно из гистограммы итоговых уровней после экспериментальной носки и химчистки образцов наноструктурированной спецодежды, уровень качества оставался выше 1 в течение 12 месяцев по индексу надежности и оставался выше 1 для образцов наномодифицированной спецодежды до 24 месяцев. В контрольном образце уровень качества был ниже 1 с первого месяца эксперимента, а затем монотонно снижался в течение 24 месяцев до 54 %.

### 6.5.2 Определение уровня качества спецодежды по эксплуатационным показателям

Результаты определения уровня качества спецодежды по эксплуатационным показателям представлены в таблице 6.10, а итоговый показатель качества для рассматриваемых образцов спецодежды находился на основе расчета среднего арифметического значений уровней всех рассматриваемых физико-гигиенических характеристик.

Таблица 6.10 – Определение уровня качества спецодежды по эксплуатационным показателям

Виды образцов	Уровни качества образцов по ( $Y_{\text{э}}$ )			Итоговый показатель качества образцов ( $Y_k$ )		
	ТМС Водоупорность/ КМС влагоотдача ( $Y_{i1}$ )	Гигроскопичность ( $Y_{i2}$ )	Краевой угол смачивания ( $Y_{i3}$ )	Контрольный ( $Y_{k1}$ )	Наноструктурированный ( $Y_{k2}$ )	Наномодифицированный ( $Y_{k3}$ )
1	2	3	4	5	6	7
<i>Исходный контроль образцов</i>						
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	<u>1,0*</u> <u>1,39**</u> <u>1,55***</u>	<u>1,0</u> <u>1,07</u> <u>1,44</u>	<u>1,0</u> <u>1,38</u> <u>1,41</u>	1,0	1,28	1,46
«Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425	<u>1,0</u> <u>1,40</u> <u>1,55</u>	<u>1,0</u> <u>1,09</u> <u>1,51</u>	<u>1,0</u> <u>1,27</u> <u>1,37</u>	1,0	1,25	1,47
«Полульняная парусина», арт.11292	<u>1,0</u> <u>1,57</u> <u>1,70</u>	<u>1,0</u> <u>1,05</u> <u>1,32</u>	<u>1,0</u> <u>1,32</u> <u>1,39</u>	1,0	1,31	1,47
«Полульняная парусина», арт.11293	<u>1,0</u> <u>1,56</u> <u>1,70</u>	<u>1,0</u> <u>1,30</u> <u>1,33</u>	<u>1,0</u> <u>1,31</u> <u>1,33</u>	1,0	1,45	1,46
Спиллок кожаного материала	<u>1,0</u> <u>1,30</u> <u>1,33</u>	<u>1,0</u> <u>1,30</u> <u>1,40</u>	<u>1,0</u> <u>1,11</u> <u>1,14</u>	1,0	1,23	1,29
<i>1 месяц опытных носок / 0 химчисток</i>						
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	<u>0,97</u> <u>1,36</u> <u>1,54</u>	<u>0,95</u> <u>1,06</u> <u>1,43</u>	<u>0,96</u> <u>1,37</u> <u>1,40</u>	0,96	1,26	1,45
«Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425	<u>0,97</u> <u>1,38</u> <u>1,51</u>	<u>0,92</u> <u>1,08</u> <u>1,50</u>	<u>0,80</u> <u>1,24</u> <u>1,34</u>	0,89	1,23	1,45
«Полульняная парусина», арт.11292	<u>0,98</u> <u>1,55</u> <u>1,66</u>	<u>0,92</u> <u>1,01</u> <u>1,31</u>	<u>0,94</u> <u>1,24</u> <u>1,36</u>	0,95	1,26	1,42



Продолжение таблицы 6.10

1	2	3	4	5	6	7
«Полульняная парусина», арт.11293	<u>0,96</u>	<u>0,93</u>	<u>0,97</u>	0,95	1,36	1,42
	<u>1,54</u>	<u>1,29</u>	<u>1,25</u>			
	1,66	1,32	1,29			
Спиллок кожевенного материала	<u>0,97</u>	<u>0,89</u>	<u>0,94</u>	0,91	1,27	1,27
	<u>1,26</u>	<u>1,26</u>	<u>1,07</u>			
	1,32	1,36	1,14			
<i>6 месяцев опытных носок / 1 химчистка</i>						
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	<u>0,89</u>	<u>0,86</u>	<u>0,80</u>	0,85	1,25	1,40
	<u>1,34</u>	<u>1,05</u>	<u>1,36</u>			
	1,43	1,39	1,39			
«Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425	<u>0,92</u>	<u>0,82</u>	<u>0,68</u>	0,80	1,23	1,40
	<u>1,32</u>	<u>1,03</u>	<u>1,22</u>			
	1,42	1,44	1,34			
«Полульняная парусина», арт.11292	<u>0,91</u>	<u>0,86</u>	<u>0,79</u>	0,85	1,23	1,40
	<u>1,49</u>	<u>1,00</u>	<u>1,21</u>			
	1,61	1,24	1,35			
«Полульняная парусина», арт.11293	<u>0,90</u>	<u>0,89</u>	<u>0,94</u>	0,91	1,31	1,37
	<u>1,48</u>	<u>1,27</u>	<u>1,19</u>			
	1,61	1,28	1,24			
Спиллок кожевенного материала	<u>0,87</u>	<u>0,75</u>	<u>0,87</u>	0,83	1,13	1,21
	<u>1,17</u>	<u>1,23</u>	<u>0,99</u>			
	1,25	1,31	1,08			
<i>12 месяцев опытных носок / 2 химчистка</i>						
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	<u>0,82</u>	<u>0,70</u>	<u>0,71</u>	0,74	1,19	1,35
	<u>1,24</u>	<u>1,00</u>	<u>1,35</u>			
	1,33	1,34	1,37			
«Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425	<u>0,87</u>	<u>0,76</u>	<u>0,60</u>	0,74	1,13	1,35
	<u>1,27</u>	<u>1,00</u>	<u>1,14</u>			
	1,32	1,41	1,32			
«Полульняная парусина», арт.11292	<u>0,86</u>	<u>0,76</u>	<u>0,68</u>	0,76	1,18	1,37
	<u>1,44</u>	<u>1,00</u>	<u>1,12</u>			
	1,59	1,20	1,33			
«Полульняная парусина», арт.11293	<u>0,80</u>	<u>0,80</u>	<u>0,85</u>	0,81	1,28	1,36
	<u>1,43</u>	<u>1,26</u>	<u>1,15</u>			
	1,59	1,27	1,22			
Спиллок кожевенного материала	<u>0,87</u>	<u>0,69</u>	<u>0,73</u>	0,76	1,10	1,17
	<u>1,17</u>	<u>1,18</u>	<u>0,97</u>			
	1,25	1,24	1,02			

Продолжение таблицы 6.10

1	2	3	4	5	6	7
<i>18 месяцев опытных носок / 3 химчистка</i>						
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	<u>0,72</u>	<u>0,65</u>	<u>0,64</u>	0,64	1,14	1,26
	<u>1,14</u>	<u>0,97</u>	<u>1,33</u>			
	1,23	1,21	1,36			
«Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425	<u>0,77</u>	<u>0,70</u>	<u>0,47</u>	0,64	1,06	1,27
	<u>1,17</u>	<u>0,93</u>	<u>1,10</u>			
	1,24	1,27	1,30			
«Полульняная парусина», арт.11292	<u>0,80</u>	<u>0,69</u>	<u>0,52</u>	0,67	1,08	1,30
	<u>1,34</u>	<u>0,91</u>	<u>1,00</u>			
	1,53	1,07	1,32			
«Полульняная парусина», арт.11293	<u>0,70</u>	<u>0,76</u>	<u>0,65</u>	0,70	1,23	1,28
	<u>1,33</u>	<u>1,22</u>	<u>1,14</u>			
	1,47	1,18	1,20			
Спиллок кожевенного материала	<u>0,67</u>	<u>0,62</u>	<u>0,71</u>	0,66	1,02	1,07
	<u>1,01</u>	<u>1,13</u>	<u>0,92</u>			
	1,12	1,16	0,94			
<i>24 месяцев опытных носок / 4 химчистка</i>						
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	<u>0,68</u>	<u>0,63</u>	<u>0,60</u>	0,63	1,07	1,09
	<u>0,98</u>	<u>0,93</u>	<u>1,30</u>			
	0,94	1,02	1,31			
«Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425	<u>0,71</u>	<u>0,61</u>	<u>0,45</u>	0,59	1,03	1,21
	<u>1,12</u>	<u>0,91</u>	<u>1,08</u>			
	1,15	1,20	1,29			
«Полульняная парусина», арт.11292	<u>0,79</u>	<u>0,67</u>	<u>0,47</u>	0,64	1,00	1,25
	<u>1,24</u>	<u>0,89</u>	<u>0,87</u>			
	1,44	1,00	1,31			
«Полульняная парусина», арт.11293	<u>0,59</u>	<u>0,71</u>	<u>0,61</u>	0,56	0,63	1,21
	<u>1,27</u>	<u>1,03</u>	<u>1,13</u>			
	1,39	1,07	1,19			
Спиллок кожевенного материала	<u>0,66</u>	<u>0,58</u>	<u>0,68</u>	0,64	0,97	1,01
	<u>0,97</u>	<u>1,10</u>	<u>0,86</u>			
	1,02	1,12	0,90			

\* контрольный образец, \*\*наноструктурированный образец, \*\*\*наномодифицированный образец

Итоговые показатели качества полученной спецодежды сведены в таблицу 6.10. Результаты расчетов показали, что наноструктурированные и наномодифицированные образцы спецодежды сохраняют свои показатели качества на уровне выше ( $\Delta U_k \geq 1$ ) по сравнению с контрольными образцами в течение 24 месяцев экспериментальной носки и четырех циклов химической чистки. Максимальный уровень качества ( $\Delta U_k \geq 1,01-1,25$ ) выявлен во всех

наномодифицированных образцах ТМС и КМС, также максимальные показатели определены и в некоторых наноструктурированных образцах спецодежды из ТМС «Сукно шинельное» и «Полульняная парусина», арт.11292, а самый низкий ( $\Delta V_k \leq 0,70$ ) в контрольных образцах (табл. 6.10).

На рисунках 6.24-6.28 представлены гистограммы итоговых уровней качества показателей эффективности МТКМС.

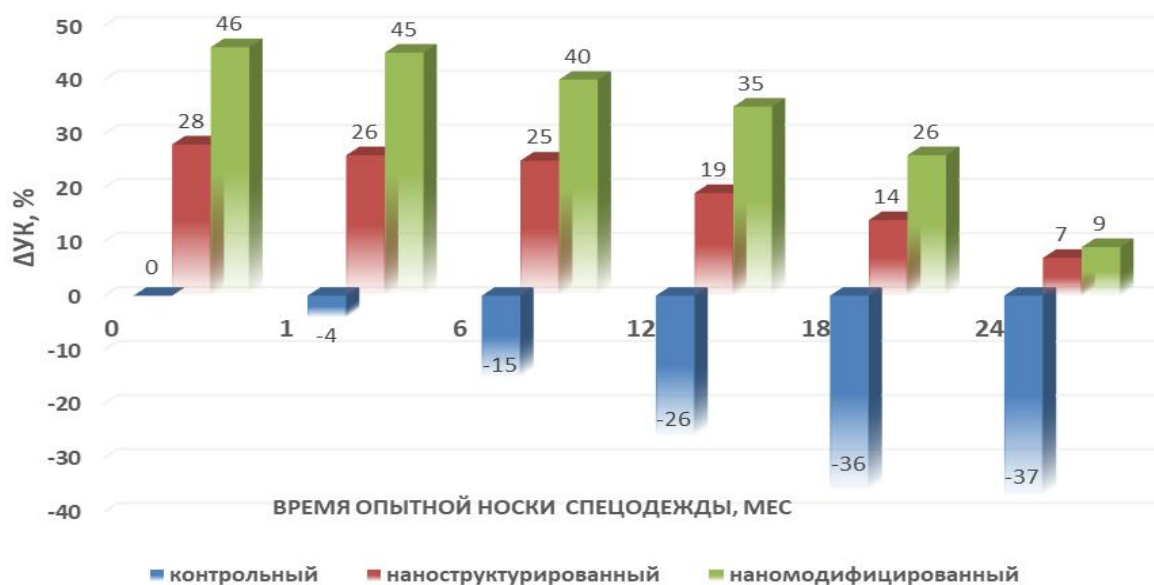


Рис. 6.24 – Гистограмма итогового уровня качества по эксплуатационным показателям ТМС «Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425 после опытных носок и химчисток

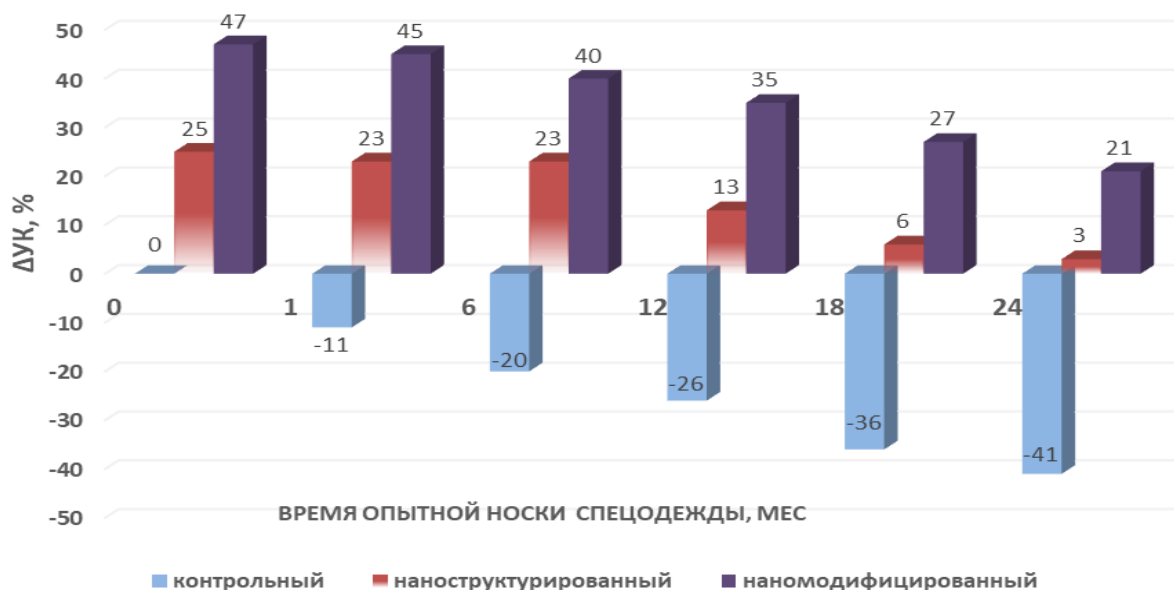


Рис. 6.25 – Гистограмма итогового уровня качества по эксплуатационным показателям ТМС «Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425 после опытных носок и химчисток

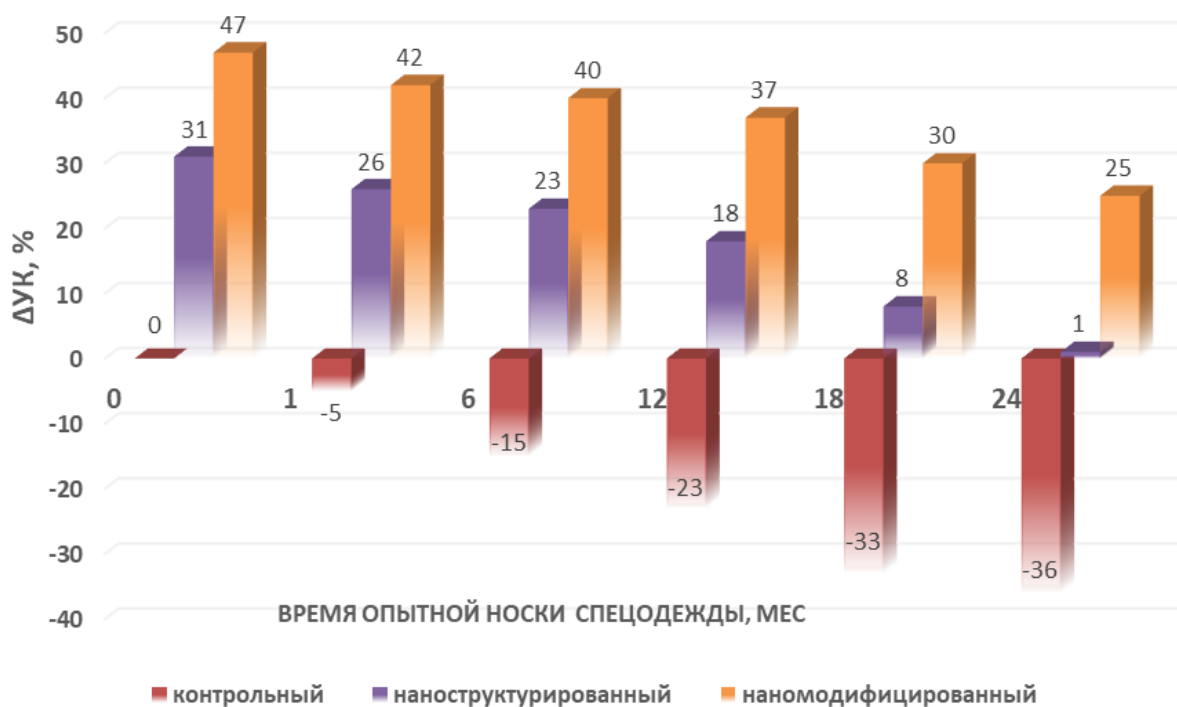


Рис. 6.26 – Гистограмма итогового уровня качества по эксплуатационным показателям ТМС «Полульняная парусина», арт.11292 после опытных носок и химчисток

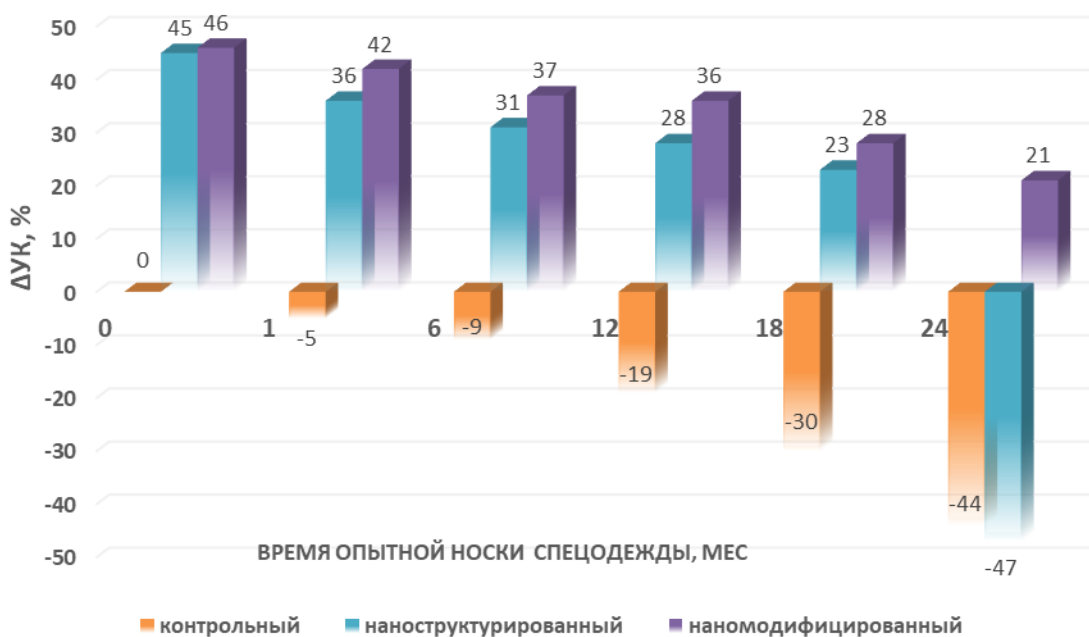


Рис. 6.27 – Гистограмма итогового уровня качества по эксплуатационным показателям ТМС «Полульняная парусина», арт.11293 после опытных носок и химчисток

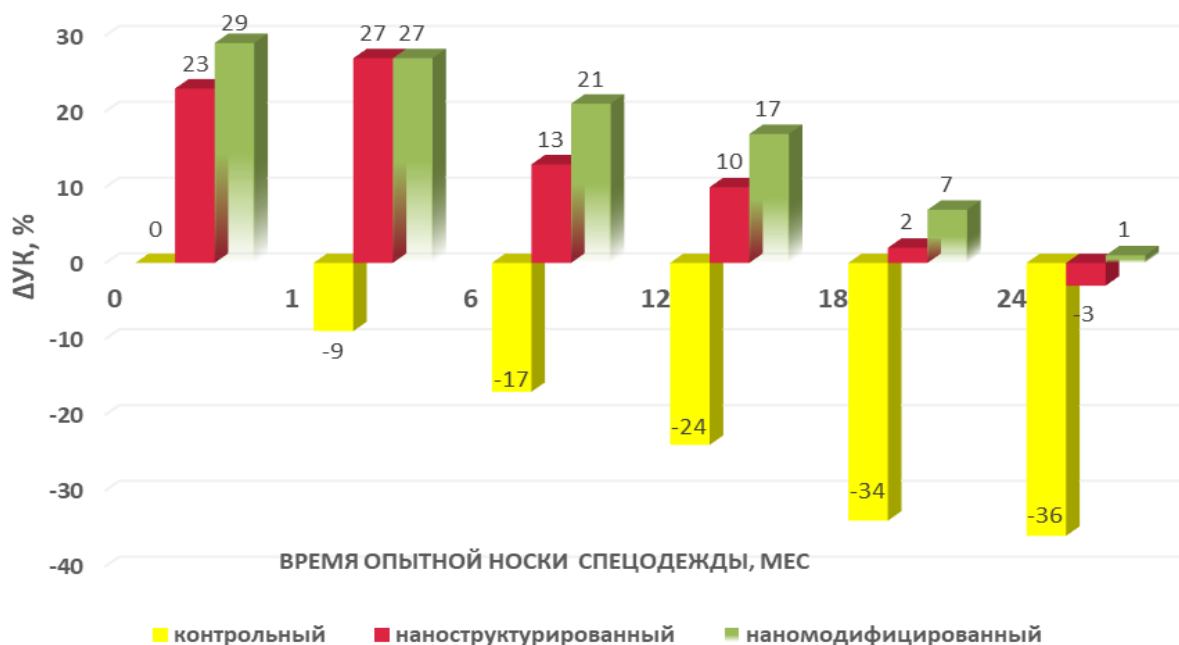


Рис. 6.28 – Гистограмма итогового уровня качества по эксплуатационным показателям спилка КМС после опытных носок и химчисток

На основе применения метода графического анализа интерпретации результатов показано изменение влияния комплекса важнейших физико-гигиенических свойств (водостойкость, влагопоглощение и угол смачивания) на общие оценки качества рассматриваемых материалов спецодежды. Как видно из гистограмм (рис. 6.24-6.28), уровень качества наноструктурированных и наномодифицированных образцов МТКМС оставался высоким ( $\Delta U_k \geq 1$ ) до 18 месяцев экспериментальной носки и трех сухих чисток. По времени сохранения  $\Delta U_k$  на первом месте наномодифицированный ТМС «Полульняная парусина», арт.11292, где  $\Delta U_k$  повышается до 47% и к концу 24 месяца снижается до 25%, соответственно второе место «Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425 от 47% до 21%, и на третьем месте ТМС Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425 от 46% до 9% и наномодифицированной ТМС «Полульняная парусина», арт.11293 от 46% до 21%, при этом наноструктурированные образцы выдержали испытание только 18 месяцев. В наноструктурированном спилке КМС,  $\Delta U_k$  снизился до 3%, относительно не обработанных образцов.

Общая оценка полученных уровней качества спецодежды проводилась на основе определения итогового уровня по средним показателям качества объектов исследования (ТМС и КМС). Гистограмма итоговой оценки уровня качества образцов спецодежды представлена на рисунке 6.29.

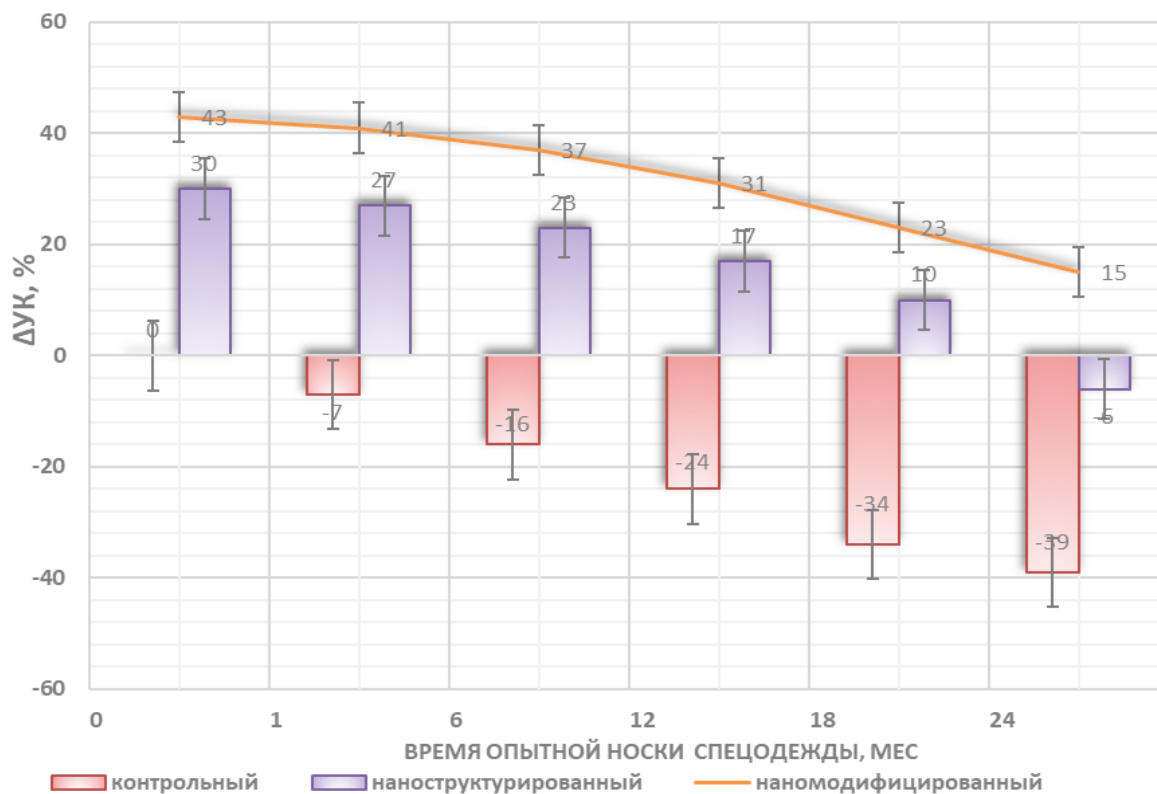


Рис. 6.29– Гистограмма итогового уровня по средним эксплуатационным показателям качества объектов исследования (ТМС и список КМС)

Как видно из гистограммы итоговых уровней по показателю эффективности (рис. 6.29), после экспериментальной носки и химчистки спецодежды уровень качества остается выше 1 в течение 18 месяцев для наноструктурированного образца и 24 месяцев для наномодифицированного образца спецодежды. При этом в первый месяц экспериментальной носки уровень качества в наноструктурированном образце превысил 1 на 30% по индексу эффективности и на 43% в наномодифицированном образце. Для контрольного образца уровень качества ниже 1 с первого месяца экспериментальной носки и химчистки, а затем монотонно снижается в

среднем до 39 %, в зависимости от типа материала, в течение 24 месяцев использования спецодежды.

Таким образом, можно сделать вывод, что уровень качества спецодежды из наноструктурированных и наномодифицированных материалов по физическим свойствам и гигиеническим показателям не уступает контрольному образцу, а превосходит его в 5-7 раз. Это связано с тем, что предварительное ННТП материалов для спецодежды повышает поверхностную энергию и облегчает проникновение отделочных ВУ, МВО, СКПВО и огнезащитных ООП препаратов в радикально-активные центры волокнообразующих полимеров при отделочных операциях и поддерживает комфортный микроклимат спецодежды, а также гидрофобность полученных материалов.

### **6.5.3 Определение уровня качества спецодежды по показателям стойкости материалов**

Исследование уровня качества МТКМС с использованием защитных свойств направлено на расширение области применения в различных отраслях промышленности и повышение конкурентоспособности отечественной продукции. В последние годы предложены различные составы для придания гидрофобных свойств спецодежде. Основным недостатком большинства материалов является снижение защитных свойств в процессе эксплуатации, особенно при влажной обработке, из-за недостаточного сцепления между волокнами текстильного материала и модифицированным веществом.

Уровень качества спецодежды контролировался по показателю устойчивости ткани к воздействию агрессивных сред (щелочей, кислот) и электродуговой сварки, а итоговый показатель качества исследуемого образца определялся на основе определения среднего арифметического всех учитываемых уровней защитных свойств ( табл. 6.11).

Таблица 6.11 – Определение уровня качества спецодежды по стойкости к различным воздействиям

МТКМС, виды пропиток	Направление испытания	Уровни качества образцов ( $Y_c$ )			Итоговый показатель качества образцов ( $Y_k$ )		
		Стойкость к щелочи NaOH ( $Y_{i1}$ )	Стойкость к кислоте H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( $Y_{i2}$ )	Огнестойкость ( $Y_{i3}$ )	Контрольный ( $Y_{k1}$ )	Наноструктуриро- ванный ( $Y_{k2}$ )	Наномодифицирован- ный ( $Y_{k3}$ )
1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Исходный контроль образцов</i>							
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	основа	<u>0,95*</u> <u>0,95**</u> <u>0,96***</u>	<u>0,80</u> <u>0,92</u> <u>0,93</u>	<u>0,96</u> <u>0,98</u> <u>0,99</u>	0,90	0,95	0,96
	уток	<u>0,96</u> <u>0,97</u> <u>0,98</u>	<u>0,81</u> <u>0,90</u> <u>0,94</u>	<u>0,97</u> <u>0,99</u> <u>0,99</u>			
«Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425	основа	<u>0,93</u> <u>0,94</u> <u>0,95</u>	<u>0,82</u> <u>0,90</u> <u>0,91</u>	<u>0,95</u> <u>0,97</u> <u>0,98</u>	0,90	0,93	0,94
	уток	<u>0,95</u> <u>0,96</u> <u>0,97</u>	<u>0,81</u> <u>0,91</u> <u>0,92</u>	<u>0,97</u> <u>0,98</u> <u>0,99</u>			
«Полульняная парусина», арт.11292	основа	<u>0,98</u> <u>0,99</u> 1,00	<u>0,85</u> <u>0,92</u> 0,93	<u>0,98</u> <u>0,99</u> 0,99	0,95	0,96	0,97

Продолжение таблицы 6.11

1	2	3	4	5	6	7	8
	уток	<u>0,99</u> <u>0,98</u> <u>0,99</u>	<u>0,89</u> <u>0,93</u> <u>0,94</u>	<u>0,98</u> <u>0,99</u> <u>0,99</u>	0,95	0,97	0,97
«Полульняная парусина», арт.11293	основа	<u>0,98</u> <u>0,99</u> <u>0,99</u>	<u>0,84</u> <u>0,93</u> <u>0,94</u>	<u>0,96</u> <u>0,98</u> <u>0,99</u>	0,92	0,96	0,97
	уток	<u>0,98</u> <u>0,99</u> <u>0,99</u>	<u>0,85</u> <u>0,94</u> <u>0,95</u>	<u>0,97</u> <u>0,99</u> <u>0,99</u>	0,93	0,97	0,97
<i>1 месяц опытных носок / 1 стирки</i>							



Продолжение таблицы 6.11

1	2	3	4	5	6	7	8
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	основа	<u>0,92</u>	<u>0,78</u>	<u>0,91</u>	0,87	0,94	0,94
		<u>0,97</u>	<u>0,90</u>	<u>0,96</u>			
<u>0,96</u>		<u>0,91</u>	<u>0,97</u>				
уток	<u>0,93</u>	<u>0,76</u>	<u>0,92</u>	0,87	0,94	0,96	
	<u>0,98</u>	<u>0,88</u>	<u>0,97</u>				
	<u>0,99</u>	<u>0,92</u>	<u>0,98</u>				
«Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425	основа	<u>0,91</u>	<u>0,79</u>	<u>0,90</u>	0,86	0,93	0,93
		<u>0,96</u>	<u>0,88</u>	<u>0,95</u>			
<u>0,95</u>		<u>0,89</u>	<u>0,96</u>				
уток	<u>0,92</u>	<u>0,78</u>	<u>0,91</u>	0,87	0,94	0,95	
	<u>0,97</u>	<u>0,89</u>	<u>0,96</u>				
	<u>0,98</u>	<u>0,90</u>	<u>0,97</u>				
«Полульняная парусина», арт.11292	основа	<u>0,92</u>	<u>0,80</u>	<u>0,92</u>	0,88	0,93	0,93
		<u>0,95</u>	<u>0,91</u>	<u>0,95</u>			
<u>0,97</u>		<u>0,92</u>	<u>0,97</u>				
уток	<u>0,92</u>	<u>0,80</u>	<u>0,93</u>	0,88	0,93	0,95	
	<u>0,94</u>	<u>0,91</u>	<u>0,96</u>				
	<u>0,96</u>	<u>0,92</u>	<u>0,98</u>				
«Полульняная парусина», арт.11293	основа	<u>0,91</u>	<u>0,81</u>	<u>0,90</u>	0,87	0,92	0,94
		<u>0,94</u>	<u>0,90</u>	<u>0,93</u>			
<u>0,96</u>		<u>0,91</u>	<u>0,95</u>				
уток	<u>0,91</u>	<u>0,82</u>	<u>0,91</u>	0,88	0,91	0,93	
	<u>0,92</u>	<u>0,89</u>	<u>0,94</u>				
	<u>0,94</u>	<u>0,90</u>	<u>0,96</u>				
<i>6 месяцев опытных носок / 4 химчисток</i>							
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	основа	<u>0,87</u>	<u>0,76</u>	<u>0,87</u>	0,83	0,93	0,93
		<u>0,96</u>	<u>0,89</u>	<u>0,94</u>			
<u>0,97</u>		<u>0,89</u>	<u>0,95</u>				
уток	<u>0,89</u>	<u>0,75</u>	<u>0,91</u>	0,85	0,92	0,94	
	<u>0,96</u>	<u>0,86</u>	<u>0,96</u>				
	<u>0,97</u>	<u>0,90</u>	<u>0,97</u>				
«Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425	основа	<u>0,86</u>	<u>0,75</u>	<u>0,86</u>	0,82	0,91	0,92
		<u>0,95</u>	<u>0,85</u>	<u>0,93</u>			
<u>0,96</u>		<u>0,87</u>	<u>0,94</u>				
уток	<u>0,88</u>	<u>0,75</u>	<u>0,90</u>	0,84	0,92	0,93	
	<u>0,95</u>	<u>0,87</u>	<u>0,95</u>				
	<u>0,96</u>	<u>0,89</u>	<u>0,96</u>				
«Полульняная парусина», арт.11292	основа	<u>0,88</u>	<u>0,76</u>	<u>0,87</u>	0,83	0,91	0,92
		<u>0,93</u>	<u>0,89</u>	<u>0,91</u>			
<u>0,95</u>		<u>0,90</u>	<u>0,92</u>				
уток	<u>0,87</u>	<u>0,76</u>	<u>0,88</u>	0,83	0,90	0,92	
	<u>0,91</u>	<u>0,89</u>	<u>0,92</u>				

Продолжение таблицы 6.11

1	2	3	4	5	6	7	8
		0,93	0,93	0,93			
«Полульняная парусина», арт.11293	основа	<u>0,87</u>	<u>0,75</u>	<u>0,85</u>	0,82	0,89	0,91
		<u>0,92</u>	<u>0,88</u>	<u>0,88</u>			
		0,94	0,89	0,90			
	уток	<u>0,86</u>	<u>0,76</u>	<u>0,86</u>	0,82	0,89	0,90
		<u>0,91</u>	<u>0,87</u>	<u>0,89</u>			
		0,92	0,88	0,91			
<i>12 месяцев опытных носок / 12 химчисток</i>							
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	основа	<u>0,85</u>	<u>0,72</u>	<u>0,83</u>	0,80	0,89	0,91
		<u>0,93</u>	<u>0,84</u>	<u>0,92</u>			
		0,94	0,86	0,93			
	уток	<u>0,86</u>	<u>0,71</u>	<u>0,85</u>	0,80	0,91	0,93
		<u>0,95</u>	<u>0,85</u>	<u>0,95</u>			
		0,96	0,87	0,96			
«Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425	основа	<u>0,84</u>	<u>0,70</u>	<u>0,82</u>	0,78	0,88	0,90
		<u>0,92</u>	<u>0,83</u>	<u>0,91</u>			
		0,93	0,85	0,92			
	уток	<u>0,85</u>	<u>0,71</u>	<u>0,84</u>	0,80	0,90	0,91
		<u>0,94</u>	<u>0,84</u>	<u>0,94</u>			
		0,93	0,86	0,95			
«Полульняная парусина», арт.11292	основа	<u>0,84</u>	<u>0,69</u>	<u>0,82</u>	0,78	0,88	0,89
		<u>0,92</u>	<u>0,84</u>	<u>0,88</u>			
		0,92	0,86	0,91			
	уток	<u>0,84</u>	<u>0,68</u>	<u>0,84</u>	0,78	0,87	0,91
		<u>0,89</u>	<u>0,83</u>	<u>0,90</u>			
		0,93	0,88	0,92			
«Полульняная парусина», арт.11293	основа	<u>0,84</u>	<u>0,65</u>	<u>0,80</u>	0,76	0,86	0,88
		<u>0,90</u>	<u>0,83</u>	<u>0,86</u>			
		0,91	0,85	0,89			
	уток	<u>0,80</u>	<u>0,66</u>	<u>0,82</u>	0,76	0,86	0,88
		<u>0,89</u>	<u>0,81</u>	<u>0,88</u>			
		0,90	0,84	0,90			
<i>18 месяцев опытных носок / 16 химчисток</i>							
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	основа	<u>0,81</u>	<u>0,68</u>	<u>0,77</u>	0,75	0,86	0,87
		<u>0,92</u>	<u>0,80</u>	<u>0,88</u>			
		0,91	0,82	0,90			
	уток	<u>0,83</u>	<u>0,67</u>	<u>0,79</u>	0,76	0,88	0,89
		<u>0,93</u>	<u>0,81</u>	<u>0,92</u>			
		0,92	0,82	0,93			
«Сукно	основа	<u>0,80</u>	<u>0,67</u>	<u>0,76</u>	0,74	0,85	0,86
		<u>0,91</u>	<u>0,80</u>	<u>0,88</u>			

Продолжение таблицы 6.11

1	2	3	4	5	6	7	8
шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425		0,90	0,80	0,88			
	уток	<u>0,82</u>	<u>0,66</u>	<u>0,78</u>			
		<u>0,92</u> 0,91	<u>0,78</u> 0,80	<u>0,91</u> 0,92	0,75	0,87	0,87
«Полульняная парусина», арт.11292	основа	<u>0,82</u>	<u>0,64</u>	<u>0,78</u>			
		<u>0,90</u>	<u>0,77</u>	<u>0,87</u>	0,74	0,85	0,86
		0,91	0,78	0,90			
	уток	<u>0,80</u>	<u>0,63</u>	<u>0,79</u>			
<u>0,88</u>		<u>0,73</u>	<u>0,89</u>	0,74	0,83	0,85	
0,89		0,75	0,91				
«Полульняная парусина», арт.11293	основа	<u>0,80</u>	<u>0,61</u>	<u>0,75</u>			
		<u>0,88</u>	<u>0,74</u>	<u>0,85</u>	0,72	0,82	0,84
		0,90	0,75	0,88			
	уток	<u>0,77</u>	<u>0,62</u>	<u>0,87</u>			
<u>0,87</u>		<u>0,76</u>	<u>0,86</u>	0,75	0,83	0,85	
0,89		0,78	0,89				
<i>24 месяца опытных носок / 20 химчисток</i>							
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	основа	<u>0,77</u>	<u>0,63</u>	<u>0,74</u>	0,71	0,83	0,85
		<u>0,88</u>	<u>0,77</u>	<u>0,86</u>			
		0,89	0,79	0,87			
	уток	<u>0,79</u>	<u>0,62</u>	<u>0,78</u>	0,73	0,85	0,85
<u>0,91</u>		<u>0,76</u>	<u>0,88</u>				
0,90		0,78	0,89				
«Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425	основа	<u>0,76</u>	<u>0,61</u>	<u>0,72</u>	0,69	0,81	0,83
		<u>0,87</u>	<u>0,74</u>	<u>0,84</u>			
		0,88	0,77	0,85			
	уток	<u>0,78</u>	<u>0,60</u>	<u>0,76</u>	0,71	0,82	0,84
<u>0,90</u>		<u>0,72</u>	<u>0,86</u>				
0,89		0,76	0,87				
«Полульняная парусина», арт.11292	основа	<u>0,78</u>	<u>0,60</u>	<u>0,73</u>	0,70	0,81	0,82
		<u>0,88</u>	<u>0,71</u>	<u>0,84</u>			
		0,90	0,72	0,86			
	уток	<u>0,73</u>	<u>0,59</u>	<u>0,75</u>	0,69	0,80	0,82
<u>0,87</u>		<u>0,70</u>	<u>0,85</u>				
0,88		0,71	0,88				
«Полульняная парусина», арт.11293	основа	<u>0,74</u>	<u>0,58</u>	<u>0,70</u>	0,67	0,79	0,81
		<u>0,86</u>	<u>0,70</u>	<u>0,82</u>			
		0,88	0,71	0,85			
	уток	<u>0,73</u>	<u>0,57</u>	<u>0,73</u>	0,67	0,79	0,81
<u>0,85</u>		<u>0,69</u>	<u>0,83</u>				
0,87		0,70	0,86				

\* контрольный образец, \*\*наноструктурированный образец, \*\*\*наномодифицированный образец

На основании анализа результатов, приведенных в табл. 6.11, для наноструктурированных и наномодифицированных образцов ТМС ( $\Delta C \geq 85\%$ ) стойкость к воздействию агрессивных сред и электродуговой сварки составила 18 месяцев экспериментальной носки и 3 химчистки, в соответствии нормативными требованиями ГОСТ 11209-2014.

В результате  $\Delta U_k \geq 0,85$  является итоговым показателем уровня качества наноструктурированных и наномодифицированных МТКМС от 1 до 18 месяцев экспериментальной носки и трех химчисток. Для контрольного образца МТКМС устойчивость к агрессивным средам сохраняется до 6 месяцев экспериментальной носки и 1 химчистки.

На рисунках 6.30-6.33 представлены гистограммы итогового уровня качества комбинезонов с точки зрения устойчивости к воздействию агрессивных сред и электродуговой сварки. Как видно из гистограмм, уровень качества наноструктурированных и наномодифицированных образцов ТМС остается высоким по показателям длительности устойчивости к агрессивным средам и огнестойкости ( $\Delta U_k \geq 95$ ) даже после месяца экспериментальной носки.

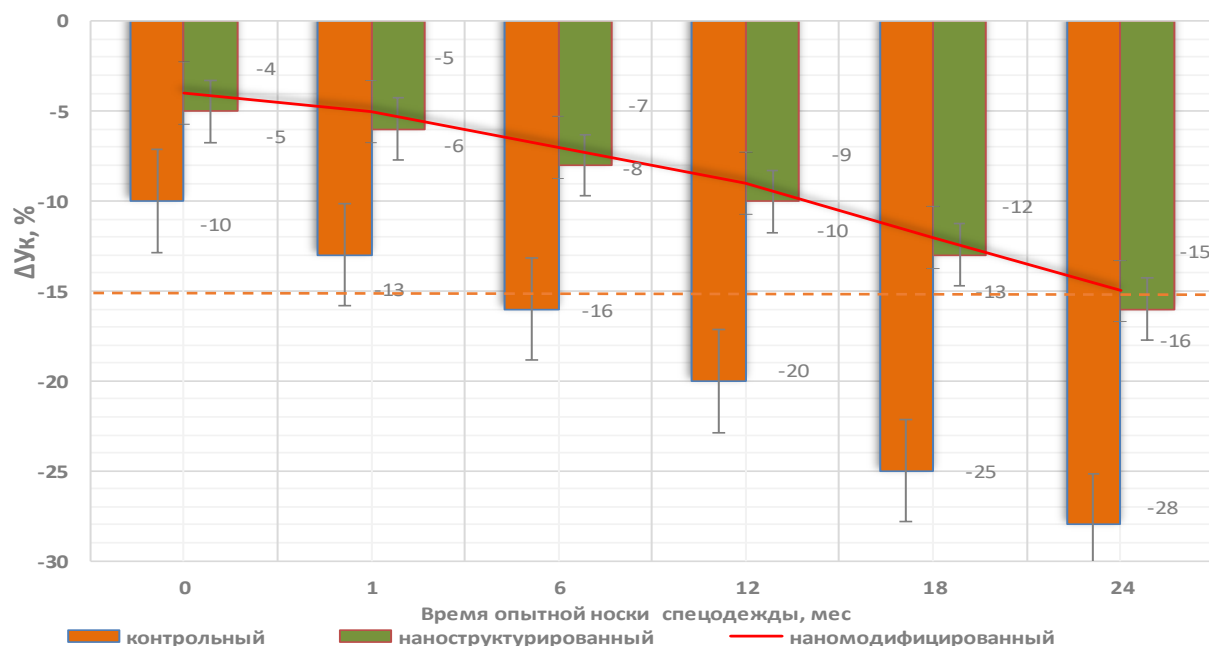


Рис. 6.30 – Гистограмма итогового уровня стойкости к агрессивным средам и электродуговой сварки ТМС «Сукно шинельное» 2С-4ОП

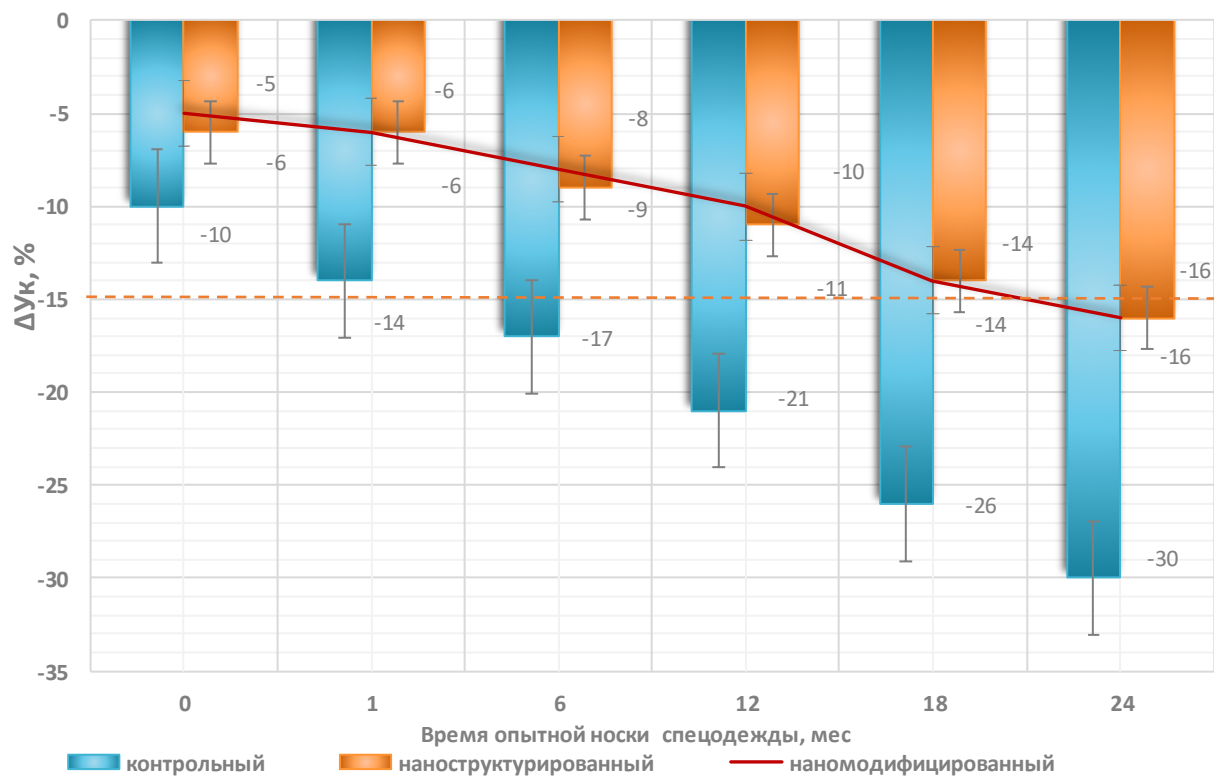


Рис. 6.31– Гистограмма итогового уровня стойкости к агрессивным средам и электродуговой сварки ТМС «Сукно шинельное» 2С-4ВО»

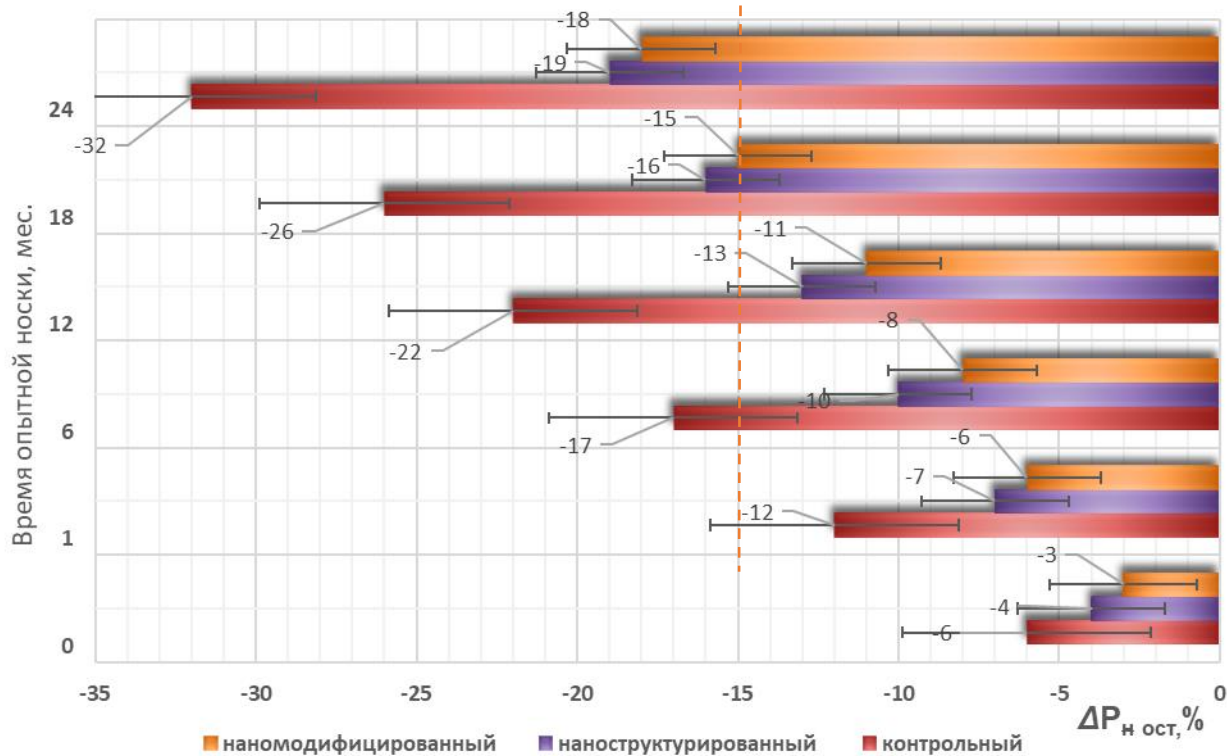


Рис. 6.32 – Гистограмма итогового уровня стойкости к агрессивным средам и электродуговой сварки ТМС «Полульняная парусина», арт.11292

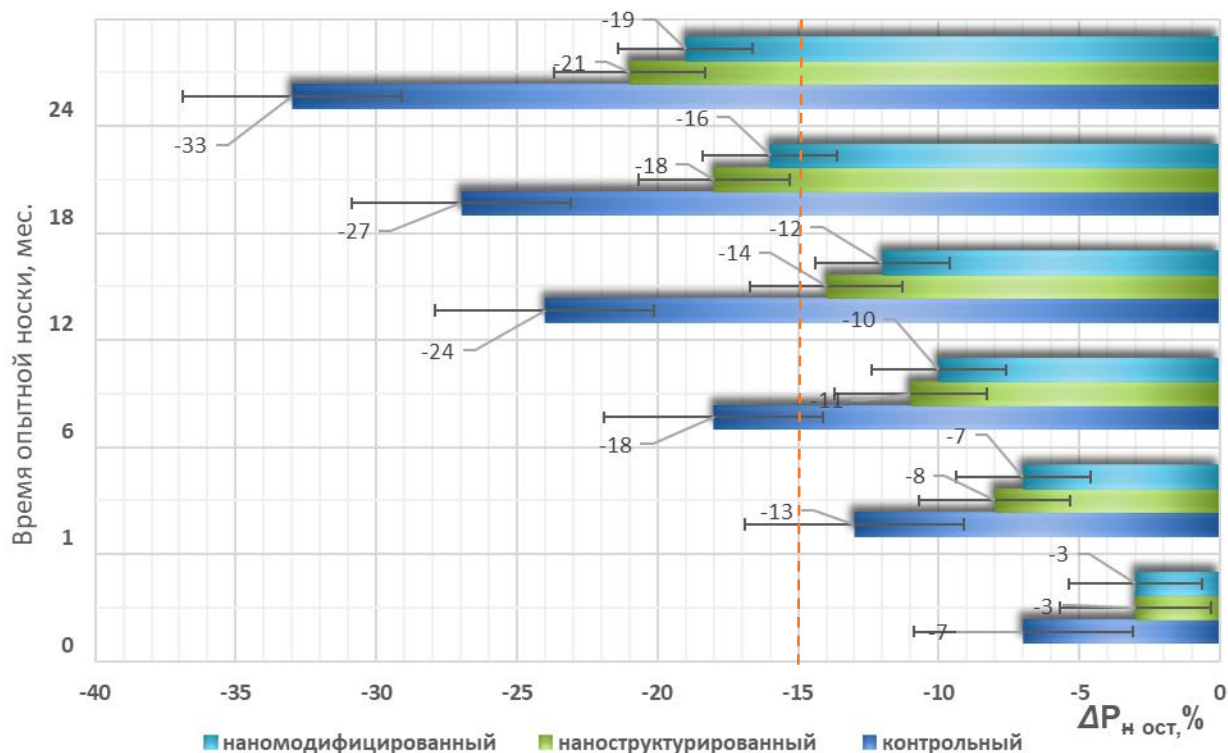


Рис. 6.33 – Гистограмма итогового уровня стойкости к агрессивным средам и электродуговой сварки ТМС «Полульняная парусина», арт.11293

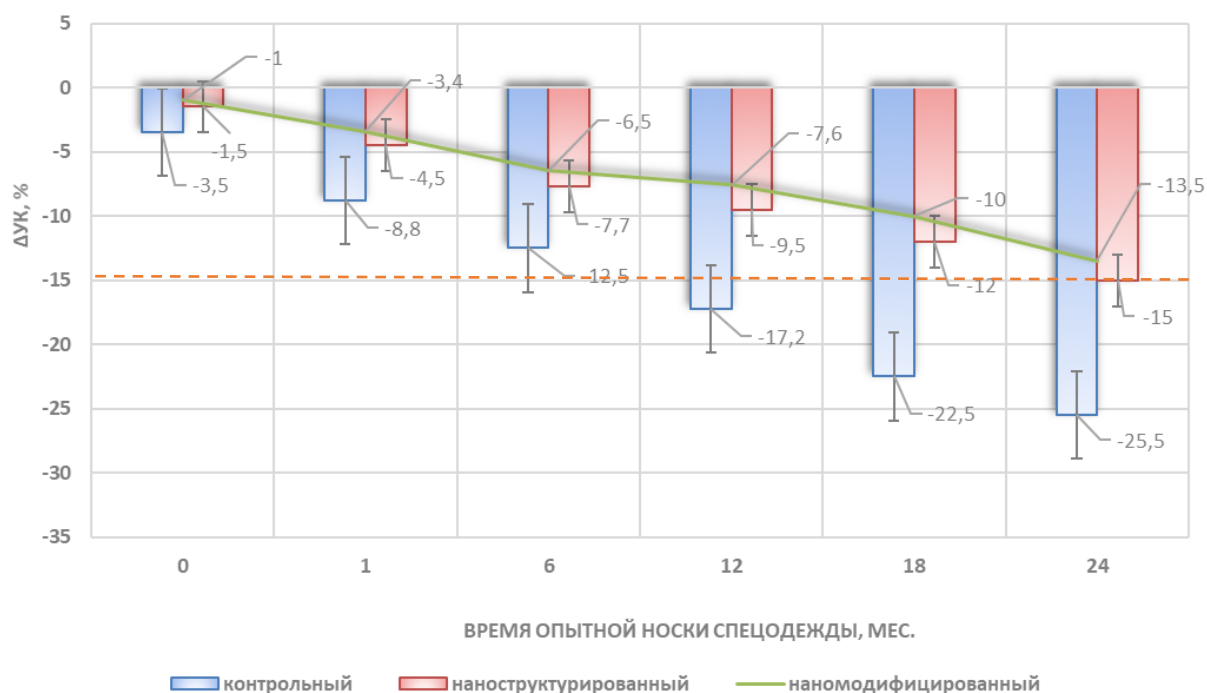


Рис. 6.34 – Гистограмма итогового уровня ТМС по показателям огнестойкости и стойкости к агрессивным средам после опытных носок и химчисток

В контрольном образце ТМС только «Полульняная парусина», арт. 11292 с отделкой СКППВО имеет показатель  $\Delta U_k \geq 95$ , а в остальных исследуемых образцах  $\Delta U_k \leq 93$ . В эксперименте, где спецодежда носилась в течение 6 месяцев, индекс  $\Delta U_k \geq 90$  сохранился только у ТМС «Сукно шинельное, серое 2С-4ОП» и «Сукно шинельное, черное 2С-4ВО», артикул 6425, а также в ТМС «Полульняная парусина», артикул 11292. Остальные объекты исследования ТМС имели итоговый индекс  $\Delta U_k \leq 85$  через 18 месяцев экспериментальной носки и химчистки и  $\Delta U_k \leq 75$  в контрольном образце.

Комплексная оценка качества полученных ТМС проводилась на основе определения уровня единого показателя качества изделия и итогового показателя качества по устойчивости образца к агрессивной среде (рисунок 6.34). Как видно из гистограммы итогового уровня (рис. 6.34), после 12 месяцев опытной носки и химической чистки спецодежды, уровень качества остается высоким  $\Delta U_k \geq 90$ . В то же время максимальный уровень качества, в первый месяц опытной носки немного ниже 1,0, у наноструктурированных и наномодифицированных образцов. Для контрольных образцов уровень качества в 2,0 раза ниже с первого месяца экспериментальной носки и химчистки, а затем монотонно снижается в среднем до 25,5 % в зависимости от вида материалов в течение 24 месяцев использования спецодежды.

Таким образом, можно сделать вывод, что уровень качества полученных наноструктурированных и наномодифицированных МТКМС не уступает контрольному образцу по устойчивости ткани к воздействию агрессивных сред (щелочей, кислот) и электродуговой сварки и, за счет повышенной гидрофобности, превышает продолжительность экспериментального износа и количество химчисток в 2 раза. При этом прочность адгезионных связей, образующихся на границе раздела ТМС и пропиточных препаратов ВО, МВО, СКППВО и ООП, в зависимости от вида ТМС, достаточна для получения прочных адгезионных связей после воздействия ННТП пониженного давления. Этот факт можно рассматривать как повышение устойчивости

тканей к воздействию агрессивных сред, а также огнестойкости, так как гидрофобная пропитка равномерно наносится на поверхность ТМС и полностью заполняет все поры.

#### **6.5.4 Итоговый уровень комплексной оценки показателей качества спецодежды после эксплуатации**

Большое количество критериев оценки показателей качества МТКМС не может быть сведено к интегральным значениям в силу их многообразия, что приводит к неопределенности для предприятий-заказчиков и их потребителей. Номенклатура необходимых показателей качества МТКМС определена в ходе исследования экспериментальных образцов и опытно-промышленных испытаний спецодежды (главы 3, 4).

Проводился мониторинг конечного уровня качества МТКМС по обобщенным характеристикам (механические ( $Y_1$ ), эксплуатационные показатели ( $Y_э$ ), стойкости ( $Y_c$ )), которые определяли уровень качества спецодежды по ряду различных признаков. Мониторинг итогового уровня комплексной оценки показателей качества МТКМС после эксплуатации спецодежды представлен в таблице 6.13.

На основании представленных экспериментальных результатов можно провести расчеты без привлечения экспертного опроса и сравнить МТКМС между контрольными, наноструктурированными и наномодифицированными образцами, которые можно визуализировать с помощью методов графического анализа (рис. 6.35 - 6.37).



Таблица 6.13 – Определение итогового уровня показателей качества спецодежды

МТКМС	Направление испытания	Уровни качества образцов ( $Y_i$ )			Итоговый показатель качества образцов ( $Y_k$ )		
		по механическим показателям ( $Y_1$ )	по защитным показателям – стойкости ( $Y_2$ )	по эксплуатационным показателям ( $Y_3$ )	Контрольный ( $Y_{k1}$ )	Наноструктуриро-ванный ( $Y_{k2}$ )	Наномодифици-рованный ( $Y_{k3}$ )
1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Исходный контроль образцов</i>							
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	основа	<u>1,0*</u> <u>1,29*</u> * 1,38* **	<u>0,90</u> <u>0,95</u> 0,96	<u>1,0*</u> <u>1,28**</u> 1,46***	0,96	1,08	1,11
	уток	<u>1,0*</u> <u>1,39*</u> * 1,45* **	<u>0,91</u> <u>0,95</u> <u>0,97</u>				
«Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425	основа	<u>1,0</u> <u>1,36</u> 1,41	<u>0,90</u> <u>0,93</u> <u>0,94</u>	<u>1,0</u> <u>1,25</u> 1,47	0,96	1,09	1,27
	уток	<u>1,0</u> <u>1,30</u> 1,41	<u>0,91</u> <u>0,95</u> 0,96				
«Полульняная парусина», арт.11292	основа	<u>1,0</u> <u>1,94</u> 2,33	<u>0,95</u> <u>0,96</u> 0,97	<u>1,0</u> <u>1,31</u> <u>1,47</u>	0,98	1,40	1,59
	уток	<u>1,0</u> <u>1,91</u> 2,33	<u>0,95</u> <u>0,97</u> 0,97				
«Полульняная парусина», арт.11293	основа	<u>1,0</u> <u>1,85</u> 2,33	<u>0,95</u> <u>0,96</u> <u>0,97</u>	<u>1,0</u> <u>1,45</u> 1,46	0,98	1,42	1,58
	уток	<u>1,0</u> <u>1,87</u> 2,34	<u>0,95</u> <u>0,97</u> 0,97				

Продолжение таблицы 6.13

1	2	3	4	5	6	7	8
Спилок КМС	основа	<u>1,0</u> <u>1,38</u> 1,35	1,0	<u>1,0</u> <u>1,23</u> 1,29	1,0	1,20	1,21
<i>1 месяц опытных носок / 0 химчисток</i>							
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	основа	<u>0,94</u> <u>1,19</u> 1,37	<u>0,87</u> <u>0,94</u> 0,94	0,96 <u>1,26</u> 1,45	0,85	1,13	1,25
	уток	<u>0,94</u> <u>1,22</u> 1,31	<u>0,87</u> <u>0,94</u> 0,96				
«Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425	основа	<u>0,91</u> <u>1,29</u> 1,41	<u>0,86</u> <u>0,93</u> 0,93	0,89 <u>1,23</u> 1,45	0,88	1,15	1,26
	уток	<u>0,92</u> <u>1,17</u> 1,33	<u>0,87</u> <u>0,94</u> 0,95				
«Полульняная парусина», арт.11292	основа	<u>0,93</u> <u>1,55</u> 1,91	<u>0,88</u> <u>0,93</u> 0,93	0,95 <u>1,26</u> 1,42	0,92	1,24	1,42
	уток	<u>0,91</u> <u>1,51</u> 1,91	<u>0,88</u> <u>0,93</u> 0,95				
«Полульняная парусина», арт.11293	основа	<u>0,91</u> <u>1,55</u> 2,07	<u>0,87</u> <u>0,92</u> 0,94	0,95 <u>1,36</u> 1,42	0,91	1,27	1,47
	уток	<u>0,90</u> <u>1,49</u> 1,95	<u>0,88</u> <u>0,91</u> 0,93				
Спилок КМС	-	<u>0,97</u> <u>1,09</u> 1,29	1,0	<u>0,91</u> <u>1,27</u> 1,27	0,96	1,13	1,17
<i>6 месяцев опытных носок / 1 химчистка</i>							
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	основа	<u>0,81</u> <u>1,11</u> 1,28	<u>0,83</u> <u>0,93</u> 0,93	0,85 <u>1,25</u> 1,40	0,83	1,09	1,20
	уток	<u>0,83</u> <u>1,11</u> 1,20	<u>0,85</u> <u>0,92</u> 0,94				
«Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425	основа	<u>0,82</u> <u>1,36</u> 1,64	<u>0,82</u> <u>0,91</u> 0,92	0,80 <u>1,23</u> 1,40	0,81	1,16	1,32
	уток	<u>0,79</u> <u>1,03</u>	<u>0,84</u> <u>0,92</u>				

Продолжение таблицы 6.13

1	2	3	4	5	6	7	8
		<u>1,17</u>	<u>0,93</u>				
«Полульняная парусина», арт.11292	основа	<u>0,82</u>	<u>0,83</u>	0,85 <u>1,23</u>	0,83	1,16	1,32
		<u>1,36</u>	<u>0,91</u>				
		1,64	0,92				
уток	<u>0,82</u>	<u>0,83</u>	1,40	0,83	1,14	1,30	
	<u>1,29</u>	<u>0,90</u>					
	1,59	0,92					
«Полульняная парусина», арт.11293	основа	<u>0,84</u>	<u>0,82</u>	0,91 <u>1,31</u>	0,86	1,37	1,57
		<u>1,32</u>	<u>0,89</u>				
		1,85	0,91				
уток	<u>0,81</u>	<u>0,82</u>	1,37	0,84	1,15	1,34	
	<u>1,25</u>	<u>0,89</u>					
	1,76	0,90					
Спилок КМС	-	<u>0,87</u>	1,0	<u>0,83</u>	0,90	1,05	1,14
	<u>1,02</u>	<u>1,13</u>					
	1,21	1,21					
<i>12 месяцев опытных носок / 2 химчистка</i>							
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	основа	<u>0,67</u>	<u>0,80</u>	0,74 <u>1,19</u>	0,73	1,02	1,13
		<u>1,00</u>	<u>0,89</u>				
		1,13	0,91				
уток	<u>0,70</u>	<u>0,80</u>	1,35	0,74	1,02	1,11	
	<u>0,97</u>	<u>0,91</u>					
	1,07	0,93					
«Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425	основа	<u>0,68</u>	<u>0,78</u>	0,74 <u>1,13</u>	0,73	1,04	1,15
		<u>1,11</u>	<u>0,88</u>				
		1,21	0,90				
уток	<u>0,68</u>	<u>0,80</u>	0,74 <u>1,13</u>	0,74	0,98	1,10	
	<u>0,92</u>	<u>0,90</u>					
	1,04	0,91					
«Полульняная парусина», арт.11292	основа	<u>0,67</u>	<u>0,78</u>	0,76 <u>1,18</u>	0,73	1,09	1,25
		<u>1,21</u>	<u>0,88</u>				
		1,51	0,89				
уток	<u>0,64</u>	<u>0,78</u>	1,37	0,72	1,13	1,06	
	<u>1,13</u>	<u>0,87</u>					
	1,43	0,91					
«Полульняная парусина», арт.11293	основа	<u>0,71</u>	<u>0,76</u>	0,81 <u>1,28</u>	0,76	1,09	1,17
		<u>1,14</u>	<u>0,86</u>				
		1,59	0,88				
уток	<u>0,69</u>	<u>0,76</u>	1,36	0,75	1,04	1,11	
	<u>1,00</u>	<u>0,86</u>					
	1,09	0,88					

Продолжение таблицы 6.13

1	2	3	4	5	6	7	8
Спилок КМС	-	<u>0,78</u> <u>0,94</u> 1,10	1,0	<u>0,76</u> <u>1,10</u> 1,17	0,84	1,01	1,09
<i>18 месяцев опытных носок / 3 химчистка</i>							
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	основа	<u>0,59</u> <u>1,00</u> 1,01	<u>0,75</u> <u>0,86</u> 0,87	<u>0,64</u> <u>1,14</u> 1,26	0,66	1,00	1,04
	уток	<u>0,56</u> <u>0,86</u> 0,92	<u>0,76</u> <u>0,88</u> 0,89		0,65	0,96	1,02
«Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425	основа	<u>0,57</u> <u>1,02</u> 1,11	<u>0,74</u> <u>0,85</u> 0,86	<u>0,64</u> <u>1,06</u> 1,27	0,65	0,97	1,08
	уток	<u>0,54</u> <u>0,83</u> 0,92	<u>0,74</u> <u>0,83</u> 0,85	<u>0,64</u> <u>1,06</u> 1,27	0,64	0,90	1,01
«Полульняная парусина», арт.11292	основа	<u>0,51</u> <u>1,09</u> 1,13	<u>0,74</u> <u>0,85</u> 0,86	<u>0,67</u> <u>1,08</u> 1,30	0,64	1,00	1,09
	уток	<u>0,49</u> <u>1,02</u> 1,32	<u>0,74</u> <u>0,83</u> 0,85		0,63	0,97	1,15
«Полульняная парусина», арт.11293	основа	<u>0,58</u> <u>1,00</u> 1,30	<u>0,72</u> <u>0,82</u> 0,84	<u>0,70</u> <u>1,23</u> 1,28	0,66	1,01	1,14
	уток	<u>0,56</u> <u>0,93</u> 1,19	<u>0,75</u> <u>0,83</u> 0,85		0,67	0,99	1,10
Спилок КМС	-	<u>0,61</u> <u>0,82</u> 0,98	1,0	<u>0,66</u> <u>1,02</u> 1,07	0,75	0,94	1,01
<i>24 месяца опытных носок / 4 химчистка</i>							
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425	основа	<u>0,50</u> <u>0,82</u> 0,92	<u>0,71</u> <u>0,83</u> 0,85	<u>0,63</u> <u>1,07</u> 1,09	0,61	0,90	0,95
	уток	<u>0,47</u> <u>0,76</u> 0,84	<u>0,73</u> <u>0,85</u> 0,85		0,61	0,89	0,92
«Сукно шинельное», черное	основа	<u>0,47</u> <u>0,90</u> 1,03	<u>0,69</u> <u>0,81</u> 0,83	<u>0,59</u> <u>1,03</u> 1,21	0,58	0,91	1,02

Окончание таблицы 6.13

1	2	3	4	5	6	7	8	
2С-4ВО», арт.6425	уток	<u>0,44</u>	<u>0,71</u>	<u>0,59</u>	0,58	0,86	0,96	
		<u>0,74</u>	<u>0,82</u>	<u>1,03</u>				
		0,85	0,84	1,21				
«Полульняная парусина», арт.11292	основа	<u>0,43</u>	<u>0,70</u>	<u>0,64</u>	0,59	0,92	1,12	
		<u>0,96</u>	<u>0,81</u>					<u>1,00</u>
		1,31	0,82					
	уток	<u>0,41</u>	<u>0,69</u>	1,25	0,58	0,89	1,10	
		<u>0,87</u>	<u>0,80</u>					
		1,24	0,82					
«Полульняная парусина», арт.11293	основа	<u>0,50</u>	<u>0,67</u>	<u>0,56</u>	0,57	0,75	1,01	
		<u>0,83</u>	<u>0,79</u>	<u>0,63</u>				
		1,01	0,81	1,21				
	уток	<u>0,45</u>	<u>0,67</u>	<u>0,56</u>	0,56	0,71	0,97	
		<u>0,72</u>	<u>0,79</u>	<u>0,63</u>				
		0,89	0,81	1,21				
Спиллок КМС	-	<u>0,50</u>	1,0	<u>0,64</u>	0,71	0,90	0,96	
		<u>0,73</u>		<u>0,97</u>				
		0,87		1,01				

\* контрольный образец, \*\*наноструктурированный образец, \*\*\*наномодифицированный образец

Провели сравнительную оценку уровня качества ТМС по средним арифметическим значениям и проранжировали итоговые показатели  $\Delta Ук$  в следующем порядке (рис. 6.36): на первом месте ТМС «Полульняная парусина», арт.11292»; на втором месте ««Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425; на третьем месте ««Сукно шинельное», черное 2С-4ВО», арт.6425 и на четвертом месте «Сукно шинельное», серое 2С-4ОП», арт.6425, которое не выдержало испытание после 18 месяцев.

На рисунках 6.35,6.36 показаны итоговые гистограммы общей оценки наноструктурированных ТМС за период износа 18-24 месяца, а на рисунке 6.37 итоговые гистограммы спилка КМС. Как показали исследования, опытную носку в течении 18 месяцев выдержали все наномодифицированные ТМС, а наноструктурированные ТМС «Полульняная парусина», арт.11292 и «Полульняная парусина», арт.11293 выдержали 24 месяцев опытной носки.

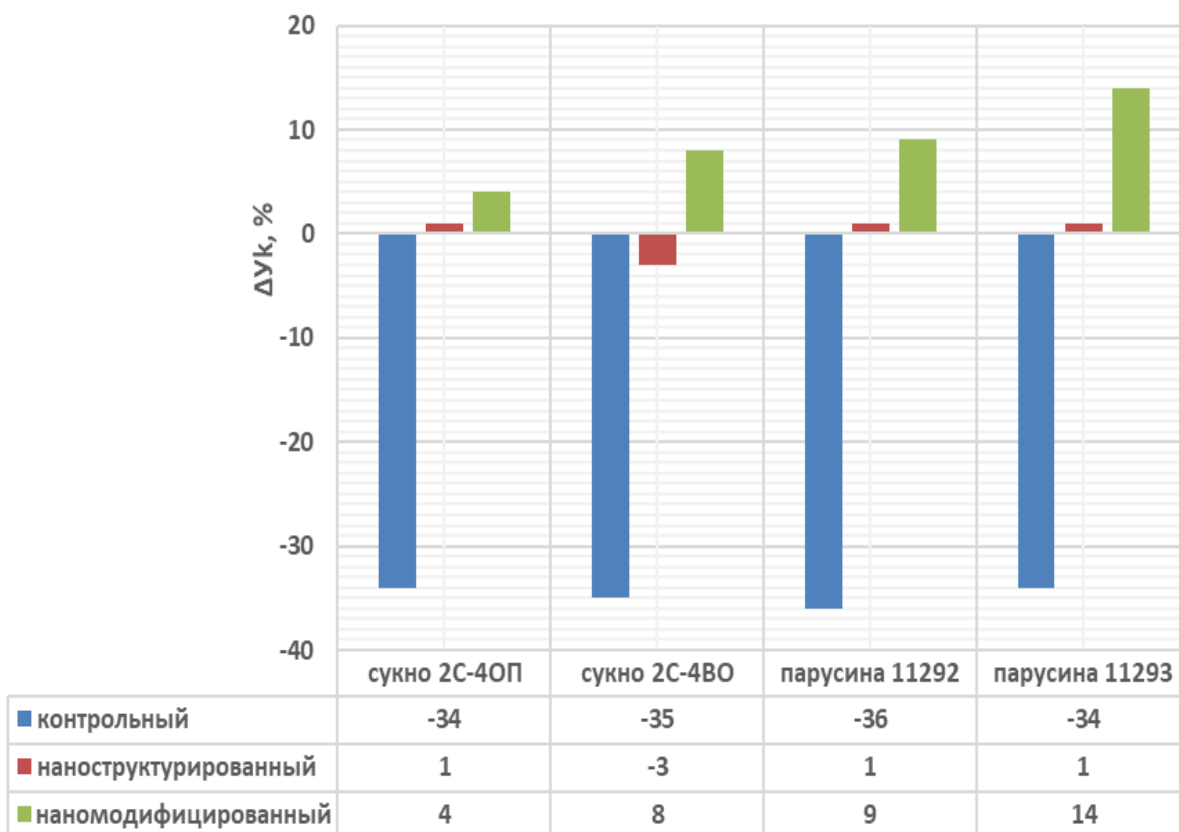


Рис. 6.35 – Гистограмма ранжирования итогового уровня качества ТМС после 18 месяцев опытной носки

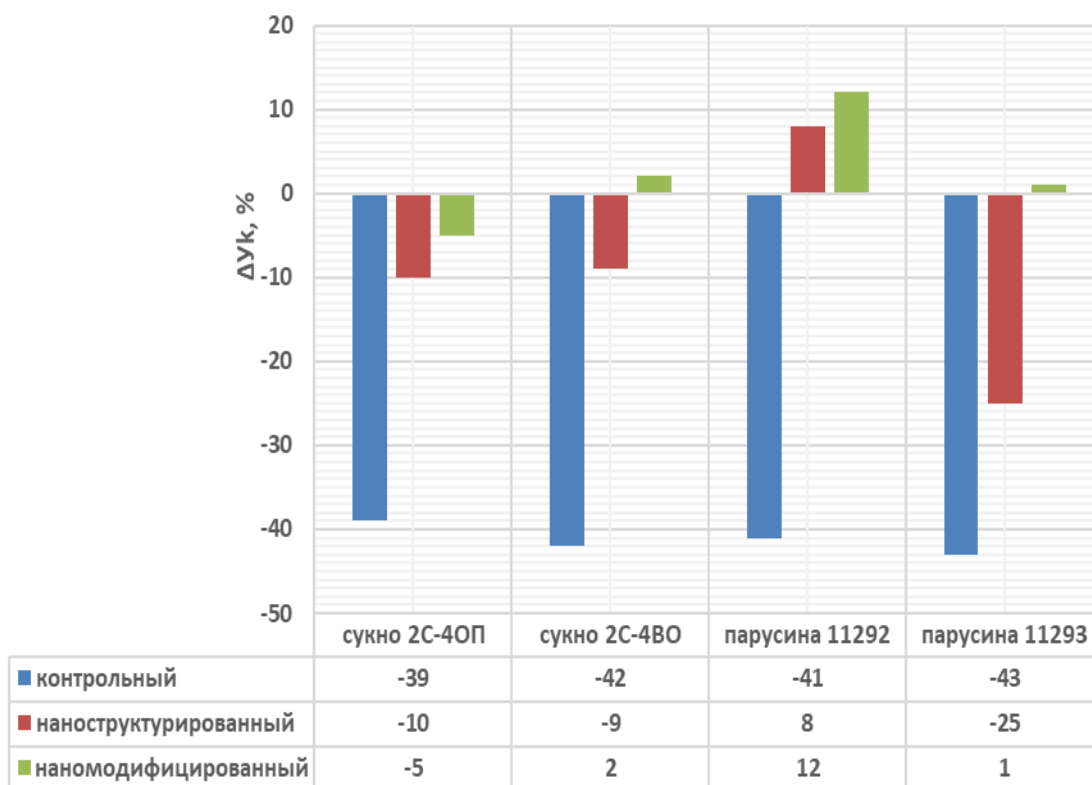


Рис. 6.36 – Гистограмма ранжирования итогового уровня качества ТМС после 24 месяцев опытной носки

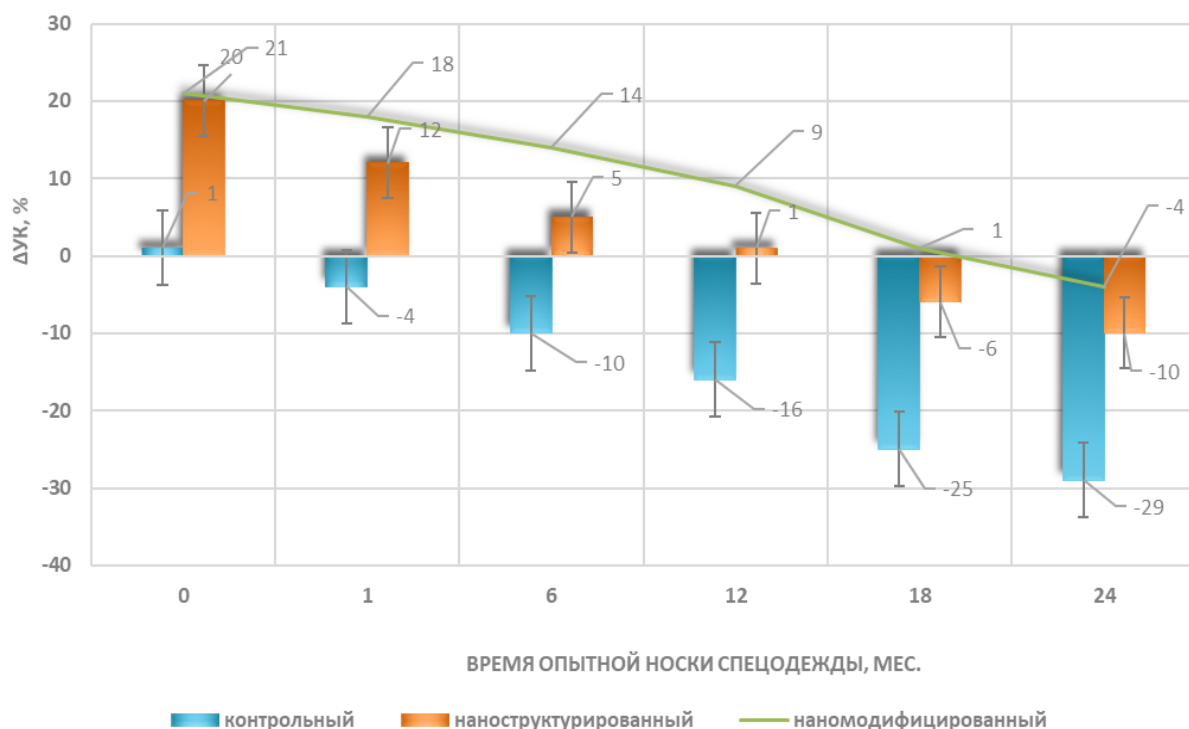


Рис. 6.37 – Гистограмма ранжирования итогового уровня спилка КМС по показателям качества спецодежды после эксплуатации (0 до 24 месяцев)

Как видно из гистограммы итоговых уровней (рис. 6.37), уровень качества выше  $\Delta U_k \geq 1,0$  после 12 месяцев опытных носок спецодежды из спилка наноструктурированных образцов и после 18 месяцев для наномодифицированных образцов КМС. В то же время уровень качества немного ниже 1,0 через 24 месяца опытной носки для наноструктурированного образца. Для контрольного образца спилка уровень качества снизился на 20 % с первого месяца пробной носки спецодежды, а затем монотонно снижался в среднем до 29 % через 24 месяца использования спецодежды.

На основании полученных данных видно, что относительный комплексный показатель оценки уровня качества образцов МТКМС уменьшается с увеличением количества химчисток и с увеличением длительности экспериментальной носки. Эта закономерность характерна для всех объектов исследования, рассматриваемых в данной работе. Однако после 18 месяцев экспериментальной носки и трех химчисток

наноструктурированные и наномодифицированные образцы МТКМС имеют  $\Delta U_k \geq 1$ , тогда как в контрольных образцах спецодежды  $\Delta U_k \leq 1$ , что свидетельствует о низком уровне качества МТКМС, которые не могут удовлетворить потребителей и организации. Результаты исследования свидетельствуют о том, что уровень качества МТКМС низкий и не удовлетворяет потребителей и организации. При этом даже после 24 месяцев носки и четырех циклов химической чистки наномодифицированные образцы сохранили  $\Delta U_k \geq 1$ , а наноструктурированные МТКМС имели  $\Delta U_k \leq 1$  (от 0,99 до 0,75), то есть уровень качества снизился от 1% до 25% в зависимости от видов материалов и содержания волокон. Максимальный показатель, очевидно, обусловлен применением в технологическом процессе наномодифицирования КРНС, который способствовал дополнительному закреплению растворов после наноструктурирования МТКМС в плазмообразующем газе - воздух (раздел 3.1). С целью дальнейшего улучшения комплексного показателя уровня качества образцов МТКМС можно предложить применять в техпроцессе наноструктурирования МТКМС плазмообразующий газ-аргон. Это значительно повышает гидрофильность поверхности МТКМС для пропитки и одновременно улучшает их устойчивость к действию агрессивных сред. Это обеспечивает высокое качество продукции, конкурентное преимущество на рынке, удовлетворение потребностей клиентов и выгоду для организации. Поскольку качество продукции - важный показатель для бизнеса, оно оказывает значительное влияние на экономику и финансы.

## **6.6 Научно-технологические основы управления показателями качества натуральных материалов текстильной и легкой промышленности, наноструктурированных неравновесной низкотемпературной плазмой и наномодифицированных КРНС**

Разработаны научно-технологические основы для управления показателями качества натуральных материалов текстильной и легкой



промышленности, за счет комбинированной технологии наноструктурирования потоком ННТП пониженного давления и наномодифицирования КРНС, путем воздействия комплексной пропитки (МВО+ООП+КРНС) на капиллярно-пористую структуру материалов.

Физическая модель позволила сформулировать научные положения об основном механизме плазменного наноструктурирования натуральных материалов текстильной и легкой промышленности. Физическая модель заключается в том, что образец МТКМС, помещенный в высокочастотную плазму, приобретает отрицательный заряд из-за большой подвижности электронов по сравнению с ионами. При этом ионы плазмы ускоряются в электрическом поле СПЗ до энергии 100 эВ и бомбардируют поверхность образцов.

МТКМС обладают развитой пористой и капиллярно-пористой структуры. Поэтому, в отличие от обработки материалов сплошной структуры, ионы плазмы проникают на глубину 0,03-0,045 нм. В процессе ионной бомбардировки поверхности МТКМС в потоке ННТП пониженного давления и проникновения ионов плазмообразующего газа на внутреннюю поверхность пор, происходит рекомбинации заряженных частиц. При столкновении с поверхностью материала ионы передают свою кинетическую энергию и энергию рекомбинации макромолекулам ТМС и КМС.

Колебания потенциалов СПЗ с противоположной стороны образцов природных материалов в сочетании с колебаниями объемного заряда ответственны за генерацию высокочастотного электрического поля напряженностью  $-10^5-10^6$  В/м в обрабатываемом объеме. Натуральные волокна, являющиеся основными компонентами целлюлозы и кератина шерсти, поляризуются в этом электрическом поле. Благодаря низкой энергии ионизации полимера и малой работе выхода электронов, во внутреннем объеме МТКМС возникает электрический разряд между волокнами шерсти, целлюлозы и спилка КМС, а также в макро-, микро- и нанопорах этих материалов.

Заряженные частицы, появляющиеся во внутренних промежутках натуральных материалов, рекомбинируют с выделением энергии рекомбинации до 10 Эв, в зависимости от вида иона. Выделение энергии рекомбинации на внешней и внутренней поверхностях волокон, приводят к разрыву связей, образованных слабыми боковыми водородными связями и силами Ван-дер-Ваальса, изменению конформации полимерных цепей и надмолекулярных структур коллагена и целлюлозы. Результатом является перераспределение размеров пор материалов.

Максимальный эффект ионного воздействия наступает на значительной глубине, после чего интенсивность ионного воздействия снижается. Совместное влияние кинетической и потенциальной энергии ионов плазмообразующего газа приводит к возможности управления микроструктурой МТКМС, повышению физико-механических и защитных свойств тканей и спилка кожевенного материала за счет комбинированной технологии наноструктурирования потоком ННТП пониженного давления и наномодифицирования КРНС.

Математическая модель позволила провести количественные оценки глубины проникновения заряженных частиц плазмы внутрь МТКМС. Расчеты показывают, что максимальная глубина проникновения атомов плазмообразующего газа в поверхностные слои гидрофобных и бактерицидных пленок, состоящих из комплексных пропиток МВО и КРНС составляет до 18 мкм, а около 95% атомов плазмообразующего газа задерживаются в слое толщиной 10 мкм при определенных технологических условиях обработки потоком ННТП пониженного давления.

Научно-технологические основы получения МТКМС на основе натуральных волокон и спилка КМС, наноструктурированных потоком ННТП и наномодифицированных КРНС, представляют собой совокупность положений, позволяющих прогнозировать повышения показателей надежности, работоспособности и защитных свойств, в результате совершенствования технологии МТКМС, контроля оптимальных параметров

плазменного воздействия, повышения качественных показателей ТМС и КМС, а также новых технических решений, которые одновременно повышают как гидрофобность, так и огнестойкость материалов рабочей одежды, а также гигроскопичность и бактерицидные свойства благодаря воздействию комплексной пропитки (МВО+ООП+КРНС), которые дают возможность достигать повышенного уровня качества образцов.

Основными положениями, составляющими научно-технологические основы получения МТКМС, наноструктурированных потоком ННТП пониженного давления и наномодифицированных КРНС, заключаются в следующем:

- плазменная обработка тканей и спилка КМС производит физико-химическую модификацию поверхности материалов, в результате которой перераспределяются макро- микро- и нанопоры коллагена и целлюлозы, увеличиваются конформационные изменения, что позволяет повысить показатели надежности образцов спецодежды в результате увеличения разрывной нагрузки ТМС из полульняной парусины и сукна шинельного, относительного разрывного удлинения и стойкости к истиранию, по сравнению с контрольными образцами,

- в результате плазменной обработки происходит объемная обработка пористых материалов, увеличение гидрофобных и защитных свойств МТКМС за счет комплексной пропитки (МВО+ООП+КРНС) наноструктурированных ТМС и КМС, что способствует увеличению водоупорности парусины и сукна, стойкости к кислоте и щелочи, краевого угла смачивания в спилке, относительно контрольных образцов;

- изменение волокнисто-пористой структуры приводит к повышению устойчивости окраски к сухому и мокрому трению спецодежды, огнестойкости, а также позволяет защитить работников от химических веществ, тепловых потоков и горячих брызг при сварке, резке и механической очистке металлических поверхностей;

- плазменная обработка натуральных волокон приводит к повышению гигроскопичности МТКМС, а также влагоотдачи КМС за счет увеличения общего объема пор, их удельной поверхности и более эффективной сорбции пропитывающего агента по глубине материала, что в конечном итоге обеспечивает улучшение эксплуатационных и гигиенических характеристик образцов спецодежды;

- за счет выбора состава плазмообразующего газа и режимов наноструктурирования МТКМС происходит одновременно повышение как гидрофобности, так и огнестойкости материалов спецодежды, а также их гигроскопичности и бактерицидности, благодаря воздействию комплексной пропитки (МВО+ООП+КРНС);

- совершенствование технологии разработки МТКМС, контроля оптимальных параметров плазменного воздействия, приводит к увеличению срока службы специальной одежды за счет совокупного повышения показателей надежности, работоспособности и защитных свойств.

## **6.7 Технико-экономическая оценка наноструктурированных и наномодифицированных материалов легкой промышленности для спецодежды**

Успешное развитие любого проекта определяется способностью создавать научно-технические результаты и поддерживать их конкурентные преимущества. Для достижения этих преимуществ, расширения и стабилизации в долгосрочной перспективе конкурентного применения материалов легкой промышленности в производстве защитной одежды для сварщиков, химиков и металлургов необходимо в части технико-экономической оценки (ТЭО) рассмотреть как затратный, рыночный метод и метод доходов или прибыли [94], которые зависят от многих факторов:

- отраслевой специфики применяемых наноструктурированных и наномодифицированных материалов;

- потребительских характеристик и особенностей новых разрабатываемых текстильных и кожевенных материалов;
- организации технологических процессов и применяемого оборудования;
- степени конкуренции новых материалов на рынках сбыта.

*Стоимостной (затратный) метод.* По мере создания новых наноструктурированных и наномодифицированных ТМС и КМС их стоимость можно оценить по суммарным затратам (З), которые необходимы для их производства, с учетом развития новых технологий на основе потока ННТП с пониженным давлением и применения КРНС по следующей формуле:

$$З = \text{ПИ} + \text{КИ}, \quad (6.3)$$

где ПИ - прямые издержки или сметная стоимость  $C_{\text{смет}}$ ; (6.4)

КИ - корректирующие издержки на величину индекса цен на дату оценки.

$$\text{ПИ} = C_{\text{смет}} = C_{\text{об}} + \text{П}, \quad (6.2)$$

где  $C_{\text{смет}}$  - стоимость экспериментальных образцов наноструктурированного и наномодифицированного ТМС и КМС (зарплата рабочих, стоимость расходных материалов, накладные расходы, сметная прибыль);

$C_{\text{об}}$  - стоимость оборудования для получения наноструктурированных и наномодифицированных ТМС и КМС;

П – прочие затраты, при этом амортизации принимается равной нулю.

Расчеты с помощью программы «Альт-Инвест» показали, что стоимость экспериментальных образцов ННТП обработки увеличилась на 5-10 % по сравнению с контрольными (необработанными образцами).

В таблице 6.14 представлена динамика, определяющая затраты на ТМС и КМС в производстве наноструктурированных и наномодифицированных тканей для спецодежды в период 2025-2028 гг. Кроме того, макроэкономические показатели учитывают влияние инфляции на себестоимость текстильных материалов и спилка кожевенного материала.

Сумма затрат на период 2025-2028 гг. составляет 175207 тыс. рублей, куда входит стоимость затрат на сырье, заработную плату работников, прочие переменные затраты и производственные затраты, а также на амортизацию оборудования (табл.6.14).

Таблица 6.14 – Динамика себестоимости ТМС и КМС в период производства 2025-2028 гг.

Наименование расходов	Ед. изм.	2025		2026		2027		2028		Итого
		ТМС	КМС	ТМС	КМС	ТМС	КМС	ТМС	КМС	
<b>Себестоимость, в том числе</b>	тыс. руб.	<b>23663</b>	<b>15811</b>	<b>25339</b>	<b>16837</b>	<b>26796</b>	<b>18623</b>	<b>27837</b>	<b>20301</b>	<b>175207</b>
Сырье и материалы	тыс. руб.	4235	2173	4456	2347	4686	2657	4912	2710	28176
Прочие переменные расходы	тыс. руб.	5864	3675	6214	3896	6688	4963	6965	5212	43477
Оплата производственного персонала	тыс. руб.	8520	6450	9430	7010	9888	7234	10210	8456	67198
Прочие производственные расходы	тыс. руб.	1140	546	1196	586	1278	624	1398	667	7435
Амортизация	тыс. руб.	3904	2967	4043	2998	4256	3145	4352	3256	28921

Следующей по значимости статьей расходов для предприятий являются затраты на основную заработную плату производственных рабочих, технических и квалифицированных рабочих, непосредственно участвующих в производстве ТМС и КМС. В предложенной финансовой модели основная заработная плата производственных рабочих включает налог на доходы физических лиц и социальный налог. Для анализа средней заработной платы специалистов конкретных профессий, работающих на производственных

участках, службах снабжения, административно-управленческом персонале и других производственных отделах и участках, необходимо учитывать отраслевые и региональные особенности, чтобы заработная плата работников была обоснованной и не ниже, чем на рынке труда.

На производстве ТМС работают 19 человек, в том числе 11 основных, 4 вспомогательных, 2 административных и 2 коммерческих сотрудника. В то же время на производство КМС приходится 8 человек: 4 основных, 2 вспомогательных, 1 административный и 1 персонал службы снабжения.

В таблице 6.15 представлены текущие затраты на разработку ТМС и КМС на период 2025-2028 годов, включая прямые производственные затраты в размере 159 009 тыс. рублей, общепроизводственные затраты в размере 43 821 тыс. рублей, административные и коммерческие затраты.

Таблица 6.15 – Затраты на разработку ТМС и КМС в период 2025-2028гг.

Наименование расходов	2025		2026		2027		2028		Итого
	ТМС	КМС	ТМС	КМС	ТМС	КМС	ТМС	КМС	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Прямые производственные расходы (млн. руб.), в т.ч.</b>									
Сырье и материалы	4,235	2,173	4,456	2,347	4,686	2,657	4,912	2,710	<b>28,176</b>
Зарплата основного персонала (ЗОП)	8,520	6,450	9,430	7,010	9,888	7,234	10,210	8,456	<b>67,198</b>
Страховые взносы на ЗОП	2,556	1,935	2,829	2,103	2,966	2,170	3,063	2,536	<b>20,158</b>
Прочие переменные расходы	5,864	3,675	6,214	3,896	6,688	4,963	6,965	5,212	<b>43,477</b>
<b>Итого</b>	<b>21,175</b>	<b>14,233</b>	<b>22,929</b>	<b>15,356</b>	<b>24,228</b>	<b>17,024</b>	<b>25,150</b>	<b>18,914</b>	<b>159,00</b>

Продолжение таблицы 6.15

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Общие производственные расходы (млн. руб.), в т.ч.</b>									
Зарплата вспомогательного персонала (ЗВП)	0,800	0,800	0,850	0,850	0,900	0,900	0,950	0,950	<b>7,000</b>
Страховые взносы на ЗВП	0,240	0,240	0,255	0,255	0,270	0,270	0,285	0,285	<b>2,100</b>
Амортизация оборудования	3,904	2,967	4,043	2,998	4,256	3,145	4,352	3,256	<b>28,92</b>
Ремонт и обслуживание оборудования	0,600	0,500	0,700	0,600	0,700	0,600	0,700	0,600	<b>5,000</b>
Прочие расходы	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	<b>0,800</b>
<b>Итого</b>	<b>5,644</b>	<b>4,607</b>	<b>5,948</b>	<b>4,803</b>	<b>6,226</b>	<b>5,015</b>	<b>6,387</b>	<b>5,191</b>	<b>43,821</b>
<b>Административные расходы (млн. руб.), в т.ч.</b>									
Зарплата администрации (ЗАП)	0,900	0,900	1,000	1,000	1,100	1,100	1,200	1,200	<b>8,400</b>
Страховые взносы на ЗАП	0,270	0,270	0,300	0,300	0,330	0,330	0,360	0,360	<b>2,520</b>
Коммунальные услуги	0,300	0,200	0,300	0,200	0,300	0,200	0,300	0,200	<b>2,000</b>
Расходы на банковское обслуживание	0,040	0,040	0,040	0,040	0,040	0,040	0,040	0,040	<b>0,320</b>
Связь, канцелярские расходы	0,040	0,040	0,040	0,040	0,040	0,040	0,040	0,040	<b>0,320</b>
<b>Коммерческие расходы (млн. руб.), в т.ч.</b>									
ГСМ	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	<b>0,800</b>
Расходы по ЦКП	0,300	0,300	0,300	0,300	0,300	0,300	0,300	0,300	<b>2,400</b>



Окончание таблицы 6.15

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Зарплата торгового персонала (ЗТП)	0,400	0,400	0,450	0,450	0,500	0,500	0,550	0,550	<b>3,800</b>
Страховые взносы на ЗТП	0,120	0,120	0,120	0,120	0,120	0,120	0,120	0,120	<b>0,960</b>
Расходы на рекламу	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	<b>0,240</b>
Итого	0,550	0,550	0,600	0,600	0,650	0,650	0,700	0,700	<b>5,000</b>
<b>Всего оплата текущих расходов</b>	29,869	21,790	32,157	23,339	33,964	25,449	35,277	27,745	<b>229,590</b>

*Сравнительный метод* основан на анализе традиционных рыночных цен и применяется для оценки большинства новых материалов в условиях рыночной экономики. Он основан на легкодоступной для оценщика рыночной информации и позволяет принять простое и логически обоснованное решение о цене экспериментальных образцов наноструктурированных и наномодифицированных ТМС и КМС как объектов потребления.

Сравнительный метод является классическим методом и основан на непосредственном использовании доступной ценовой информации по аналогичным исследованиям, проведенным в прошлом в схожих условиях на материалах, аналогичных оцениваемым. Идея сравнительного метода заключается в сборе статистики цен на рынке материалов, ее систематизации и предоставлении выборки аналогичных продуктов. Основная сложность применения сравнительного метода заключается в недостаточности экспериментальных образцов для оценки: на рынке фактически нет полностью идентичных новых материалов для спецодежды, характеризующихся материальной базой, плюс уникальностью, нелимитированностью и

отсутствием свободной продажи. Сравнительный подход к анализу цен на традиционные и новые материалы представлен в таблице 6.16.

Таблица 6.16 – Стоимость ТМС и КМС 2024-2027 гг.

№ /№	Перечень исследуемых материалов	Виды волокон, %	Стоимость 1 пог.метр, руб.		
			предприят ия	нанострукту- рированных	наномодиф ицированны х
ООО «Сурский комбинат технических сукон»					
1	«Сукно шинельное» серое 2С-4ОП, арт.6425	Шерсть-87% , п/э 13%	907,00	998,00	1088,00
2	«Сукно шинельное» 2С-4ВО, арт.6425	шерсть 87% , п/э 13%	1099,00	1130,00	1160,00
Средняя цена, руб.			1004,00	1064,00	1124,00
ООО «Владимирский текстиль»					
3	«Полульняная парусина», арт.11293	лен 59%, хлопок 41%	334,00	368,00	400,00
4	«Полульняная парусина», арт.11292	лен 50%, хлопок 50%	279,00	308,00	336,00
Средняя цена, руб.			307,00	338,00	368,00
ООО «Тамир»					
5	«Спилок», средний размер 70 дм <sup>2</sup>	КРС 100%	Стоимость дм <sup>2</sup> , руб		
			22,00	24,00	28,00

Использование сравнительного подхода показало, что среднерыночная цена текстильных и кожевенных материалов для спецодежды в экономическом секторе РФ в среднем на 10-20% ниже, чем цены экспериментальных образцов ТМС и КМС.

Доходный подход основан на принципе замещения и ожидания, который реализуется на основе объемов производства. В результате данный подход

применим к оценке большинства действующих предприятий, в то же время максимально учитывая специфику оцениваемого проекта с точки зрения его способности приносить доход в будущем. Именно по этой причине доходный подход широко используется и применяется для оценки выпуска какой-либо продукции или производственной услуги, оказываемой предприятием (табл. 6.17).

Таблица 6.17 – Ожидаемые объемы производства ТМС (в метрах) 2025-2028 гг.

Наименование ТМС	Объемы производства наноструктурированных ТМС и КМС				
	2025г.	2026г.	2027г.	2028г.	Итого
«Сукно шинельное» серое 2С-4ОП и черное 2С-4ВО, пог.метр	10130	14040	15120	16200	55490
«Полульняная парусина», арт.11292 и арт.11293, пог.метр	12540	17680	18900	19500	68620
«Спилок», м <sup>2</sup>	7560	7780	7960	8020	31320
Объемы производства наномодифицированных ТМС и КМС (в пог.метрах)					
«Сукно шинельное» серое 2С-4ОП и черное 2С-4ВО, пог.метр	9760	12600	14780	15100	52240
«Полульняная парусина», арт.11292 и арт.11293, пог.метр	10230	13560	15790	17850	57430
«Спилок», м <sup>2</sup>	4300	5540	6800	7190	23830

Как видно из таблицы 6.17, при оценке срока окупаемости проекта используются следующие показатели: ожидаемый объем производства наноструктурированных и наномодифицированных ТМС в 2025-2028 годах составит 233780 метров, а КМС - 55150 м<sup>2</sup>.

Динамика стоимости наноструктурированных и наномодифицированных ТМС и КМС с учетом инфляции приведена в таблице 6.18.

Установлено, что стоимость новых ТМС и КМС в 2025 и 2028 гг. будут варьироваться от 1,0 тыс.рублей до 4,5 тыс. рублей за единицу спецодежды.

Таблица 6.18 – Динамика стоимости наноструктурированных и наномодифицированных ТМС и КМС

Наименование ТМС	Объемы реализации наноструктурированных ТМС и КМС за ед. изд. (тыс. руб.)			
	2025г.	2026г.	2027г.	2028г.
«Сукно шинельное», серое 2С-4ОП» и черное 2С-4ВО, арт.6425, пог.метр	3190	3509	3860	4245
«Полульняная парусина», арт.11292 и арт.11293, пог.метр	1020	1122	1234	1357
«Спилок», м <sup>2</sup>	1680	1848	2032	2235
Объемы реализации наномодифицированных ТМС и КМС за ед. изд. (тыс. руб.)				
«Сукно шинельное» серое 2С-4ОП и черное 2С-4ВО, арт.6425, пог.метр	3372	3709	4079	4486
«Полульняная парусина», арт.11292 и арт.11293, пог.метр	1004	1112	1132	1364
«Спилок», м <sup>2</sup>	1890	2036	2275	2485

Аккумулятивный денежный поток (недисконтированные) рассчитываются как сумма денежных потоков от продаж наноструктурированных и наномодифицированных ТМС и КМС в период между циклом разработки и 2025-2028 годами, также с учетом продаж спецодежды, которые представлены в таблице 6.19.

Таблица 6.19 – Выручка от продаж спецодежды из ТМС и КМС

Наименование МТКМС	Ед. изм.	2025г.				2026г.				2027г.				2028г.				Итого
		1-3 мес.	3-6 мес.	7-8 мес.	9-12 мес.	1-3 мес.	3-6 мес.	7-8 мес.	9-12 мес.	1-3 мес.	3-6 мес.	7-8 мес.	9-12 мес.	1-3 мес.	3-6 мес.	7-8 мес.	9-12 мес.	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
<b>наноструктурированные</b>																		
ТМС «Сукно шинельное», серое 2С-4ОП» и черное 2С-4ВО, арт.6425	млн.руб.	5,384	5,385	5,384	5,385	8,211	8,211	8,211	8,212	9,727	9,727	9,727	9,728	11,461	11,462	11,461	11,462	<b>139,138</b>
ТМС «Полульняная парусина», арт.11292 и арт.11293	млн.руб.	2,132	2,132	2,132	2,132	3,306	3,306	3,306	3,306	3,887	3,887	3,887	3,888	4,410	4,410	4,410	4,411	<b>54,942</b>
КМС «Спилок»	млн.руб.	3 173	3 173	3 173	3 176	4 884	4 884	4 884	4 887	5 760	5 760	5 760	5 763	6 649	6 649	6 649	6 650	<b>81,874</b>
<b>наномодифицированные</b>																		
ТМС «Сукно шинельное», серое 2С-4ОП» и черное 2С-4ВО, арт.6425	млн.руб.	5,486	5,486	5,486	5,487	7,789	7,789	7,789	7,789	10,048	10,048	10,048	10,051	11,289	11,289	11,289	11,289	<b>138,452</b>

Продолжение таблицы 6.19

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
ТМС «Полульняная парусина», арт.11292 и арт.11293	млн.руб.	1,882	1,882	1,882	1,884	2,743	2,743	2,743	2,746	3,513	3,514	3,513	3,514	4,367	4,368	4,367	4,368	<b>50,029</b>
КМС «Спиллок»	млн.руб.	3,265	3,266	3,265	3,266	4,700	4,700	4,700	4,700	6,040	6,040	6,040	6,043	7,161	7,161	7,161	7,161	<b>84,669</b>
Патенты	млн.руб.	0	0,250	0	0	0,250	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	<b>0,500</b>
Консалтинговые услуги	млн.руб.	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	<b>0,480</b>
<b>Всего</b>	<b>млн.руб.</b>	<b>21 354</b>	<b>21 604</b>	<b>21 354</b>	<b>21 356</b>	<b>31 914</b>	<b>31 664</b>	<b>31 664</b>	<b>31 639</b>	<b>39 008</b>	<b>39 008</b>	<b>39 008</b>	<b>39 009</b>	<b>45 338</b>	<b>45 339</b>	<b>45 338</b>	<b>45 339</b>	<b>550, 084</b>

Согласно проведенному анализу, ожидаемая выручка от реализации спецодежды в 2025-2028 годах из наноструктурированных МТКМС равна 827947 тыс. рублей, где ТМС «Сукно шинельное» на 139138 тыс. рублей; ТМС «Полульняная парусина» на 54942 тыс. рублей; из наномодифицированных ТМС «Сукно шинельное» на 138452 тыс. рублей; ТМС «Полульняная парусина» на 50029 тыс. рублей; из наноструктурированных КМС «Спиллок» на 81874 тыс. рублей; из наномодифицированных КМС «Спиллок» – 84669 тыс. рублей, а также от патентов 500 тыс. рублей и консалтинговых услуг 480 тыс. рублей.

Любое предприятие легкой промышленности в результате своего функционирования сталкивается с необходимостью инвестирования в свое развитие. Однако сегодня объем инвестиций недостаточен для существенного ускорения темпов экономического развития предприятия.

Рассчитаем общий объем необходимых инвестиций с учетом показателей рентабельности развития, поскольку они создает основу для стабильного развития предприятия в целом. Необходимы интенсивные капитальные вложения в экономически эффективные и экологически чистые производственные технологии, обеспечивающие выпуск нового поколения материалов, конкурентоспособных на внутреннем и мировом рынках.

От потенциальных продаж новых разработанных наноструктурированных и наномодифицированных ТМС и КМС, годовая ставка дисконтирования составит 5,636 млн. рублей (табл. 6.20). Важной целью реализации проекта является получение дохода, который выражается между проектом и рынком. В данном случае объем генерируемого дохода указывает на то, какой доход проект может принести на рынке.

Планируется в 2025-2028 годах потенциальный объем продаж ТМС и КМС и изделий из них довести до 550 084 тыс. рублей, а общий объем продаж по квартальным темпам роста от 21000 до 45000 тыс. рублей, при этом прибыль в размере от 4 000 до 13 000 000 рублей. Срок окупаемости затрат на разработку проекта наноструктурированных и

наномодифицированных ТМС и КМС составит 2,5 года. ТЭО реализации изделий ТМС и КМС представлен в таблице 6.21.

Таблица 6.20 – Показатели необходимых инвестиций для разработки новых ТМС и КМС в период 2025-2028 гг.

Виды потребностей в инвестициях	Потребность в инвестициях, тыс.руб				
	2025г.	2026г.	2027г.	2028г.	Итого
Потребность в инвестициях	2980	768	894	994	5636
Инвестиции в нематериальные активы	980	0	0	0	980
Инвестиции в оборудование и прочие активы	2000	0	0	0	2000
Прирост чистого оборотного капитала	0	768	894	994	2656

Таблица 6.21 – ТЭО реализации изделий ТМС и КМС в 2025-2028 гг

Наименование показателей	2025	2026	2027	2028	Итого, тыс.руб.
Потребность в инвестициях, тыс. руб.	2980	368	894	994	<b>5 636</b>
Выручка, тыс. руб.	85480	126881	156033	181354	<b>550 084</b>
Себестоимость, тыс. руб.	59792,6	89361,28	109223,08	126947,8	<b>400858</b>
Чистая прибыль, тыс.руб.	22645,4	36529,72	45041,92	52618,2	<b>143 590</b>
Внутренняя норма рентабельности	14 % (номинальная с учетом инфляции)				

Согласно затратному методу, общие затраты на производство спецодежды из наноструктурированных и наномодифицированных ТМС и КМС в 2025-2028 годах составят 400 858 000 рублей, а выручка - 550 084 000 рублей (табл. 6.21).



## Выводы по главе

1. Изготовлены образцы моделей спецодежды для рабочих из наноструктурированных и наномодифицированных МТКМС для опытной носки на промышленных предприятиях, которые позволили защитить работников от нефтехимических веществ, тепловых потоков и горячих брызг при сварке, резке и механической очистке металлических поверхностей.

2. Проведенные исследования показывают, что улучшение показателей качества специальной одежды происходит за счет комплексного повышения ее надежности, работоспособности и защитных свойств.

3. Сравнительная оценка уровня качества МТКМС по среднеарифметическому значению показывает, что в наноструктурированных образцах показатель превысил 1,0 через 12 месяцев экспериментальной носки и двух химчисток, а через 18 месяцев уровень качества МТКМС в среднем составил от 0,58 до 0,71.

4. Результаты исследований показали, что уровень качества спецодежды выше 0,95 в первый месяц экспериментальной носки, что привело к повышению огнестойкости, снижению проникновения агрессивных сред, а в контрольных образцах - уменьшению механической адгезии и количества закрытых пор, а также изменению микроструктуры поверхности материалов.

5. Общая оценка уровня качества МТКМС в процессе опытной носки и химической чистки применяется для оценки функциональности материалов спецодежды и выработки рекомендаций по обеспечению конкурентных преимуществ.

6. В контрольных образцах МТКМС наблюдалось снижение показателей разрывной нагрузки и относительного удлинения через 24 месяца эксплуатации спецодежды в среднем до 45,5% по основе и 57,7% по утку, прочность наноструктурированных и наномодифицированных образцов снизилась в среднем на 30,5% и 22% соответственно, стойкость к истиранию

осталась в 3,7-5,3 раза выше, чем у контрольных образцов, водостойкость контрольных образцов снизилась на 32% и 6% для всех испытуемых образцов, в то время как влагопоглощающая способность наномодифицированных образцов была значительно выше - от 32,7% до 51,6%.

6. Установлено, что устойчивость МТКМС к щелочам и кислотам снижается на 13% через 6 месяцев эксплуатации спецодежды и на 32% через 24 месяца.

7. Разработано технико-экономическое обоснование для создания прототипа рабочей одежды, сочетающей в себе новые ТМС и спиллок, где общие инвестиционные затраты составили 5,6 млн рублей; конечная рыночная стоимость наноструктурированной и наномодифицированной спецодежды в ценах 2025-2028 годов равнялась от 2,5 до 6,0 тыс. рублей.

6. Согласно доходному методу по инвестиционным затратам, установлено, что срок окупаемости разработки составляет три года, а срок реализации продукции 3,5 года.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате комплекса проведенных теоретических и экспериментальных исследований разработаны научно-технологические основы управления показателями качества объектов исследования, повышающие физико-механические и защитные свойства МТКМС за счет комбинированной технологии наноструктурирования потоком ННТП пониженного давления и наномодифицирования КРНС, путем воздействия комплексной пропитки (МВО+ООП+КРНС) на капиллярно-пористую структуру материалов которые заключаются в следующем:

– в процессе ионной бомбардировки поверхности тканей и кожи в потоке ННТП пониженного давления и «быстрого» проникновения атомов плазмообразующего газа на их внутренние поверхности, происходит рекомбинации заряженных частиц и перераспределение размеров пор МТКМС;

– максимальное воздействие ионная бомбардировка оказывает на глубине от 0,03 до 0,045 нм, после которого интенсивность ионного воздействия снижается;

– совместное влияние кинетической и потенциальной энергии ионов плазмообразующего газа приводит к возможности управления микроструктурой МТКМС;

– в результате плазменной обработки изменяются физико-механические показатели образцов, за счет потока ННТП пониженного давления, который воздействует не только на поверхность материала, но также и на нити и волокна, расположенные в глубине, что объясняется эффектом объемной обработки пористых материалов

– в ходе процессов подготовки к пропитке ТМС и КМС активные реагенты диффундируют в пористую структуру волокон и кожи, а затем происходит проникновение комплексной пропитки (МВО+ООП+КРНС).

2. Установлено, что направленное управление свойствами МТКМС за счет технологических режимов воздействия потоком ННТП пониженного

давления, позволяет повысить показатели надежности образцов спецодежды в результате увеличения разрывной нагрузки ТМС из полульняной парусины и сукна шинельного до 39% по основе и до 35% по утку; соответственно относительного разрывного удлинения до 45%, что связано с уменьшением остаточного напряжения, процессов релаксации, увеличением упругости и эластичности волокон, а также сил сцепления нитей по сравнению с контрольными образцами. При этом конформационные изменения в микроструктуре волокон позволили повысить стойкость к истиранию полульняных тканей в 3-4 раза, а сукна шинельного на 16%; снизить жесткость при изгибе ТМС соответственно на 40% и 18%, а в КМС повысить предела прочности при напряжении 10 МПа на 13,5 % и удлинения до 35 %, а также износостойкость на 26,2%, по сравнению с контрольными образцами.

3. Теоретически обоснованы результаты исследований увеличения размера внутреннего объема пор волокнистых материалов за счет обработки микро- и нанопор потоком ННТП пониженного давления и КРНС, что позволило разработать физическую и математическую модели наноструктурирования и наномодифицирования пористой структуры материалов. Результаты расчетов, выполненные с использованием математической модели, и согласующиеся с ними данные экспериментальных исследований позволяют утверждать, что максимальная глубина проникновения атомов плазмообразующего газа в поверхностный слой гидрофобной и бактерицидной пленки, состоящей из комплексной пропитки МВО и КРНС составляет до 18 мкм, при этом около 95% атомов плазменного газа задерживается в слое толщиной 10 мкм при определенных технологических условиях обработки потоком ННТП пониженного давления.

4. Впервые предложены методы оценки общей пористости ТМС и КМС с использованием объемно-взвешенного метода определения кажущейся и истинной плотности, а также толщины материалов. Использование метода показало увеличение общей пористости от 41% до 61 % и средней толщины

материалов от 15 до 20 % по сравнению с контрольными образцами. Установлено, что после ННТП обработки гигроскопичность ТМС повысилась до 9,7%, а гигроскопичность и влагоотдача КМС соответственно на 30,2% и 30,5%, за счет увеличения общего объема пор до 1,4 раза, удельной поверхности пор в 1,5 раза и более эффективной сорбции пропитывающего агента по глубине материала.

5. Предложено новое техническое решение увеличения гидрофобных и защитных свойств МТКМС за счет комплексной пропитки (МВО+ООП+КРНС) наноструктурированных ТМС и КМС, что способствует увеличению водоупорности парусины и сукна соответственно на 66% и 41%, стойкости к кислоте, по основе на 39% и 45% и по утку на 34% и 39%; стойкости к щелочи парусины полульняной на 39%, а в спилке краевого угла смачивания на 15 %, относительно контрольных образцов. Комплексная пропитка на основе КРНС привела к дополнительному повышению показателей качества МТКМС на 10-12%, относительно наноструктурированных образцов, так как на поверхности волокон образуется плотный слой ( $>0,15$  нм), содержащий на порядок большую концентрацию атомов металла толщиной до 100 нм.

6. Установлено, что плазменное наноструктурирование образцов КМС, привело к повышению устойчивости окраски как к сухому, так и мокрому трению во время опытных носок и химчисток спецодежды в течении 24 месяцев, что соответственно составило 5 и 4 баллов; огнестойкость спилка не изменилась, так как остаточный предел прочности КМС при напряжении 10 МПа уменьшился на 5,4% за счет механических нагрузок, оказываемых на материал спецодежды. Устойчивость ТМС к воздействию агрессивных сред (кислот и щелочей) снизилась на 13% после 18 месяцев эксплуатации спецодежды и на 32% после 24 месяцев эксплуатации спецодежды, но превышает критически минимальные значения показателя стойкости материалов.

7. Разработаны конкурентоспособные опытные образцы спецодежды из наноструктурированных и наномодифицированных МТКМС с учетом требований ГОСТ и пожеланий заказчиков, при этом на промышленных предприятиях реализованы опытно-промышленные испытания на износ, которые показали, что обработка материалов потоком ННТП пониженного давления и КРНС позволяет защитить работников от химических веществ, тепловых потоков и горячих брызг при сварке, резке и механической очистке металлических поверхностей. Экспериментально доказано, что итоговый уровень качества образцов спецодежды сварщика из наноструктурированных и наномодифицированных МТКМС после опытных носок в условиях промышленных производств сохраняется до 18 месяцев, далее снижается до 0,9. Установлено, что срок службы спецодежды максимально повышается в 2 раза в наномодифицированных МТКМС, а в наноструктурированных продлевается в 1,5 раза, относительно контрольных образцов.

8. Результаты исследований, приведенные в диссертации, могут быть применены на металлургических, нефтехимических, строительных и оборонных промышленных предприятиях при создании комбинированной спецодежды на основе применения натуральных МТКМС «Полульняная парусина», «Сукно шинельное» и «Спилок» кожевенного материала. Экономический эффект от внедрения наноструктурированных и наномодифицированных материалов для рабочей спецодежды в первые два года составляет 22,6 млн. рублей (18038 пог. метров ТМС и 7454 м<sup>2</sup> КМС) за счет повышения уровня качества образцов спецодежды. Срок окупаемости производства и реализации многофункциональной спецодежды составляет три года. Разработанные МТКМС прошли опытно-промышленные испытания на АО «КазХимНИИ» (г. Казань) и внедрены на предприятия: ЗАО «Серпуховский кожевенный завод «Труд» (г. Серпухов); ООО «Рыбинский кожевенный завод» (г.Рыбинск); ООО «СОФТСТИЧ-М» (г. Москва); ООО «Эс-Дизайн» (г.Москва); научно-производственное объединение

«Программируемые композиции» (г. Кострома); и ООО «Доротех» (г. Казань).

9. Проведенные исследования показали, что увеличение срока службы специальной одежды происходит за счет совокупного повышения показателей надежности, работоспособности и защитных свойств, в результате совершенствования технологии МТКМС, контроля оптимальных параметров плазменного воздействия, повышения качественных показателей ТМС и КМС, а также новых технических решений, которые одновременно повышают как гидрофобность, так и огнестойкость материалов рабочей одежды, а также гигроскопичность и бактерицидные свойства благодаря воздействию комплексной пропитки (МВО+ООП+КРНС).

Перспективы дальнейшей разработки темы настоящей работы заключаются в развитии научных основ взаимодействия потока ННТП пониженного давления со структурой технических материалов из нефтехимических волокон и нитей в более широком аспекте с целью улучшения совокупных показателей качества по надежности, работоспособности и защитным свойствам.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ахметова Г.Ж. Мировой рынок спецодежды и перспективы его развития в условиях пандемии [Текст] /Г.Ж. Ахметова, М.А. Бердикулов, И.С. Полежаева, Г.Н. Агабекова, А.М. Есиркепова // Известия высших учебных заведений. Технология Текстильной промышленности. – 2021.– №3 (393) – С. 30-34.
2. Качество продукции [Электронный ресурс]. // Электронная библиотека. – 2021. – Режим доступа: [https://libraryno.ru/1-3-kachestvo-produkcii-osn\\_tex\\_mash/](https://libraryno.ru/1-3-kachestvo-produkcii-osn_tex_mash/) (дата обращения 18.10.2021)
3. Хамматова, Э.А. Разработка метода получения многофункциональных пленочных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами для изготовления защитных швейных изделий специального назначения [Текст] /Э.А. Хамматова, Е.А. Мекешкина - Абдуллина, К.Э. Разумеев // Швейная промышленность. – 2013. – № 4. – С. 38-40.
4. Стратегия развития легкой промышленности в Российской Федерации на период до 2025 года (проект). [Электронный ресурс]. // Сайт Правительства Российской Федерации. – 2015. – Режим доступа: <http://static.government.ru/mediafiles/Qw77Aau6IOSEIuQqYnvR4tGMCy6rv6Qm.pdf> (дата обращения 19.10.2021)
5. Анализ рынка спецодежды в России: стабилизация после взрывного роста и перспективы увеличения экспорта [Электронный ресурс]. // Маркетинговое агентство «МегаРазведка». – 2021. – Режим доступа: [https://www.megaresearch.ru/news\\_in/analiz-rynka-specodezhdy-v-rossii-stabilizaciya-posle-vzryvnogo-rosta-i-perspektivy-uvelicheniya-eksporta-1573](https://www.megaresearch.ru/news_in/analiz-rynka-specodezhdy-v-rossii-stabilizaciya-posle-vzryvnogo-rosta-i-perspektivy-uvelicheniya-eksporta-1573) (дата обращения 18.10.2021)
6. Хамматова, В.В. Мировой рынок текстиля и специальной одежды: состояние и тенденции развития /В.В. Хамматова, **Р.Ф. Гайнутдинов**. – Казань: Изд-во «КНИТУ», 2022. – 137 с.
7. Шумаев, В. А. Легкая промышленность: развитие рынка текстиля и спецодежды // Ресурсы, информация, снабжение, конкуренция. – 2014. – № 1. – С. 104–109.
8. Есиркепова, А.М. Технический текстиль: перспективы и развитие рынков потребления [Текст] / А.М. Есиркепова, А.Б. Абельданова, А.С. Тулеметова, К.Ж. Кадырова, Г.П. Коптаева // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2019. – № 1 (379). – С. 104–112.
9. Лаврентьева, Е.П. Инновационные разработки в текстильной промышленности России [Текст] / Е.П. Лаврентьева // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). – 2019. – № 1-1. – С. 28–35.
10. Современная рабочая специальная одежда на отечественном рынке СИЗ [Электронный ресурс]. //Клинский институт охраны и условий труда. – 2019. – Режим доступа: <http://www.kiout.ru/info/publish/25843> (дата обращения 20.10.2021)
11. Российский рынок спецодежды и средств индивидуальной защиты [Электронный ресурс]. // Программа развития конкурентоспособности текстильной и легкой промышленности. – 2021. – Режим доступа: <http://legprom.rbc.ru/articles/rossiyskiy-rynok-spetsodezhdy-i-sredstv-individualnoy-zashchity/> (Дата обращения 20.10.2021)
12. Общая характеристика легкой промышленности России [Электронный ресурс]. // Электронная библиотека. – 2021. – Режим доступа: <http://kursak.net/obshhaya-karakteristika-legkoj-promyshlennosti-rossii/> (Дата обращения 20.10.2021)
13. Баринов А.Я. Конкурентная среда, деловая активность и потребительские настроения: региональный аспект [Текст] / А.Я. Баринов, Н.Ю. Лукьянова //Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. Серия: Гуманитарные и общественные науки. – 2016, № 3.
14. Широ́в, А.А. Оценка потенциального влияния санкций на экономическое развитие России и ЕС / А.А. Широ́в, А.А. Янтовский, В.В. Потапенко [Электронный ресурс]. // Экономическая политика. – 2022. – 14с. – Режим доступа:



- <https://cyberleninka.ru/article/n/otsenka-potentsialnogo-vliyaniya-sanktsiy-na-ekonomicheskoe-razvitie-rossii-i-es/viewer> (Дата обращения 22.10.2021)
15. Российский статистический ежегодник. [Электронный ресурс]. URL: [http://www.gks.ru/bgd/regl/b14\\_13/Main.htm](http://www.gks.ru/bgd/regl/b14_13/Main.htm). (Дата обращения 21.10.2021)
  16. Yuan' Ch. *Sovremennye aspekty upravleniya proizvodstvom iskusstvennykh volokon v mire* [Text] // *Problemy ekonomiki i yuridicheskoy praktiki*. – 2016, № 4. (Дата обращения 21.10.2021)
  17. Меры государственной поддержки отрасли лёгкой промышленности России. Минпромторг России. <http://rusdomostroy.ru/wp-content/uploads/2023/12/doklad-minpromtorga-rossii-ot-5-aprelya-2023-goda.pdf>
  18. Распопин А. Перспективы развития легкой промышленности 2023, тренды <https://vc.ru/u/1475630-aleksey-raspopin/680232-perspektivu-razvitiya-legkoy-promyshlennosti-2023-trendy?ysclid=lqr04lrafb891676027/>
  19. Российский рынок тканей 2017-2022 гг. с прогнозом до 2035 г. <https://expertcc.ru/projects/proizvodstvo/marketingovoe-issledovanie-rossiyskogo-rynka-tkaney/>
  20. Объем производства российского легпрома удвоится к 2025 году <https://legprom.review/obem-proizvodstva-rossijskogo-legproma-udvoitsya-k-2025-godu/?ysclid=lqr62bnqt137723724>
  21. Отечественное производство технического текстиля в I полугодии 2022 года. Обзоры и рынки. // *Легкая промышленность*. Курьер. №5, 2022. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://lp-magazine.ru/lpmagazine/rub/26> (Дата обращения 12.12.2022).
  22. Программа развития конкурентоспособности текстильной и легкой промышленности [Электронный ресурс] // ББК совместный проект. – Режим доступа: <http://legprom.rbc.ru/articles/rossiyskiy-rynok-spetsodezhdy-i-sredstv-individualnoy-zashchity/> (дата обращения 17.10.2021)
  23. Итоги международной бизнес-конференция «СИЗ – глобальная проверка рынка 2020. Было-стало» [Электронный ресурс] // <https://neftegaz.ru/news/exhibitions/630499-itogi-mezhdunarodnoy-biznes-konferentsiya-siz-globalnaya-proverka-rynka-2020-bylo-stalo/> (дата обращения 17.10.2021)
  24. Петрухин, А.Б. Инвестиционный потенциал и прогноз развития отраслей легкой и текстильной промышленности Российской Федерации [Текст] / А.Б. Петрухин, Ю.А. Дмитриев, М.М. Омаров, Д.Л. Минин // *Технология текстильной промышленности*. – 2020. – № 6 (390). – С. 26-31
  25. Bainejeva P.T. Analysis of development trends of textile industry of the Republic of Kazakhstan [Text] / P.T. Bainejeva, A.T. Mergenbayeva, M.T. Kalmenova, J.Taibek, A.M. Yessirkepova // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Teknologiya Tekstil'noi Promyshlennosti*. – 2017, № 6. – P.43-48. (Дата обращения 21.10.2021)
  26. Ревенко В.А. Новые требования к специальной одежде [Текст] / В.А. Ревенко // *Униформа*. - Весна, 2014. - С. 28 - 30, 79.
  27. Зайцева, М.Ю. Перспективные технологии для выпуска нового ассортимента продукции технического и стратегического назначения с комплексом защитных свойств на основе применения токопроводящих волокон полиэтилена [Текст] / М.Ю. Зайцева // *Вестник казанского технологического университета*. – 2011. – № 9. – С. 210–213.
  28. Астанаева М.В. Современное состояние и проблемы функционирования предприятий по производству одежды в России [Текст] // *Евразийский Союз Ученых*. – 2015, №11-4 (20)
  29. Дягилев А.С., Самутина Н.Н., Катович О.М. и др. *Инновации в текстильной промышленности* [Текст]. – Витебск: ВГТУ. –2016. – 221с.
  30. Корнилова Н.Л. Будущее отрасли – технический текстиль, функциональные материалы с улучшенными эксплуатационными свойствами [Текст] / Н.Л.

- Корнилова, Г.И. Чистобородов, С.В. Федосов // Известия высших учебных заведений. Технология Текстильной промышленности. – 2014, №4.- С.24-28.
28. Перебородова, Н.В. Повышение качества продукции текстильной и легкой промышленности на основе информационных технологий [Текст] / Н.В. Перебородова, А. М. Смирнов, К. В. Миронова // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 4. Промышленные технологии. – 2019. – № 2.– С. 34-44.
29. Курденкова, А.В. Прогнозирование проницаемости различных видов краски тканей для строительной спецодежды [Текст] / А.В. Курденкова, Ю.С. Шустов, Т.Н. Федулова, А.А. Асланян // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2016. № 3 (363). С. 71-74
30. Демченко, И.В. Специальные виды отделок и их влияние на свойства материалов легкой промышленности для специальной одежды [Текст] / И.В. Демченко // Инновационные технологии в сфере сервиса и дизайна: сб. статей II Международной научно-практической конференции. Самарский государственный архитектурно-строительный университет. – Самара, 2015. – С. 41-44.
31. Липина, А.А. Применение метода микрокапсулирования акарицидно-репеллентных веществ для создания защитной спецодежды [Текст] / А.А. Липина, О.И. Одинцова, О.А. Есина, А.С. Антонова // Сборник материалов III Международной научно-практической конференции "Современные пожаробезопасные материалы и технологии", посвященной 370-й годовщине пожарной охраны России. ФГБОУ ВО "ИПСА ГПС МЧС России". – Иваново. – 2019. – С. 107-110.
32. Одинцова, Л.С. (Петрова Л.С.) Модификация поверхности керотинсодержащих волокнистых материалов наночастицами серебра [Текст] / Л.С. Одинцова (Л.С. Петрова), К.А. Малышева, А.С. Антонова, Ю.В. Носкова // Тез. докл. Межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов (с международным участием) «Молодые ученые – развитию текстильно-промышленного кластера (ПОИСК–2016)». – Иваново, 2016. – С. 78-79.
33. Петрова, Л.С. Использование наночастиц серебра для придания текстильным материалам бактерицидных свойств [Текст] / Л.С. Петрова, А.А. Липина., А.О. Зайцева, О.И. Одинцова // Известия высших учебных заведений. Технология Текстильной промышленности. – 2018. – Т. 378. – №6 – С. 81-85.
34. GORINA S.A. Company [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.luz.ru/info/brands/gorina/> (Дата обращения 16.08.2022)
35. WELCOME TO CARRINGTON TEXTILES [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.carrington.co.uk/en/> (Дата обращения 17.08.2022).
36. Klopman [Электронный ресурс].– Режим доступа: [https://texindustry.ru/informatsiya/proizvodstvo/Klopman\\_brand/?ysclid=lqrx1xsuxc318929914](https://texindustry.ru/informatsiya/proizvodstvo/Klopman_brand/?ysclid=lqrx1xsuxc318929914) (Дата обращения 17.09.2022).
37. Промышленное производство [Электронный ресурс] //KLOPMAN international.– Режим доступа: <https://www.klopman.com/ru/manufacturing/> (Дата обращения 17.10.2021)
38. Современные материалы для спецодежды зарубежных фирм [Электронный ресурс] //Текстильный вестник.– Режим доступа: <http://www.cotton.ru/cgi-bin/vestnik/article.pl?id=28724> (Дата обращения 17.10.2021)
39. OKS Poly Co.,Ltd. [Электронный ресурс].– Режим доступа: <http://www.okspoly.cn/> (Дата обращения 17.09.2022).
40. Ткани Tecasafe® Plus [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://eu-tencatefabrics-com.translate.goog/tecasafe-plus/>(Дата обращения 17.10.2021)
41. Westex [Электронный ресурс].–Режим доступа: <https://westex.com/fabrics/westex-vinex> (Дата обращения 17.09.2022).
42. Высокие стандарты качества- основы тканей [Электронный ресурс] //OSNOVA –

- Режим доступа: <http://osnova-td.ru/zaschitnye-tkani/tecawork/mk-9014/> (Дата обращения 16.10.2021)
43. Carrington Textiles Ltd [Электронный ресурс]. // ТЕКСТАЙМ. – 2021. – Режим доступа: <https://www.textime.ru/brand/199/> (Дата обращения 22.10.2021)
  44. Защита от кислот до 80% [Электронный ресурс] //ТЕКСТАЙМ. Больше, чем ткани. –Режим доступа: [https://www.textime.ru/material/zaschita\\_ot\\_kislot\\_do\\_80\\_/Chemosafe?heigh\\_max\\_left=160&heigh\\_max\\_right=217/](https://www.textime.ru/material/zaschita_ot_kislot_do_80_/Chemosafe?heigh_max_left=160&heigh_max_right=217/) (Дата обращения 17.10.2021)
  45. ГОСТ 27575-87 / ГОСТ 27574-87 «Костюмы мужские/женские для защиты от общих производственных загрязнений и механических воздействий. Технические условия» [Текст]. – М.: Изд-во Стандартов. – 1988. –12 с.
  46. ГОСТ 27653-88 «Костюмы мужские для защиты от механических воздействий, воды и щелочей. Технические условия» [Текст]. – М.: ИПК Изд-во Стандартов. – 2002. – 11 с.
  47. ГОСТ 27652-88 «Костюмы мужские для защиты от кислот. Технические условия». [Текст]. – М.: Изд-во Стандартов. – 1988. –14 с.
  48. Yan, Di. Тенденции развития производства современной функциональной защитной одежды [Text] / Yan Di, Hao Aiping, Main fangzhijishu – Cotton Text. Techol. – 2012. - №3. – С. 133-136. (Дата обращения 22.10.2021)
  49. Concordia Textiles NV. (Бельгия) [Электронный ресурс] //ТЕКСТАЙМ. Больше, чем ткани. – Режим доступа: <https://www.textime.ru/brand/200/> (Дата обращения 17.10.2021)
  50. Открытое акционерное общество «Горкилен» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.gorkilen.wixsite.com/gorkilen/firm> (Дата обращения 18.08.2023)
  51. Полити В.В. повышение конкурентоспособности инновационной продукции отрасли (нанотекстиль) через развитие интеграционных связей [Текст] / В.В. Полити // Известия высших учебных заведений. Технология Текстильной промышленности. – 2020, №1 (385).- С.77-82
  52. Натуральные волокнистые материалы в промышленном производстве тканей [Электронный ресурс] //Современное текстильное сырье. – 2021. – Режим доступа: <https://podium-lex.com/> (Дата обращения 21.10.2021)
  53. АДВЕНТУМ ТЕХНОЛОДЖИС [Электронный ресурс] //Сделано в России. – Режим доступа: <http://www.adventumtech.ru/produktsiya> (Дата обращения 16.10.2021)
  54. Фабитекс, ООО НПФ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://catalog.intertkan.ru/companies/company/52935-fabiteks-ooo-npf.html> (Дата обращения 09.10.2023).
  55. ТканиТЕКС+ [Электронный ресурс].–Режим доступа: <https://tkanitex.ru/features/> (Дата обращения 17.09.2022).
  56. Фаворит-Текстиль [Электронный ресурс].–Режим доступа: <https://f-textile.ru/?ysclid=lqs6v1qgci676547132/> (Дата обращения 17.09.2022).Ткани для спецодежды. [Электронный ресурс] //Балтийский текстиль. – Режим доступа: <http://tkanispecodezhda.ru> (Дата обращения 19.10.2022)
  57. Промышленная группа ООО «Владимирский текстиль» [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.rosflaxhemp.ru/katalog-predpriyatij/tekstil.html/id/1064?>
  58. компании «Сурский комбинат технический сукон» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://tdskts.ru/about.html> (Дата обращения 12.10.2023)
  59. Спиллок — что это за материал? В чем отличие от замши [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://hobbyndom.ru/spilok-cto-eto-za-material-otlicie-spilka-ot-naturalnoj-kozi/?ysclid=lqv5yfy1qm125542550/> (Дата обращения 23.12.2022).
  60. Русская кожа. Группа компаний. [Электронный ресурс] – Режим доступа: [https://leather.ru/about\\_company?ysclid=lqvdz8a9o324710503](https://leather.ru/about_company?ysclid=lqvdz8a9o324710503) (Дата обращения 24.12.2022).
  61. Ледова, М.С. Проектирование технологии изготовления одежды из кожи с

- использованием коллагенсодержащих материалов [Текст]. Автореферат. – М: МГУДТ. –2007. – 16 с.
62. Костюмы сварщика со спилком и цельноспилковые. [Электронный ресурс].– Режим доступа: <https://weldelec.com/svarka/specodezhda/kostyum-svarshhika/spilkovye/>(Дата обращения 12.12.2022).
  63. Сачков, Н.П. СИЗ: переход на риск-ориентированный подход [Текст] / Н.П. Сачков // Охрана труда и пожарная безопасность. – 2020. – №10 – С. 46-61.
  64. Козлова О.А. О необходимости перехода от политики импортозамещения к симулированию экспорта в российской экономике [Текст] /О.А. Козлова // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2020, №1. – С. 88-93.
  65. Каюмова, Р.Ф. Ассортиментная политика швейных предприятий [Текст] / Р.Ф. Каюмова // Учебное пособие. – Уфа, УГУЭС, 2013. – 80 с.
  66. Сайфутдинова, И.Ф. Основные игроки на рынке производства материалов легкой промышленности для спецодежды [Текст] / И.Ф. Сайфутдинова, Д. Р. Курносова, В.В. Хамматова // Вестник технологического университета. –2017.–Т.20.– № 1. – С. 91-96.
  67. Наследие передовых технологий [Электронный ресурс] //WESTEX a Milliken brand.– Режим доступа: <https://ru.westex.com/about-westex/> (Дата обращения 17.10.2021)
  68. Салимова, А.И. Перспективные направления научных исследований в производстве материалов легкой промышленности [Текст] /А.И. Салимова //Вестник технологического университета. –2016. – Т.19.–№ 6. – С. 77-79.
  69. Хамматова, Э.А. Технологический процесс производства композиционных материалов легкой промышленности для спецодежды с повышенными эксплуатационными свойствами [Текст] /Э.А. Хамматова, **Р. Ф. Гайнутдинов**, В.В. Хамматова, А. К. Васильева, Ю. Н. Матвеев // Текстильная и легкая промышленность, 2018, № 1. – С. 26– 29.
  70. Хамматова, Э.А. Сохранение качества наноструктурированных материалов легкой промышленности после эксплуатационной носки специальной одежды [Текст] /Э.А. Хамматова //Известия Высших учебных заведений, Серия «Технология текстильной промышленности», 2021. Т. 395 (№5). – С. 83– 88.
  71. Хамматова, Э.А. Разработка новых материалов легкой промышленности для создания формы в одежде [Текст] /Э.А. Хамматова // Сборник статей I Всеросс. научной конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации», часть 2. – Новосибирск, НГТУ, 2007. – С. 204–206.
  72. Хамматова, В. В. Разработка нового поколения полипропиленовых нетканых материалов специального назначения для изготовления бактерицидной одежды [Текст] / В. В. Хамматова, Э.А. Хамматова, **Р. Ф. Гайнутдинов**, А. К. Васильева, Ю. Н. Матвеев // Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 24. – С. 89– 92.
  73. Хамматова, В. В. Разработка наномодифицированных нетканых материалов для изготовления специальной бактерицидной одежды [Текст] / В.В. Хамматова, Э.А. Хамматова, **Р. Ф. Гайнутдинов**, А. К. Васильева, Ю. Н. Матвеев // Текстильная и легкая промышленность. – 2018. – № 1. – С. 23 – 26.
  74. Хамматова, Э.А. Нанотехнологические методы придания бактерицидных свойств текстильным материалам [Текст] /Э.А. Хамматова, **Р. Ф. Гайнутдинов** //Международный научно– практический форум «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, высокотехнологичные технологии и материалы» (SMARTEX), Иваново, ИГПУ – 2019. – № 1. – С. 300– 303.
  75. Файнбург, Г.З. Использование средств индивидуальной защиты от неблагоприятного воздействия производственной среды [Текст] / Г.З. Файнбург, А.Д. Овсянкин // Изд. 4-е, испр. и дополн. – Перм. гос. техн. ун-т. Пермь. –2004. – 212 с.
  76. Смешанные ткани — описания видов, качественные отличия и плюсы.

- [Электронный ресурс].–Режим доступа: <https://tekstyleeko.ru/pro-tkani/smeshannye-tkani-opisaniya-vidov-kachestvennye-otlichiya-i-plyusy.html> (Дата обращения 12.12.2022)
77. Антипирены: российский период // "The Chemical Journal/Химический журнал" : журнал. — М., 2010. — Февраль. — С. 42-45.
  78. Rhodia Official Website [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.rhodia.com/>(Дата обращения 22.12.2022).
  79. Спецодежда и костюмы с огнезащитной пропиткой [Электронный ресурс].–Режим доступа: [https://vtuc.pf/svarka/opisanie-kostyuma-svarshchika.html?ysclid=lqsk3qdtjs760583333&utm\\_referrer=https%3A%2F%2Fya.ru%2F](https://vtuc.pf/svarka/opisanie-kostyuma-svarshchika.html?ysclid=lqsk3qdtjs760583333&utm_referrer=https%3A%2F%2Fya.ru%2F) (Дата обращения 12.02.2023).
  80. Лаврентьева, Е. П. Сравнительный анализ свойств огнезащитных тканей и различных способов их производства / Е. П. Лаврентьева // Швейная промышленность. – 2014. – № 1. – С. 18-20.
  81. Лаврентьева, Е. П. Разработка научных основ и технологий производства текстильных материалов новых структур для специальной одежды и средств индивидуальной защиты : специальность 05.19.02 "Технология и первичная обработка текстильных материалов и сырья" : автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук / Лаврентьева Екатерина Петровна. – Москва, 2016. – 32 с.
  82. Шарипова, Э.Р. Анализ структуры и свойств основных материалов для изготовления специальной одежды [Текст] / Э.Р. Шарипова, О.В. Карапациян // Инженерно- педагогический вестник: легкая промышленность. – 2016. –№ 2 (5). – С. 65–73.
  83. Рысбаева, И.А. Исследование состава и свойств материалов легкой промышленности специального назначения [Текст] / И.А. Рысбаева, А.М. Мазарипова // Известия Киргизского государственного технического университета им. И. Раззакова. – 2018. – № 1 (45). – С. 254 – 259.
  84. Сапожников, С.В. Инновационные технологии в производстве электропроводящих материалов легкой промышленности [Текст] /С.В. Сапожников, В.В. Сафонов //Инновационные технологии в текстильной и легкой промышленности. – 2018. – С. 69 –71
  85. ЕН 340-2012 Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная защитная. Общие технические требования [Текст]. Введ.01.09.2013. – М.: АО «Кодекс». –2011. – 22с.
  86. Нефтегазовый комплекс: одежда для жизни [Текст] /Рабочая одежда и средства индивидуальной защиты. – 2007. – № 3. – С. 13–14.
  87. ГОСТ 12.4.280-2014 «Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Одежда специальная для защиты от общих производственных загрязнений и механических воздействий. Общие технические требования» [Текст]. – М.: Стандартинформ, 2015. – 20 с.
  88. ГОСТ 12.4.011-89 «Система стандартов безопасности труда. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация» [Текст]. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. – 12с.
  89. Курденкова, А.В. Прогнозирование проницаемости различных видов краски тканей для строительной спецодежды [Текст] /А.В. Курденкова, Ю.С. Шустов, Т.Н. Федулова, А.А. Асланян //Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2016. – № 3 (363). – С. 71-74
  90. Беляева С.А. Разработка технических требований к спецодежде нефтяников эксплуатируемой в южных районах России /С.А. Беляева, И.Н. Иващенко // ОАО «ЦНИИШП» – Статьи. Разработки и инновации: [Электронный ресурс]. URL: <http://www.cniishp.ru/articles/develop-technical-requirements.html> (дата обращения: 10.07.2021).

91. Курденкова, А.В. Исследование воздействия краски на ткани специального назначения [Текст] /А.В. Курденкова, Ю.С. Шустов, Т.Н. Федулова, А.А. Асланян //Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2014. –№ 1 (349). – С. 18-21.
92. Шустов, Ю.С. Исследование разрывных характеристик тканей специального назначения после воздействия кислоты и щелочи [Текст] /Ю.С. Шустов, С.А. Костомаров, В.С. Валуев //Сборник материалов «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности «Инновации – 2015», часть 2. – Москва. – 2015. – С. 137-144.
93. ГОСТ 11209-85 Ткани хлопчатобумажные и смешанные защитные для спецодежды. Технические условия. [Текст]. – Введ. 30.06.1986, переизд. 22.05.2013. – М.: Изд-во стандартов, 1986. –8 с.
94. Припеченкова, И.С. Проектирование тканей для водозащитной одежды [Текст] / И.С. Припеченкова, О.В. Метелева, В.В. Веселов //Изв. вузов. Технология текст, промышленности. – 1999, № 3. - С. 86-91.
95. Костомаров, С.А. Определение стойкости к действию кислот и щелочей тканей специального назначения [Текст] / С.А. Костомаров, А.В. Курденкова, Ю.С. Шустов // Сборник научных трудов, посвященных 70-летию кафедры текстильного материаловедения и товарной экспертизы. МГУДТ. – 2014. – С.70-75
96. Костомаров, С.А. Оценка качества тканей специального назначения для защиты от кислот и щелочей [Текст] /С.А. Костомаров, А.В. Курденкова, Ю.С. Шустов // Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности. (Инновации – 2014). Сборник материалов. Часть 1. – 2014. – С.235-23
97. Чайковский текстиль, официальный сайт <http://www.textile.ru> (дата обращения: 15.07.2021).
98. Сафронова, И.А. Спецодежда и спецобувь для работников химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности [Текст] / И.А. Сафронова. – М.: Химия, 1984. – 176 с.
99. ГОСТ 12.4.220-2002. Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты. Метод определения стойкости материалов и швов к действию агрессивных сред [Текст]. – Введ.12.04.2002. – М.: Госстандарт России: Издательство стандартов, 2002. – 20 с.
100. ГОСТ 9733.9-83. Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к морской воде [Текст]. – Введ.01.01.1983. – М.: Госстандарт России: Издательство стандартов, 1983. – 4 с.
101. Пустыльник, Я.И. Безопасность для каждого рабочего дня [Текст] / Я.И. Пустыльник // Рабочая одежда. – 2007. – № 4 (39). –С. 6 – 7.
102. ГОСТ 3816-81. Ткани текстильные. Методы определения гигроскопических и водоотталкивающих свойств [Текст]. – Введ.01.05.1981. – М.: Госстандарт России: Издательство стандартов, 1981. – 13с.
103. Производство основных видов текстильной продукции предприятиями Российской Федерации [Текст]. – М.: Концерн. «Ростекстиль», 2004. –33 с.
104. Миронов Л.А. Гигиенические аспекты индивидуальной защиты работающих с электричеством [Текст] /Л.А. Миронов, Г.И. Егорова //Рабочая одежда и средства индивидуальной защиты. - 2017.- №4. -С.30
105. Зурабян, К.М. Материаловедение в производстве изделий легкой промышленности / К.М. Зурабян, Б.Я.Краснов, Я.И. Пустыльник. – М.: Наука, 2003. – 384 с.
106. Эткин, Я.С. Товароведение пушно-мехового сырья и готовой продукции / Я.С. Эткин.– М.: Легпромиздат, 1990.– 368 с.
107. Особенности спецодежды для металлургов // Профстиль [Электронный ресурс].– Режим доступа: <https://www.vachegy.ru/stati/osobennosti-spetsodezhdy-dlya-metallurgov/>, 2014. (Дата обращения 12.12.2022).
108. ГОСТ 12.4.045-87 Система стандартов безопасности труда. Костюмы мужские для

- защиты от повышенных температур. Технические условия [Текст]. – Введ.01.01.1989.– М.: Госстандарт России: Издательство стандартов, 1989. – 6 с.
109. Роздин, И.А. Безопасность производства и труда на нефтехимических предприятиях: Учебное пособие для вузов [Текст] / И.А. Роздин, О.Н. Вареник, Е.И. Хабарова. - М.: Колосс, 2006. – 254 с
  110. ЕН 340-2010 Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная защитная. Общие технические требования [Текст]. Введ.01.01.2012. – М.: Стандартиформ, 2011. – 22с.
  111. ГОСТ ISO 105-A02-2013 Материалы текстильные. Определение устойчивости окраски. Часть А02. Серая шкала для оценки изменения окраски [Текст]. Введ.01.07.2015. Актуализ.01.01.2021. – М.: ФГУП «Стандартиформ», 2015. – 4с.
  112. Сергеева, Е.А. Применение плазменной модификации для улучшения прочностных характеристик арамидного волокна [Текст] /Е.А. Сергеева, А.Р. Ибатуллина, К.Д. Костина //Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2016. – № 1 (361). – С. 90–93.
  113. Хамматова, Э.А. Роль полимерного материала в создании формы костюма [Текст] /Э.А. Хамматова // Вестник Казанского технологического ун– та. – 2011. – № 14. – С. 146–149.
  114. Шустов, Ю. С. Текстильные материалы технического и специального назначения: Монография [Текст] / Ю. С. Шустов, А. В. Курденкова, С. В. Плеханова // ФГБОУ ВПО «МГТУ им. А. Н. Косыгина». – 2012. – С. 97
  115. Бочкарёва, Е.В. Влияние волокнистого состава на свойства тканей специального назначения [Текст] /Е.В. Бочкарёва, Ю.С. Шустов //Тезисы докладов Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности», Санкт – Петербург, СПГУТД. – 2005. – 85 с.
  116. Бруско, Н.И. Подтверждения соответствия специальной одежды [Текст] / Н.И. Бруско, Е.Н. Дресвянина // Научные труды молодых ученых КГТУ. – Кострома. – 2007. – № 8.– ч.1. – С.76-79.
  117. Показатель качества [Электронный ресурс].–Режим доступа: <https://www.calltouch.ru/blog/glossary/pokazatel-kachestva/?ysclid=lqt5ckl1na317737581>. (Дата обращения 12.12.2022).
  118. Давыдов А.Ф., Мазеева Н.С. Жизнь и охрана людей [Текст] / А.Ф. Давыдов, Н.С. Мазеева // Рабочая одежда и средства индивидуальной защиты. – 2010. – №3 (49)
  119. Купчин, А.П. Средства индивидуальной защиты работающих на производстве [Текст] / А.П. Купчин Профиздат М. 1977. –112 с.
  120. Ляховец, О.С. Анализ опыта европейских производителей специальной одежды, связанного с внедрением требований ТР ТС 019/2011 «О безопасности средств индивидуальной защиты» [Текст] /О.С. Ляховец, Т.Б. Нессирио //Вестник молодых ученых Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. – 2019, № 4. – С. 260-267
  121. Индивидуальный подход к рабочей и корпоративной одежде. Текстиль и материалы [Текст] // Рабочая одежда и средства индивидуальной защиты. – 2007. – №2. – С.8.
  122. Грачёв, М. В. Материаловедение швейного производства: учеб. для вузов [Текст] / М. В. Грачёв, Г. Н. Кукин. – М.: Лёгкая индустрия, 1978. – 450 с
  123. Лифиц, И. М. О критериях качества товаров народного потребления [Текст] / И. М. Лифиц, Г. И. Кутянин // Стандарты и качество. – 1972. – № 8. – С. 40–43
  124. Кирюхин, С. Н. Текстильное материаловедение: учеб. для студентов вузов [Текст] / С. Н. Кирюхин, А. Н. Соловьёв. – М.: Лёгкая индустрия, 1978. – 350 с
  125. Архангельский, Н. А. Эксплуатационные свойства тканей и современные методы их оценки [Текст] / Н. А. Архангельский. – М.: Ростехиздат, 1960. – 270 с

126. Грачёв, М. В. Качество продукции и стандартизация в текстильной промышленности [Текст] / М. В. Грачёв. – М.: Лёгкая индустрия, 1974. – 120 с.
127. Фомченкова, Л. Рабочая одежда и текстильные материалы для ее производства / Л. Фомченкова // Рабочая одежда – 2013. – № 2. [Электронный ресурс]. URL: [http://www. Легпромбизнес.рф](http://www.Легпромбизнес.рф) (дата обращения: 08.07.2021). – С. 2.
128. Клебанов, Ф.С. О современной концепции безопасности [Текст] / Ф.С. Клебанов // Ж. Безопасность труда в промышленности. – 2002. – № 6. – С.56.
129. Соловьев, А. Н. Оценка качества и стандартизация материалов легкой промышленности [Текст] / А. Н. Соловьев, С. М. Кирюхин. – М.: Легкая индустрия, 1974. – 248 с
130. Викторова, Л.Д. Новые разработки в области обеспечения безопасности жизнедеятельности работающих [Текст] /Л.Д. Викторова //Uniform (СИЗ спецодежда и обувь). – 2005. – С. 30-31.
131. Лисиенкова, Л. Н. Развитие теории и методов исследования деформационных свойств материалов при воздействии технологических и эксплуатационных факторов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.19.01 [Текст] / Л. Н. Лисиенкова; МГУТД. – М., 2010. – 37 с
132. Лиокумович, В. Х. Структурный анализ качества [Текст] /В.Х. Лиокумович. – М.: Легкая индустрия, 1980. – 160 с
133. Бережной Н. Качество и безопасность материалов легкой промышленности [Электронный ресурс] //Контент-платформа Pandia.ru <http://pandia.ru/text/79/245/86131.php> (дата обращения: 02.01.2021)
134. Чубарова, З.С. и др. Некоторые методологические вопросы создания спецодежды и методов ее оценки. Спецодежда для различных отраслей промышленности [Текст] /З.С. Чубарова, Р.Ф. Афанасьева, П.П. Кокеткин. – Научные труды ЦНИИШП. – 1978. – С.3– 9.
135. Чернышев, М.В. Оценка УРОВНЯ качества для тканей при пошиве специальной одежды [Текст] / М.В. Чернышев, А.Ф. Давыдов, Г.М. Чернышева № 1 (373) Технология текстильной промышленности. – 2018. – С. 32– 35.
136. ГОСТ 23554.0-79 Система управления качеством продукции. Экспертные методы оценки качества промышленной продукции. Основные положения [Текст]. – Введ.01.01.1980. Актуализ. 01.06.2019. – М.: Госстандарт России: Издательство стандартов, 2019. – 22 с.
137. ГОСТ 23554.1-79 Система управления качеством продукции. Экспертные методы оценки качества промышленной продукции. Организация и проведение экспертной оценки качества продукции [Текст]. – Введ.01.01.1980. Актуализ. 01.06.2019.– М.: Госстандарт России: Издательство стандартов, 2019. – 20 с.
138. Костомаров, С.А. Исследование влияния длительности воздействия и концентрации кислоты и щелочи на раздражающую нагрузку тканей для защиты от нефтехимических реактивов [Текст] /С.А. Костомаров, В.С. Валуев, А.В. Курденкова, Ю.С. Шустов //Сборник материалов докладов международной научно-практической конференции. Моделирование в технике и экономике. Витебск. – 2016.– С.240-242
139. Шустов, Ю.С. Исследование разрывных характеристик тканей специального назначения после воздействия кислоты и щелочи [Текст] /Ю.С. Шустов, С.А. Костомаров, В.С. Валуев // Сборник материалов «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности «Инновации – 2015», часть 2. – Москва. - 2015. – С. 137-140
140. Додонкин, Ю.В., Кирюхин С.М. Ассортимент, свойства и оценка качества тканей /Ю.В. Додонкин, С.М. Кирюхин [Текст]. М.: Легкая индустрия, 1979. - 192 с
141. Чернышева Ю. С. Разработка и исследование специальной защитной одежды для лакокрасочных производств с учетом локализации воздействия вредных факторов [Текст]. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Шахты 2013.-16с.



142. ГОСТ 12.4.058-84 Система стандартов безопасности труда. Материалы с полимерным покрытием для специальной одежды. Номенклатура УРОВНЯ качества [Текст]. – Введ.01.07.1985. Актуализ. 01.07.2001.– М.: Госстандарт России: Издательство стандартов, 2001. – 6 с.
143. ГОСТ 12.4.073-79 Система стандартов безопасности труда. Ткани для спецодежды и средств защиты рук. Номенклатура УРОВНЯ качества [Текст]. – Введ.01.01.1981. Актуализ. 01.01.2001. – М.: Госстандарт России: Издательство стандартов, 2001. – 6 с.
144. Покровская, Е.П. Пат. 2211264 Российская Федерация, МПК 7 D 05 B 1/26. Способ образования водонепроницаемых ниточных соединений [Текст] / Е.П. Покровская, О.В. Метелёва, В.В. Веселов, Л.И. Бондаренко; заявитель и патентообладатель Ивановская гос. текст. академия. – № 2002120676/12; заявл. 29.07.2002; опубл. 27.08.2003. – Бюл.№ 24. –9 с.
145. Метелева, О.В. Управление функциональными свойствами композиционного пленочного материала для швейных изделий [Текст] /О.В. Метелова, Л.И. Бондаренко //Физика волокнистых материалов: структура, наукоемкие технологии и материалы (Smartex- 2017). – 2017. – № 1. – С. 147-151.
146. Разуваева С.В. Разработка методов комплексной оценки и исследование показателя качества тканей для специальной одежды спасателей МЧС [Текст] Автореф. дисс. ... канд. техн. наук, Москва, 1999. –16с.
147. Юрцев О.О. Оценка изменения свойств тканей, предназначенных для специальной одежды работников нефтедобывающего комплекса, в процессах эксплуатации [Текст]. Автореф. дисс. канд. техн. наук. М.: МГТУ, 2012. –16с.
148. Соловьев А.Н., Кирюхин С.М. Оценка и прогнозирование качества материалов легкой промышленности [Текст]. – М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1984. –215 с.
149. Хозяинов, Ю.С. Критерии оценки и выбора специальной рабочей одежды [Текст] / Ю.С. Хозяинов // Рабочая одежда и средства индивидуальной защиты. - 2002. - №1(13). – С.16
150. ГОСТ 15467-70. Управление качеством продукции. Основные понятия. Термины и определения [Текст]. – Введ.01.07.1979. – М.: Издательство: Стандартиформ, 2009. – 22 с.
151. Шорина О.И., Курденкова А.В., Плеханова С.В. Разработка методик оценки качества тканей для защиты от кислот и щелочей [Текст] / О.И. Шорина, А.В. Курденкова, С.В. Плеханова // Сборник материалов «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности «Инновации – 2015», часть 1. – Москва. - 2015. – С. 106-108
152. Костомаров, С.А. Выбор номенклатуры определяющих УРОВНЯ качества тканей специального назначения от воздействия кислот и щелочей [Текст] /С.А. Костомаров, А.В. Курденкова, Ю.С. Шустов // Актуальные проблемы науки в развитии инновационных технологий «Лен-2014». КГТУ. Кострома. 2014. – С.100-102
153. Шустов Ю.С., Костомаров С.А., Валуев В.С., Бызова Е.В. Разработка алгоритма оценки качества тканей специального назначения для защиты от кислот и щелочей [Текст] /Ю.С. Шустов, С.А. Костомаров, В.С. Валуев, Е.В. Бызова // Дизайн и технологии – Москва. –2017.– №61 – С. 53-57.
154. Ревенко В.А. Новые требования к специальной одежде // Uniform. – М. –2004. – С. 29.
155. Викторова Л.Д. Разработки ОАО «ЦНИИШП» по вопросам обеспечения безопасности жизнедеятельности работающих [Текст] /Л.Д. Викторова // ОАО «ЦНИИШП» – Статьи. Разработки и инновации: [Электронный ресурс]. URL: <http://www.cniishp.ru/articles/life-safety-issues.html> (дата обращения: 12.07.2021).
156. Воюцкий, С. С. Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых систем водными дисперсиями полимеров / С.С. Воюцкий. – Москва :

- Химия, 1969. – 336 с.
157. Хамматова, Э.А. Разработка метода получения многофункциональных пленочных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами для изготовления защитных швейных изделий специального назначения [Текст] /Э.А. Хамматова, Е.А. Мекешкина – Абдуллина, К.Э. Разумеев // Швейная промышленность. – 2013. – № 4. – С. 38– 40.
  158. Хамматова, Э.А. Проектирование инновационных волокнистых материалов для одежды специального назначения [Текст] / Э.А. Хамматова // Материалы XXII Международный научно– практического форума «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы» (SMARTEX), Иваново, ИГПУ, 2019.– С.304– 307.
  159. Абдуллин, И.Ш. Технологические свойства целлюлозосодержащих материалов легкой промышленности плазменной модификации, влияющих на форму проектируемого изделия [Текст] /И.Ш. Абдуллин, Э.А. Хамматова // Сборник статей V Межд. симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. – Иваново, ИГХТУ, 2008. – С. 410– 413.
  160. Хамматова, Э.А. Использование текстильного наноматериала для создания одежды [Текст] /Э.А. Хамматова // Материалы Межд. научной конференции «Современные наукоемкие технологии». – Израиль, РАЕ, 2010. – С. 176– 177.
  161. Вишневская, О.В. Современные методы нанесения покрытия на текстиль [Текст] /О.В. Вишневская // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 18. – С. 69–72.
  162. Сергеева, Е.А. Анализ способов модификации волокнистых материалов [Текст] /Е.А. Сергеева, И.Ш. Абдуллин, Л.А. Зенитова, К.Д. Костина //Вестник Технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 20. – С. 164–167.
  163. Ricard, A. Plasma Surface Interactions and Processing of Materials [Text] /A. Ricard // Kluwer Academic Publishers. – Kluwer, 1990. – P. 200.
  164. Grant, W.A. The modification of surface layers by ion implantation [Text] / W.A. Grant, J.S. Williams // Science Progress. – Oxf., 1976. – V. 63. – № 249. – P. 27 – 64.
  165. Кумпан Е.В. Повышение механических свойств материалов легкой промышленности на основе натуральных и синтетических полимерных волокон, модифицированных потоком высокочастотной плазмы пониженного давления [Текст] /Е.В. Кумпан, И.Ш. Абдуллин, В.В. Хамматова //Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №10. – С. 166–169.
  166. Вишневская, О.В. Исследование влияния, сформированного в ННТП гидрофобного покрытия на гигиенические свойства материалов легкой промышленности [Текст] /О.В. Вишневская, Э.Ф. Вознесенский, Р.Г. Ибрагимов, М.Д. Гаврилов, Ю.В. Харापудько // Вестник Технологического университета. – 2018. – Т. 21. – № 1. – С. 90 – 93.
  167. Гарифуллин, А.Р. Исследование прочности на растяжение СВМПЭ волокон, модифицированных высокочастотным емкостным разрядом [Текст] /А.Р. Гарифуллин, И.Ш. Абдуллин, К.Н. Галямова, Е.А. Скідченко // Материалы научно-технической конференции «ПОЛИКОМТРИБ-2015». – Гомель: ИММС им. В.А. Белого, 2015. – С. 44–45.
  168. Пат. RU 2078865, МПК D06M 15/568, Способ обработки текстильных материалов / В. Е. Дербишер, В. Д. Васильева, Е. В. Дербишер, С. А. Орлова; заявл. 26.05.2006; опубл. 10.05.1997.
  169. Пат. 2307207 Российская Федерация, МПК D06M 15/568. Способ обработки текстильных материалов / В. Д. Васильева, В. Е. Дербишер, Е. В. Дербишер, С. А. Орлова, С. Н. Бондаренко; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Волгоградский государственный технический университет (ВолГТУ) ; заявл. 26.05.2006; опубл. 27.09.2007.

170. Пат. 2510436 Российская Федерация, МПК D06N 3/04, B32B 27/04. Огнестойкий многослойный материал / Д. В. Лабок, Т. Б. Сорокина, Б. М. Михайлов, Т. А. Хохлова, Н. Е. Герасина, Л. Л. Максимова, Т. Н. Плахута; заявитель и патентообладатель ОАО «ЦНИИПИК». – № 2012140141/05; заявл. 20.09.2012; опубл. 27.03.2014.
171. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М. Л. Кербер [и др.]; под ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
172. Беклемышев, В.И. Пат. № 2408755 РФ Состав для антисептической обработки тканых материалов [Текст] /В.И. Беклемышев, И.И. Махонин, С.В. Дронов, И.И. Шавва, Н.А. Локонова, М.М. Афанасьев, П.И. Махонин, В.А. Солодовников: патентообладатели Закрытое акционерное общество "Институт прикладной нанотехнологии", Открытое акционерное общество «Валерия». – № 2009120110/05; заявл. 28.05.2009; опубл. 10.01.2011. – Бюл. № 1.
173. Берлин, А.А. Основы адгезии полимеров [Текст] / А.А. Берлин, В.Е. Басин. – М.: Химия, 1969. – 130 с.
174. Craighead, H.G. Textured thin film. Si solar absorbers using reactive ion etching [Text] / H.G. Craighead, R.F. Howard // Journal of Applied Physics Lett. – 1980. – V.37. – №7. – P. 653–655.
175. Прутская, М.А. Эффективность модификации полимерных диэлектриков в тлеющем и барьерном разряде [Текст] / М.А. Прутская // III Всесоюз. симп. по плазмохимии: тез. докл. – М., 1979. – С.328–330.
176. Токарев, В.Г. Исследование плазменной модификации поверхностей полимерных материалов [Текст] / В.Г. Токарев, В.И. Гриневич, А.И. Максимов, В.В. Рыбкин // Химия и химическая технология. – 1979. – Т.12. – С.184–187.
177. Stefeska, M. Atmospheric -pressure plasma treatment of ultrahigh molecular weight polyethylene fibres [Text] / M. Stefeska, J. Rahel, M. Cernak, I. Hudes, M. Micula, M. Mazur // Contributed Papers of 14 th International symposium on plasma chemistry. – Prague, 1999. – V.3. – P.1251–1254.
178. Муранова, Г.А. Ионная полировка оптических поверхностей [Текст] / Г.А. Муранова // Оптико-механическая промышленность. – 1979. – № 5. – С. 33 – 35.
179. Абдрашитов, Э.Ф. Поверхностная плазмохимическая модификация эластомеров [Текст] /Э.Ф. Абдрашитов, А.Н. Пономарев //IV Всесоюзный симп. по плазмохимии: тез. докл. – Днепропетровск, 1984. – С. 96 – 97.
180. Пат. 2488652 РФ, МПК7 D 06 M 11/34, D 06 M 13/02, D06 M 13/256. Способ изготовления модифицированного волокна животного происхождения /А.Тагаки, С.Кацуен, К. Осимо (Япония); заявитель и патентообладатель Курасики Босеки Кабусики Кайся (Япония). – № 2012105009/05; заявл. 23.06.2010; опубл. 27.07.2013. – Бюл. № 21. – 26 с.
181. Родловская, Е.Н. Защита текстильных материалов от биоповреждений с помощью бигуанидинбутил- и аминобутилсодержащих органосилоксановых покрытий, иммобилизованных на поверхности волокон /Е.Н. Родловская, Б.А. Измайлов, В.А. Васнев, В.М. Горчакова, О.В. Ямбулатова, Е.С. Мишина // Пластические массы. – 2011. – №5. – С. 60 – 64.
182. Кутепова, Н. П. Поиск новых путей предотвращения биоповреждений сырья /Н. П. Кутепова, Н. З. Вальшин // Тез. докл. V Межрегиональной научно-практической конференции «Развитие меховой промышленности России», - М.: НИИМП, 2003. – С.4 – 5.
183. Dobb, M. G. Fine and Ultra-fine Structure of Mammalian Keratin / M. G. Dobb, & J. Sikorskia //The Textile Institute. – 2008. – V. 60 (11) . – P.497 – 498.
184. Пат. № 2401349 РФ Способ антимикробной отделки целлюлозосодержащего текстильного материала /Е.В.Волошановский, В.Н. Голубев, К.В. Сергеев:

- патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие Центральный научно-исследовательский институт хлопчатобумажной промышленности (ФГУП ЦНИХБИ) (RU).–№ 2009106728/05; заявл. 26.02.2009; опубл. 10.10.2010. – Бюл. № 28.
185. Пат. № 2640277 РФ Способ получения антимикробного серебросодержащего целлюлозного материала /Е.В.Ерохина, В.Н. Галашина, Н.С.Дымникова, Т.Н. Богачкова, А.П. Морыганов, С.А.Дьячин, А.Г.Старостин: патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А.Крестова (ИХР РАН) (RU).–№ 2016111535; заявл. 29.03.2016; опубл. 27.12.2017.
  186. Шубина, В.В. Применение пены при малосминаемой отделке тканей многоосновными карбоновыми кислотами [Текст] / В.В. Шубина, В.В. Павутницкий // Текстильная промышленность. – 2007, №8. – С. 30–34
  187. Safonov, V.V. Combined dyeing technology for formaldehydefree and lowshrinkable finishing of linen and silk fabrics / V.V. Safonov, A.E. Tretyakova //Textile Industry Technology. – №7(336) 2011. – P.92 – 95
  188. Третьякова, А.Е. Синергетический эффект в процессах малосминаемой отделки льна в присутствии поликарбоновых кислот [Текст] /А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов, Е.В. Молчанова // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2013, №5. - С. 56 – 60
  189. Третьякова, А.Е. Модифицирование целлюлозного волокна комплексообразующими препаратами [Текст] /А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов, У.В. Ситникова // Технология текстильной промышленности. – 2016. – № 2 (362). – С.132 – 138.
  190. Дымникова Н.С., Ерохина Е.В., Морыганов А.П. Биологически активные текстильные материалы для изделий медицинского и косметического назначения // Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. - 2019. - №6. - С. 16-21.
  191. Dymnikova N. S., et al. Optimization of Conditions for Synthesis of Ultrafine Silver Particles in Hemp Fiber Extract // Inorganic materials: applied research. - Vol. 11.- No. 2.- 2020.- p.385-393.
  192. Бубело, А.Д. Отделка кожевенного спилка для создания комплекса защитных свойств: автореф. дис.канд. техн. наук / А.Д. Бубело. – М., 1989.–26 с.
  193. Технология формирования полимерного покрытия на кожевенном спилке: сб. научно - исследовательских работ ЦНИИКП. – М.: ЦНИИКП, 2003. – С. 44 – 49.
  194. Патент 2079531, МПК С09D175/08. Водная полиуретановая эмульсия для отделки кожевенного сырья / Луиджи Локати, Джованни Калчати, Эцио Конти, Антонио Карлесси; заявитель и патентообладатель Комет Инджиниринг С.р. – № 4613703/04; заявл. 12.07.1988; опубл. 20.05.1997. – 11с.
  195. Пат. 2148083, МКП С14С11/00. Способ отделки велюра / М.И. Кунц, Г.Г. Шлык, Н.А. Кривошеева, Е.М. Кириченко, М.М. Дорофеев; заявитель и патентообладатель Центральный научно-исследовательский институт кожевенно-обувной промышленности. – № 99116078/12; заявл. 22.07.1999; опубл. 27.04.2000. – 8с.
  196. Пат. 1682397, МКП С14С11/00. Способ отделки кожевенного спилка / А.Д.Бубело, Г.Ф. Есина, Н.К. Барамбойм, М.Г.Фелин, А.Л.Сокольский. А.В.Геворкян; заявитель и патентообладатель Московский технологический институт легкой промышленности. – № 4670217/12; заявл. 31.03.1989; опубл. 07.11.1991. Бюл.№37.
  197. Мирзамуратова Р.Ш., Калдыбаев Р.Т., Байрамоглу Е.Е., Темиршиков К.М., Байсеитова И.С. Влияние травяных экстрактов на прочность кожи // Технология текстильной промышленности. 2023. №4(406). С. 81-86.
  198. Лавриненко, С. В. Модификация природных волокон наночастицами металлов с целью придания им качественно новых свойств [Текст] /С. В. Лавриненко, С.П. Губин, В. В. Сафонов //Инновации молодежной науки: тез. докл. Всерос. науч. конф. Ибб молодых ученых /С.– Петербургск. гос. ун-т технологии и дизайна. – СПб.: ФГБОУВПО «СПГУТД». – 2012. – С. 48.

199. Петрова, Е.Н. Нанотекстиль и дизайн одежды [Текст] / Е.Н. Петрова // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2016. – №4. – С. 109 – 112.
200. Абдуллин, И.Ш. Высокочастотная плазменная обработка в динамическом вакууме капиллярно-пористых материалов. Теория и практика применения [Текст] / И.Ш. Абдуллин, Л.Н. Абуталлипова, В.С. Желтухин, И.В. Красина. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2004. – 428с.
201. Чешкова, А. В. Использование ВЧ-нагрева при ферментативной расшлихтовке и перекиси беления тканей [Текст] / А.В. Чешкова, В.С. Побединский, В.И. Лебедева // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 1994. – №6. – С.51.
202. Абдуллин, И.Ш. Высокочастотная плазменная обработка в динамическом вакууме капиллярно-пористых материалов. Теория и практика применения [Текст] / И.Ш. Абдуллин, Л.Н. Абуталлипова, В.С. Желтухин, И.В. Красина. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2004. – 428с.
203. Рыбкин, В.В. Низкотемпературная плазма как инструмент модификации поверхности полимерных материалов [Текст] / В.В.Рыбкин //Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т.6. – №3. – С. 58-63.
204. Гильман, А.Б. Структурные превращения в объеме полипропилена под действием плазмы [Текст] /А.Б. Гильман, Л.А. Ришина // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Серия Б. Т. XI-5. Прикладная химия плазмы. – 2006. – С. 183 – 188.
205. Энциклопедическая серия. Энциклопедия низкотемпературной плазмы под ред. В.Е. Фортова. Серия Б. Справочные приложения, базы и банки данных. Тематический том XI-5. Прикладная химия плазмы. Глава 4. Влияние заряда, образующегося в поверхностных слоях полимеров под действием тлеющего разряда, на гидрофилизацию поверхности. Под ред. Ю.А. Лебедева, Н.А. Платэ, В.Е. Фортова [Текст]. – М: Янус-К, 2006. – С. 173 – 182.
206. Хамматова, Э.А. Разработка технологий производства модифицированных композиционных волокнистых материалов, применяемых в нефтехимическом и нефтеперерабатывающем комплексах [Текст] /Э.А. Хамматова, **Р.Ф. Гайнутдинов**, Ю.Н. Матвеев. Монография. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2016. – 264 с.
207. Баранцев, В.М. Модификация поверхности материалов легкой промышленности полупроводниковыми оксидами в условиях микроволнового облучения [Текст] / В.М. Баранцев, Т.Е. Платова, Н.В. Богданов // Сборник трудов Международной научно-технической конференции, посвящённой 105-летию со дня рождения А.Н. Плановского «Повышение эффективности процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности». – Москва: МГУДТ, 2016. – С. 141–144.
208. Перепелкин, К.Е. Изменение механических свойств параамидных нитей при термическом старении [Текст] /К.Е. Перепелкин, И.В. Андреева, Г.П. Мещерякова // Химические волокна. – 2006. – №5. – С.44-49.
209. Шикова, Т.Г. Тепловые эффекты при действии кислородсодержащей плазмы на поверхность полимеров [Текст] / Т.Г. Шикова, В.А. Титов, С.А. Смирнов, В.В. Рыбкин // 3-й Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии: сб. материалов, – Иваново: ИГХТУ. – 2002. – Т.1. – С.75– 78.
210. Жерносек С.В., Ольшанский В.И. Модификация структуры композиционных текстильных материалов в условиях воздействия СВЧ-излучения// Технология текстильной промышленности. 2020. №6 (390). С. 41-43.
211. Li, a Q. Effects of ultrasonic treatment on wool fibre and fabric properties [Text] / Q.Lia, T. Lina, X. Wangab // Journal of the Textile Institute. – 2011, on 13 June. – P. 1 – 4.
212. Холмберг, К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах [Текст] / К. Холмберг, Б. Йенсон, Б. Кронберг, Б. Линдман. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.
213. Исикава, Н. Соединения фтора. Синтез и применение [Текст] / Н. Исикава. – М.: Мир, 1997. – С. 161–166.

214. Пат. 2394956 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> D 6 M13/48, D 6 M15/353, C 8 F 2200/24. Способ получения защитного гидрофобного и олеофобного покрытия на текстильном материале [Текст] / А. М. Музафаров, О.А.Серенко, А.М. Мышковский, Л.Н. Никитин, Л.М. Полухина, Н.В. Евсюкова; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН). – № 2008148191/04; заявл. 09.12.2008; опубл. 20.07.2010. – Бюл. № 2. – 12 с.
215. Бархударян, В.Г. Влияние внешнего воздействия на молекулярные характеристики полиамида и подиакрилонитрила [Текст] / В.Г. Бархударян, А.Г. Саркисян // Пластические массы. – 2007. – №10. – С.12-13.
216. Кутепов, А.М. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов [Текст] /А.М. Кутепов, А.Г. Зазаров, А.И. Максимов. – М.: Наука, 2004. – 496 с.
217. Цикаридзе, Ц. П. Повышение качества тканей при обработке ИК-лучами [Текст] /Ц. П. Цикаридзе, Ц. Г. Холенидзе //Текстильная промышленность. – 1990. – №11. – С. 71 – 72.
218. Ольхов, Ю.А. Влияние гамма-радиации на молекулярно-топологическую структуру полиэтилена [Текст] / Ю.А. Ольхов, С.Р. Аллаяров, Ю.Н. Смирнов, О.М. Ольхова, Г.П. Белов // Химия высоких энергий. – 2005. – Т.39. – №6. – С. 428-437.
219. Ольхов, Ю.А. Радиационное модифицирование аморфно-кристаллических армированных термопластов. I. Полиамид-6 [Текст] / Ю.А. Ольхов, Ю.Н. Смирнов, О.М. Ольхова //Пластические массы. – 2006. - №2. – С. 16-23.
220. Магеррамов, А.М. О структурных аспектах радиационного модифицирования диэлектрических свойств полиолефинов [Текст] /А.М. Магеррамов, М.К. Дашдамиров // Хим. выс. энергий. – 2005. –Т.93. – №3. – С. 176-182.
221. Радиационная химия полимеров [Текст] / Под. ред В.А. Каргина. – М.: Наука, 1973. – 455 с.
222. Сирота, А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов [Текст] / А.Г. Сирота. – СПб.: Химия, 1969. – 126 с.
223. Конкин, А.А. Полиолефиновые волокна [Текст] / А.А. Конкин, М.П. Зверев. – М.: Химия, 1968. – 278 с.
224. Гордиенко, В.П. Действие УФ-облучения на структуру и свойства полиэтилена, содержащего неорганические добавки различной степени дисперсности [Текст] / В.П. Гордиенко, Ю.М. Вампиров, Г.Н. Ковалева // Пластические массы. – 2008. - №4. – С. 6 - 8.
225. Шибанов, А.В. Интенсификация удаления сопутствующих примесей хлопкового волокна в процессе в процессе беления с ультразвуком [Текст] / А.В. Шибашов, Ф.Ю. Телегин //Изв. ВУЗов. Технология текстильной промышленности.- 2009.- №3.- С.48-51
226. Шибанов, А.В. Изучение влияния ультразвукового поля на процесс перекисного беления хлопкового волокна [Текст] / А.В. Шибашов, С.Ю. Шибашов //Изв. ВУЗов. Технология текстильной промышленности.- 2007.-№3.- С.70-71
227. Пат. 2485224 РФ, МПК<sup>7</sup> D 1 C 3/00. Способ карбонизации шерстяного волокна [Текст] /С.В. Смирнова, В.Ю. Шибашов, А.Б. Кочергин, С.Ю. Шибашова; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Ивановский государственный химико-технологический университет». – №2011150047/12; заявл. 08.12.2011; опубл. 20.06.2013. Бюл. №17. – 5 с.
228. Ананьев, В.В. Модификация полиэтилена, инициированная ультразвуком [Текст] / В.В. Ананьев, М.И. Губанова, И.А. Кириш // Пластические массы. – 2008. - №6. – С. 7- 8.
229. Новоселова, Л. Ю. Волокнистые полипропилен-полистирольные материалы, полученные с использованием ультразвука [Текст] / Л.Ю. Новоселова, Е.Е.

- Сироткина // Пластические массы. – 2006. – №9. – С. 40-44.
230. Смирнова, С.В., Бобылев Н.С. Крашение шерстяного волокна, модифицированного ультразвуковыми волнами // Сб. материалов Междунар. научно-техн. конф.«Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности» (ИННОВАЦИИ-2018). – М.: РГУ им. А.Н.Косыгина, 2018. – С. 240-241.
231. Duran, K. Pretreatment of cotton fabric by aid of continuous ultrasonic machine [Text] / K. Duran, A. Korlii, S. Perincek, I. Bahtiyari // Ind. text. – 2009. – V. 60, №. 1. – P. 3–10.
232. Belz, K.H. Energieeffizientes Ultraschall-Waschen von Schmalgeweben [Text] /K.H. Belz, M. Hecht // Melliand Textilbvr. – 2009. – V. 90. – №. 3. – P. 90–91.
233. Попов, П.И. Установка для термообработки ткани коротковолновым ИК-излучением [Текст] / П.И. Попов, Е.А. Тортев, В.А. Круженькин //Текстильная промышленность. – 1991. – №6. – С.40 – 41.
234. Van Langenhove, L. Studiu comparativ intre trei tipuri de metode de cotonizare in ultrasunete pentru cresterea procentului de in cotonizat in firele din amestec in-bumbac Sirghie Cecilia [Text] / L. Van Langenhove, B. Sorin, V. Papaghiuc // Ind. text. – 2008. – V. 59, №. 4. – P. 154–161.
235. Karaboga, C. Use of ultrasonic technology шт enzymatic pretreatment processes of cotton fabrics [Text] /C. Karaboga, A.E. Korlu, K. Duran, M.I. Bahtiyari (Ege University, Izmir, Turkey) // Fibres and Text. East. Eur. – 2007. – V. 15, №. 4. – P. 97–100.
236. Opwis, K Einsatz von Ultraschall dusen zur Funktionalisierung textiler Materialien / K. Opwis, E. Bach, D. Knittel, E. Schollmeyer [Text] //Melliand Textilber. – 2009. – V. 90. – №. 3. – P. 104–106
237. Черемухина, И.В. Различные способы физической модификации армированных реактопластов [Текст] / И.В. Черемухина, В.Н. Студенцов, А.Б. Мурадов //Пластические массы. – 2007. – №3. – С. 12-16.
238. Калганова, С.Г. Электротехнология нетепловой модификации полимерных материалов в СВЧ электромагнитном поле [Текст] / С.Г. Калганова. – Дисс. на соиск. уч. степ. докт. техн. наук. Саратов. – 2009. – 339с.
239. Жерносик, С.В. Модификация структуры композиционных материалов легкой промышленности в условиях воздействия СВЧ-излучения [Текст] /С.В. Жерносек, В.И. Ольшанский //Технология текстильной промышленности. № 6 (390). – 2020. – С.41–43
240. Бизюк, А.Н. Исследование влияния СВЧ-излучения на показатели качества тканых полотен [Текст] / А.Н. Бизюк, С.В. Жерносек, В.И. Ольшанский, Н.Н. Ясинская // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2014. – №2. – С. 17– 20
241. Ольшанский, А.И. Исследование влагообмена при сушке натуральных тканей в электромагнитном поле сверхвысокой частоты [Текст] /А.И. Ольшанский, В.И. Ольшанский, С.В. Жерносек // Инженерно-физический журнал. – 2014. – Т. 86. – №. 5. – С. 1041-1048.
242. Бизюк, А.Н. Влияние СВЧ-излучения на физико-механические свойства материалов легкой промышленности [Текст] /А.Н. Бизюк А.Н., С.В. Жерносек, В.И. Ольшанский, Н.Н. Ясинская // Изв. вузов. Технология легкой промышленности. – 2013. – Т. 20, № 2. – С. 16-19
243. Бизюк, А.Н. Исследование пропитки материалов легкой промышленности в поле СВЧ-излучения [Текст] / А.Н. Бизюк, С.В. Жерносек, В.И. Ольшанский, Н.Н. Ясинская //Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2014. Вып. 26. – С. 21–28
244. Li, Q. Thermal and mechanical properties of ultrasonically treated wool [Text] /Q.Li, C. J. Hurren, H. Yu, C. Ding, X. Wang //Textile research Journal. – 2011. – October. – P.12 – 16.

245. Марущак, А.С. Влияние ультразвуковых колебаний на физико-механические свойства материалов легкой промышленности из полиэфирных волокон [Текст] /А.С. Марущак, В.И. Ольшанский, С.В. Жерносек // Материалы докладов 52-й Международной научно-технической конференции преподавателей и студентов в двух томах. – 2019. – С. 364 – 366.
246. Коновалова, М.В. Поверхностная модификация и крашение полиэфирных волокон с использованием магнитоактивированных водных растворов [Текст] / М.В. Коновалова, Ю.М. Рабаева // Химические волокна. – 2007. – № 4. – С. 41-44.
247. Мирзамуратова Р.Ш., Калдыбаев Р.Т., Байрамоглу Е.Е., Темиршиков К.М., Байсеитова И.С. Применение электрохимически активированных растворов в технологических процессах производства кожи и меха // Технология текстильной промышленности. 2022. №1 (397). С. 206-211.
248. Kan, C.W. Interaction of laser on some textile properties of polyethylene terephthalate [Text] /C.W. Kan // Nucl. Instrum, and Meth. Phys. Res. B. – 2008. – V. 266. – №. 1. – P. 79–85.
249. Тараканов, Б.М., Иванова Е.В. Особенности взаимодействия инфракрасного лазерного излучения с полимерными материалами [Текст] / Б.М. Тараканов, Е.В. Иванова. -М., 1995.6С.-Деп.В ВИНТИ 10.П.95. П 3002,В-95.
250. Гусев, В. Е. Прядение шерсти и нефтехимических волокон [Текст] /В. Е. Гусев. – М.: Легкая индустрия. – 1974. – 550с.
251. Корабельников, Р. В. Теоретические предпосылки изучения процесса перемещения (миграции) инородных примесей в волокнистой массе [Текст] / Р.В. Корабельников, А.Р. Корабельников, Д.А. Лебедев // Технология текстильной промышленности. – 2010. – №2. – С. 41 – 44.
252. Оулет, Р. Технологическое применение низкотемпературной плазмы [Текст] / Р. Оулет, М. Барбье, П. Черемисинофф и др. / Пер. с англ. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 144 с.
253. Полак Л.С. Теоретическая и прикладная плазмохимия [Текст] / Л.С. Полак, А.А. Овсянников, Д.И. Словецкий. – М.: Наука, 1975. – С.14 – 24, 222.
254. Максимов, А.И. Возможности и проблемы плазменной обработки тканей и полимерных материалов [Текст] / А.И. Максимов, Б.Л. Горберг, В.А. Титов // Текстильная химия. – 1992. – С.101– 118.
255. Князев, Б.А. Низкотемпературная плазма и газовый разряд. Учебное пособие [Текст] / Б.А. Князев. – Новосибирск: Изд-во Новосиб. гос. ун-та, 2003. – 290с.
256. Абдуллин, И.Ш. Влияние потока низкотемпературной плазмы на свойства материалов легкой промышленности [Текст] / И.Ш. Абдуллин, В.В. Хамматова. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2004. – 216 с.
257. Исследование плазменной модификации поверхностей полимерных материалов [Текст] / В.Г. Тобакарев // Химия и химическая технология. – 1979. – Т. 12. – С. 184 – 187.
258. Matarrese, E. Study of the plasma [Text] / E. Matarrese, R. Lamendola, R. D'Agostino. – Treated polyimide surface and the chemistry of aluminisium – polymer interface: Contributes Papers of 14 th international symposium on plasma chemistry. – Prague, 1999. –V. 3. – P. 1227 – 1232.
259. Семешко, О. Я. Применение электроразрядной нелинейной кавитации при очистке шерстяного волокна [Текст] / О.Я. Семешко, А.В. Ермолаева, Ю.Г. Сарибекова //Тез. докл. Междунар. научно-техн. конф. «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (Текстиль 2009). – М.: 2009. – С. 191 – 192.
260. Сарибекова, Ю.Г. Влияние модификации поверхности шерсти электроразрядной нелинейной объемной кавитацией на процесс крашения кислотными красителями [Текст] /Ю.Г. Сарибекова, А.В. Ермолаева, С.А. Мясников //Проблемы легкой и текстильной промышленности Украины. – 2010. – № 1. – С. 47–50.



261. Энциклопедическая серия. Энциклопедия низкотемпературной плазмы под ред. В.Е. Фортова. Серия Б. Справочные приложения, базы и банки данных. Тематический том XI-5. Прикладная химия плазмы. Глава 5. Структурные превращения в объеме полипропилена под действием плазмы / Под ред. Ю.А. Лебедева, Н.А. Платэ, В.Е. Фортова [Текст]. – М: Янус-К, 2006. – С. 183 – 186.
262. Kurdi, J. Study of He/NH<sub>3</sub> plasma mixtures for stable surface modification of polypropylene (PP) application to aluminium – PP adhesion [Text] /J. Kurdi, M. Tatoulian, J. Amouroux, F. Arefi-Khonsari // Contributed Papers of 14 th International Symposium on Plasma Chemistry. – Prague, 1999. – P.1773–1779.
263. Reitz, U. Barrierentladungen zur plasmagestützten Oberflächenbehandlung [Text] /U. Reitz //Contributed Papers of International Conference on PhD. – Technical University Braunschweig. – 1995. – P. 344 – 346.
264. Wells, R.K. Modeling of non-isothermal glow discharge modification of PTFE using low energy ion beams [Text] / R.K. Wells, M.E. Ruan, J.P.S. Badual // Journal physics chemistry. – 1993. – № 9. – P. 12879 –12881.
265. Шарнина, Л.В. Текстильный материал, как объект плазменной обработки. Гидрофилизация поверхности [Текст] / Л.В. Шарнина, Ф.Ю. Телегина // Известия Вузов: Химия и химическая технология. – 2008. – Т.51. – Вып. 3. – С. 86-90.
266. Митченко, Ю.И. Структурно-химические превращения полимеров, подвергнутых действию газового разряда [Текст] / Ю.И. Митченко, В.А. Фенин, А.С. Чеголя // Высокомолекулярные соединения. – 1989. – Т. А (31), №2. – С. 369– 373.
267. Arefi, F. Metallized Plastics [Text] / F. Arefi, M. Tatoulian, V. Andre, J. Amouroux, G. Lorang // Fundamental and Applied Aspect. – New York: Plenum Press, 1992. – V. 3. – 340 p.
268. Журавлева, С.М. Совершенствование подготовки и печати шерстяных тканей, обработанных низкотемпературной плазмой [Текст] /С.М. Журавлева //Текстильная промышленность. – 1999. – №11–12. – С.37 – 38.
269. Журавлева, С.М. Исследование особенностей печатания шерстяных тканей, подготовленных с использованием обработки низкотемпературной плазмой и беления [Текст] / С.М. Журавлева. – М, 1999. – Деп. в ЦНИИТЭИЛегпром, №3387 – ЛП.
270. Журавлева, С.М. Исследование влияния процессов беления и плазмообработки на свойства шерстяного волокна и процесс колорирования [Текст] / С.М. Журавлева, С.Ф. Садова, В.А. Волков // Современные технологии оборудование текстильной промышленности (Текстиль-99): сб. тезисов докл. Всероссийской научно-техн. конф. – М.: МГТУ. – 1999. – С.107 – 108.
271. Садова, С.Ф. Совершенствование подготовки шерстяных тканей, обработанных низкотемпературной плазмой [Текст] /С.Ф. Садова, С.М. Журавлева // Актуальные проблемы химии и химической технологии (Химия-99): сб. тезисов докл. II Международной научно-техн. конф. – Иваново: ИГТА, 1999. – С.226.
272. Садова, С.Ф. Перспективы обработки шерстяных тканей низкотемпературной плазмой [Текст] /С.Ф. Садова, С.М. Журавлева // Легпромбизнес. – Директор. – 2000. – №8. – С. 10 – 11.
273. Садова, С.Ф. Исследование возможности крашения шерсти, обработанной низкотемпературной плазмой, активными красителями непрерывным способом [Текст] /С.Ф. Садова, М.В. Пыркова //Текстильная промышленность. – 2001. – №5. – С. 42 – 44.
274. Тюрин, Д. Ю. Влияние коронного разряда на электрические свойства шерсти [Текст] /Д.Ю. Тюрин //Тез. докл. Междунар. научно-техн. конф. «Теория и практика разработки оптимальных технологических процессов и конструкций в текстильном производстве». – Иваново: 1997. – С. 221 – 222.
275. Кудрявцева, Т.Н. О некоторых особенностях плазмохимической обработки шерстяных материалов [Текст] /Т.Н. Кудрявцева, Т.М. Александрова, М. Н. Серебрянников //

- Текстильная промышленность. – 1991. – №3. – С. 45.
276. Садова, С. Ф. Физико-химические свойства шерсти, обработанной низкотемпературной плазмой [Текст] / С.Ф. Садова, Н.Н. Баева, Л.Я. Коновалова // Текстильная промышленность. – 1991. – №2. – С. 46 – 47.
  277. Шершнева, Л. В. Низкотемпературная плазма как основа создания современных текстильно-нефтехимических технологий [Текст] /Л.В. Шершнева //Химические волокна. – 2004. – № 6. – С. 32 – 37.
  278. Shahidi, S. Study of surface modification of wool fabrics using low temperature plasma [Text] /S. Shahidi, M. Ghoranneviss, B. Mozazzenchi, A. Rashidi, D. Dorraniyan //Proceedings of the 3rd International Conference on the Frontiers of Plasma Physics and Technology. – 2008. – P. 230 – 236.
  279. Садова, С. Ф. Воздействие плазмы тлеющего разряда на клеточно-мембранный комплекс природного волокна [Текст] / С.Ф. Садова, С.М. Журавлева, Т.А. Телегина //Сб. мат. 3-его Междун. симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. – Иваново. – 2002. – С. 363 – 364.
  280. Садова, С. Ф. Изменение в кутикуле кератинового волокна под действием низкотемпературной плазмы [Текст] / С.Ф. Садова, Т.А. Телегина, А.С. Кечекьян. Изв. РАН. Сер. «Биологическая». – №1. – 1992.– С. 142 – 147.
  281. Molina, R. Low temperature plasma modified wool fabrics: surface study by SEM [Text] / R. Molina, C. Canal, E. Bertran, J.M.D. Tascon, P. Erra // Current Issues on Multidisciplinary Microscopy Research and Education, 2004. – P. 242 – 249.
  282. Садова, С. Ф. Обработка шерстяного волокна в тлеющем разряде [Текст] / С.Ф. Садова, Н.Н. Баева, И.Н. Андреева // Текстильная промышленность. – 1991. – №3. – С.47 – 48.
  283. Ihorsen, W.I. Temporary and permanent fiber-friction increases induced by corona treatment [Text] / W.I. Ihorsen // Textile Res. J. – 1971. – V. 41. – № 4. – P. 331–336.
  284. Schwatz, R. Uber die Beschichtung von Oberflächen mit Barrierenentladungen bei Atmospharendruck [Text] /R. Schwatz //Contributed Papers of International Conference on PhD. – Technical University Braunschweig, 1995. – P. 360 – 365.
  285. Ren, C. S. Improvement of the graft and dyeability of linen by DBD treatment in ambient air [Text] / C.S. Ren, D.Z. Wang, Y.N. Wang // J. Mater. Process. Technol. – 2008. –V. 206. –№ 1–3. – P. 216 –220.
  286. Пичугин, Ю. П. Структура барьерного разряда и синтез озона [Текст] / Ю.П. Пичугин // Тезисы докл. всерос. конф., посвящ. «Озону и другим экологически чистым окислителям, науке и технологиям». – М.: 2005 г.
  287. Самойлович, В.Г. Физическая химия барьерного разряда [Текст] /В.Г. Самойлович, В.И. Грибалов, К.В. Козлов - М.: МГУ. –1989. – 176 с
  288. Смит А.Л. Прикладная ИК спектроскопия: Основы техника, аналитическое применение [Текст] Пер. с англ. Б.Н. Тарасевича под. ред. А. А. Мальцева. - М.: "Мир". – 1985. – 150 с.
  289. Саркисов, О.А. Исследование механизма активации полимерной пленки в барьерном разряде [Текст] / О.А. Саркисов, А.А. Железняков //Полимерные композиты – 2003: тез. докл. межд. науч.- практ. конф. – Гомель: ИММС НАНБ. – 2003. – С. 33-34.
  290. Farmer, A. J. D. Dielectric Barrier discharge treatment of textiles [Text] /A. J. D. Farmer, H.S. Tunner, X.J. Dai //14<sup>th</sup> int. symposium on plasma chemistry. -Prague:1999. –Vol. III. – P. 1131-1135.
  291. Кузьмичев, А.И. Магнетронные распылительные системы. Введение в физику и технику магнетронного распыления [Текст] /А.И. Кузьмичев. – Киев: Аверс, 2008. – 244 с.
  292. Горячко, А.И. Спектрально-кинетические исследования высокочастотного разряда в аргоне при магнетронном напылении магнитного нихрома на диэлектрические микроволокна [Текст] / А.И. Горячко, В.Ю. Бузько, Б. Бойченко, М.Г. Барышев //

- Научный альманах. – 2019. – № 2-2 (52). – С. 67–70.
293. Greene, J.E. Review Article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800 s to 2017 [Text] // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 2017. – V. 35, № 5. – P. 204/1–204/60. Ионно-плазменное распыление
294. Горберг, Б.Л. Перспективы использования метода магнетронного распыления для изготовления материалов легкой промышленности со специальными поверхностными свойствами [Текст] /Б.Л. Горберг, А.А. Иванов, В.А. Стегнин, В.В. Рыбкин, В.А. Титов // Рынок легкой промышленности. – 2007. – № 1 (48). – С. 14–15.
295. Пат. 2403328 С1, МПК D03D11/00. Материал, отражающий инфракрасное излучение [Текст] /Б.Л. Горберг, В.В. Веселов, И.Ю. Белова, Д.М. Васильев, С.В. Королева; заявитель и патентообладатель Ивановская государственная текстильная академия. – № 2009117931/12; заявл. 12.05.2009; опубл. 10.11.2010.
296. Пат. 2398045 С1, МПК С23С14/02, С23С14/35. Способ модификации поверхности текстильного материала [Текст] /Б.Л. Горберг, А.А. Иванов, О.В. Мамонтов, В.А. Стегнин; заявитель и патентообладатель Б.Л. Горберг, А.А. Иванов, О.В. Мамонтов, В.А. Стегнин. – № 2008151794/02; заявл. 25.12.2008; опубл. 27.08.2010.
297. Пат. 2338021 С1, МПК D06М11/83, D03D15/12, D02G3/38, С23С14/35, В82В3/00. Металлизированный материал «Нанотекс» [Текст] /Н.М. Левакова, Е.М. Горынина, Б.Л. Горберг, В.А. Стегнин, А.А. Иванов, О.В. Мамонтов, Э.И. Куликовский, В.В. Орлов; заявитель и патентообладатель Н.М. Левакова. – № 2006146782/04; заявл. 28.12.2006; опубл. 10.11.2008.
298. Пат. 71051 U1, МПК H05K9/00. Защитное покрытие [Текст] / Б.Л. Горберг, Л.Г. Устименко, А.М. Верник, Д.Н. Владимиров, Л.М. Суслов, Е.Н. Хандогина; заявитель и патентообладатель ОАО «Центральное конструкторское бюро специальных радиоматериалов». – № 2007131765/22; заявл. 22.08.2007; опубл. 20.02.2008.
299. Романкевич, М.Л. Обработка полиэтиленовой пленки коронным разрядом [Текст] / М.Л. Романкевич, И.П. Гирко // Механика полимеров. – 1973. – №2. – С. 367.
300. Textile Research Journal [Text]. – 1966. –V. 36. – № 7. – P. 651.
301. Кутепов, А.М. Плазменное модифицирование материалов легкой промышленности: перспективы и проблемы [Текст] /А. М. Кутепов, А. Г. Захаров, А. И. Максимов // Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2002. – Т. XLVI. – № 1. – С.103-115.
302. Mirjalili, M. Effects of corona discharge treatment on some properties of wool fabrics [Text] / M.Mirjalili, S.S. Nasirian, L. Karimi //Afr. J. Biotechnol. 10(83), - 21 December. – 2011. – P. 19436 – 19443.
303. Guizhen, K. Effects of corona discharge treatment on the surface properties of wool fabrics [Text] / K. Guizhen, Y. Weidong, X. Weilin, C. Weigang, S. Xiaolin // J. Mater. Process. Technol. – 2008. – V. 207. –№. 1. – P. 125–129. Англ.
304. Wang, X. Improving the hydrophilic properties of wool fabrics via corona discharge and hydrogen peroxide treatment [Text] /X. Wang, G. Cao, W. Xu //J. Appl. Polym. – Sci. 112. – 2009. – P. 1959 – 1966.
305. Khammatova, E.A. Properties of high – strength aramid fiber textile materials for protective clothing (пер.с англ. Свойства высокопрочных материалов легкой промышленности из арамидных волокон для защитной одежды) [Текст] /Е.А. Khammatova, V.V. Khammatova, **R.F. Gainutdinov** //Fibre Chemistry, Vol. 53, No. 3, September, 2021 (Russian Original No. 3, May– June, 2021). – С. 204– 207.
306. Хамматова, Э.А. Многофункциональные эко-материалы для производства специального назначения [Текст] / Э.А. Хамматова // Материалы XVII Всеросс. научно – практ. конф. с элементами научной школы для студентов и молодых

- ученых «Новые технологии и материалы легкой промышленности». – Казань, КНИТУ, 2021. – С.292– 294.
307. Хамматова, Э.А. Анализ рынка мембранных материалов из гидрофобных полимерных волокон для верхней одежды [Текст] /Э.А. Хамматова, **Р.Ф. Гайнутдинов** // Известия Высших учебных заведений, Серия «Технология текстильной промышленности», 2021, Т. 395 (№5). – С. 19– 22.
308. Хамматова, Э.А. Технологический процесс изготовления образцов модифицированных материалов легкой промышленности [Текст] /Э.А. Хамматова, **Р. Ф. Гайнутдинов**, В. В. Хамматова, А.К. Васильева, Ю.Н. Матвеев // Сборник статей II Международной научно– практической конференции молодых ученых и специалистов «Инновационное развитие легкой промышленности». – Казань: Изд–во КНИТУ, 2018. – С.77– 85.
309. Хамматова, Э.А. Разработка наномодифицированных нетканых материалов для изготовления бактерицидной одежды специального назначения [Текст] /Э.А. Хамматова, **Р. Ф. Гайнутдинов**, В. В. Хамматова, А.К. Васильева, Ю.Н. Матвеев //Текстильная и легкая промышленность, 2018, № 1. – С. 23– 26.
310. Абдуллин, И. Ш. Плазменная модификация природных полимеров как фактор повышения экономической эффективности отделочного производства [Текст] / И. Ш. Абдуллин, Г.Н. Нуруллина, А.А. Азанова //Вестник Казанского технологического университета. -2014. -№4. Т.17. -С.167-168.
311. Александров, А. Ф. Исследование возможности модификации поверхности полимеров при их обработке в разряде при атмосферном давлении [Текст] / А.Ф. Александров, Г. Э. Бугров, К. В. Вавилин // Тезисы докл. 10-й конференции по физике газового разряда. – Рязань, 2000. – С. 164 – 166.
312. Тимошина, Ю.А. Влияние ВЧ плазмы пониженного давления на гигроскопические свойства синтетических волокнистых материалов / Ю.А. Тимошина // Дизайн. Материалы. Технология. – 2021. – № 3. – С. 78–80.
313. Favia, P. Grafting of chemical group onto polymer by means of RF plasma treatments [Text] / P. Favia, R. d'Agostino, F. Palumbo //Technology for biomedical applications. International conference on phenomena in ionized gases. – Toulouse, 1997. – P. 199 – 208.
314. Хамматова, Э.А. Технологический процесс изготовления образцов модифицированных материалов легкой промышленности [Текст] /Э.А. Хамматова, **Р.Ф. Гайнутдинов**, А.К. Василева, Ю.Н. Матвеев /Сборник статей II Межд. научно-практ. конф. молодых учен. и спец. «Инновационное развитие легкой промышленности». – Казань, КНИТУ, 2017. - С. 77-85.
315. Лаврентьева, Е.П. Инновационные разработки в области спецодежды и технического текстиля [Текст] / Е.П. Лаврентьева // Международная научно-техническая конференция «Новое в технике и технологии в текстильной и легкой промышленности»: материалы докладов. – Витебск: ВГТУ, 2015. – С. 61– 62.
316. Gheorghiu, M. Treatment of polyethersulphone films in argon RF discharge [Text] / M. Gheorghiu, J. Sullivan, S.O. Saied, G. Popa //Contributed Papers of 14th International Symposium on Plasma Chemistry. – Prague, 1999. – P. 1837 – 1842.
317. Гайнутдинов, И.С. Очистка и полировка поверхностей подложек в высокочастотной индукционной плазме низкого давления [Текст] / И.С. Гайнутдинов // Физика и химия обработки материалов. – 1977. – № 6. – С. 150 – 152.
318. Арбатский, А.Е. Модификация пленочных полимерных материалов плазмой послесвечения СВЧ-разряда (препринт) [Текст] /А.Е. Арбатский. – М.: ЦНИИАтоминформ, 1988. – 116с.
319. Вознесенский, Э.Ф. Теоретические основы структурной модификации материалов кожевенно-меховой промышленности в плазме высокочастотного разряда пониженного давления [Текст] /Э.Ф. Вознесенский, Ф.С. Шарифуллин, И.Ш.

- Абдуллин. – Казань: КГТУ. – 2011. – 363с.
320. Пономарев, А. Н. Плазмохимическое модифицирование полимеров [Текст] /А.Н. Пономарев, В. Н. Василец, Р. В. Тальрозе // Химическая физика. – 2002. – 1. – Т. 21. – № 4. – С. 96 – 102.
321. Motina, R. Characteristics of the surface of keratin fibers treated with plasma vapor [Text] / R. Motina, P. Jovancic, D. Jovic, E. Bertran // Surface and interfece Anal. – 2003. – № 2. – С. 128 – 135.
322. Абдуллин, И. Ш. Модификация шерстяной ткани потоком плазмы ВЧЕ разряда пониженного давления [Текст] / И. Ш. Абдуллин, В. В. Хамматова, Е. В. Кумпан //Третья Всероссийская конференция молодых ученых «Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-ем тысячелетии». – Томск, 2006. – С. 135 – 138.
323. Раду, К. Д. Действие низкотемпературной плазмы на некоторые волокна [Текст] /К.Д. Раду, Н. Асандей //Текстильная химия. – 1994. – №1. – С. 96 – 97.
324. Вознесенский, Э. Ф. Структурные аспекты модификации натурального кератиносодержащего материала в плазме ВЧ-разряда пониженного давления [Текст] /Э.Ф. Вознесенский, Ф.С. Шарифуллин, И.В. Красина, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – №5. – С. 426 – 429.
325. Шарифуллин, Ф. С. Исследование влияния неравновесной низкотемпературной плазмы на химические характеристики шерсти [Текст] / Ф.С. Шарифуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 11. – С. 611 – 612.
326. Цхай, Е.С. Оптимизация параметров плазменной модификации синтетических волокнистых материалов [Текст] /Е.С. Цхай, Ю.А. Тимошина //XIV Международная научно-практическая конференция с элементами научной школы молодых ученых «Новые технологии и материалы легкой промышленности»: сборник статей. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2018. – С. 141–144.
327. Вознесенский, Э.Ф. Плазменные технологии для получения функциональных материалов легкой промышленности [Текст] / Э.Ф. Вознесенский, Ю.А. Тимошина, И.С. Мифтахов, А.В. Трофимов, Я.О. Желонкин // 27-я Научно-техническая конференция с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника»: сборник материалов. – М.: Новелла, 2020. – С. 106–110.
328. Гришанова, И.А. Исследование свойств, модифицированных полимерных материалов легкой промышленности [Текст] /И.А. Гришанова, А.А. Азанова // Вестник Казанского технологического университета. - № 21. – 2012. – С. 63-66.
329. Желтухин В.С. Математическая модель низкоэнергетичной ионной обработки полиэтилена [Текст] / В.С. Желтухин, И.А. Бородаев, А.А. Шахыров // Всероссийская (с международным участием) конференция «Физика низкотемпературной плазмы – ФНТП- 2017»: сборник тезисов. – Казань: Изд-во Казанского университета, 2017. – С. 148.
330. Нуруллина, Г.Н. Преимущества и проблемы плазменной обработки текстиля [Текст] /Г.Н. Нуруллина, Г.Р. Саломатина, Н.В. Головина, О.В. Дудков //Электронный научный журнал. – 2017. – № 3-1 (18). – С. 132–135.
331. Вознесенский, Э.Ф. Плазменные технологии для получения функциональных материалов легкой промышленности [Текст] /Э.Ф. Вознесенский, Ю.А. Тимошина, И.С. Мифтахов, А.В. Трофимов, Я.О. Желонкин //27-я Научно-техническая конференция с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника»: сборник материалов. – М.: Новелла, 2020. – С. 106–110.
332. Хамматова Э. А. Функциональные материалы технического назначения. Монография [Текст] /Э.А. Хамматова, **Р. Ф. Гайнутдинов**. – Казань: Изд– во КНИТУ, 2020. – 142 с.
333. Бигеев К.Р. Влияние неравновесной низкотемпературной плазмы на пористую структуру кож из шкур рыб различных видов дубления// Технология текстильной промышленности. 2022. №5 (401). С. 113-117.

334. Низамова Д.К., Рахматуллина Г.Р., Тихонова В.П., Ахвердиев Р.Ф. Исследование влияния плазменной обработки на термостабильность дермы шкур лосося /Технология текстильной промышленности. 2022. №1(397). С. 187-191.
335. Максимов, А.И. Физическая химия плазменно-растворных систем [Текст] /А.И. Максимов, А.В. Хлюстова // Сборник трудов V Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии: Ивановский гос.хим-технол.университет, 2007. – №6. – С.58 – 60.
336. Maximov, A.I. Physics, Chemistry and Applications of the AC Diaphragm Discharge and Related Discharges in Electrolyte Solutions [Text] / A.I. Maximov // Contr. Plasma Phys. – 2007. – V. 46. – № 1 – 2. – P. 1 – 8.
337. Sergeeva, E. Modification of the surface properties of textile fibers and materials using plasma treatment [Text] / E. Sergeeva, Y. Bukina, A. Ibatullina // Plasma physics and plasma technology: VII International Conference – Minsk: Kovcheg, 2012. – P. 667-670.
338. Абдуллин, И.Ш. Применение потока плазмы ВЧЕ-разряда в производстве кожи и меха [Текст] / И.Ш. Абдуллин, А.А. Азанова, И.Х. Исрафилов, М.Ф. Шаехов // 3-й Межд. симп. по теор. и прикл. плазмохимии. сб. материалов. – Плес, 2002. – С.303 – 304.
339. Yasuda, H. Plasma for Modification of Polymers / H.Yasuda // Macromol.Sci. Chem. – 1976.– P. 383-420.
340. Денисова, Н.В. Прямые и обратные задачи исследования излучающей неравновесной низкотемпературной плазмы [Текст] / Н.В. Денисова //Дисс. на соиск. уч. ст. докт. физ.-мат. наук. – Новосибирск, 2009. – 315с.
341. Hall, J. R. Activated Gas Plasma Surface Treatment of Polymers for Adhesive Bonding, Part II [Text] / J. R.Hall, C A. L. Westerdahl, M. J. Bodnar // Picatinny Arsenal Technical Report 4001 // Appl. Polymer Sci. – 1969. – №13. – P. 31-42.
342. Бугаенко, Л.Г. Химия высоких энергий [Текст] / Л.Г. Бугаенко, М.Г. Кузьмин, Л.С. Полак. – М.: Наука, 1983. – 152 с.
343. Рыбкин, В.В. Низкотемпературная плазма как инструмент модификации поверхности полимерных материалов [Текст] / В.В. Рыбкин //Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т.6. – №3. – С. 58-63.
344. Ибатуллина, А. Р. Создание композиционных материалов на основе арамидных волокон с применением плазменной обработки [Текст] / А. Р. Ибатуллина, Е. А. Сергеева // Дизайн. Материалы. Технология. – 2012. – №5(25) – С. 38– 44.
345. Сергеева, Е.А. Физико-математическое моделирование плазменной модификации поверхностного нанослоя синтетических тканей [Текст] / Е.А. Сергеева, В.С. Желтухин, С.В. Илюшина // Нанотехника. – 2011. –№ 2. – С. 75–78.
346. Азанова, А.А. Плазменная модификация трикотажных полотен [Текст] / А.А. Азанова // Дизайн. Материалы. Технология. – 2013. – Т. 2, № 27. – С. 86-88.
347. Тимошина, Ю.А. Разработка трикотажных и нетканых волокнистых материалов с антибактериальными свойствами. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук [Текст] / Ю.А. Тимошина. – Казань, 2014. – 179 с.
348. Мифтахов, И.С. Статистическая модель удаления аппарата с дисперсного материала в плазме высокочастотного разряда пониженного давления [Текст] /И.С. Мифтахов, Э.Ф. Вознесенский, Ю.А. Тимошина, И.И. Каримуллин, Н.В. Тихонова, И.В. Красина, И.И. Морозова, Л.Ю. Махоткина //Всероссийская (с международным участием) конференция «Физика низкотемпературной плазмы» (ФНТП-2020): сборник тезисов. – Казань: Изд-во «Отечество». – 2020. – С. 77–78.
349. Хамматова Э.А. Технологии производства конкурентоспособных материалов легкой промышленности для специальной одежды (Дизайн костюма). Монография [Текст] / Э. А. Хамматова, Р. Ф. Гайнутдинов, В.В. Хамматова В.В., К.Э. Разумеев. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2018. – 198с.
350. Азанова, А.А. Развитие научных основ регулирования свойств целлюлозо-содержащих трикотажных материалов с помощью неравновесной

- низкотемпературной плазмы: автореф. дис... докт.тех.наук [Текст]. – Казань, 2017. – 32 с.
351. Хамматова, Э.А. Современные технологии обработки материалов легкой промышленности для производства тканей для специальной одежды [Текст] /Э.А. Хамматова, **Р. Ф. Гайнутдинов** // Сборник статей Межд. научно – практического симпозиума «Наука – текстильному производству: новейшие отраслевые научные разработки в сфере технического текстиля и практический опыт их применения. – М.: Изд-во «БОС», 2017. – С.202– 211.
352. Шибашова, С.Ю. Исследование влияния ультразвукового воздействия на гигроскопические свойства полимеров [Текст] / С.Ю. Шибашова, А.В. Шибашов // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2014. – Т. 26, № 4. – С. 48 – 50.
353. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Методы получения экспериментальных образцов наномодифицированных материалов меховой овчины, обработанных в коллоидном растворе наночастиц серебра / Р.Ф. Гайнутдинов И.Ш. Абдуллин, Ф.С. Шарифуллин, А.П. Кирпичников //Вестник Казанского технологического ун-та. – 2014. –Т.14. – № 20. – С. 65–67.
354. Хамматова, Э.А. Теоретические основы управления качеством текстильных материалов для специальной одежды /Э.А. Хамматова. – Казань: Изд-во «КНИТУ», 2022. – 149 с.
355. Описание экспериментальных ВЧЕ плазменных установок [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http:// https://ozlib.com/926529/tehnika/ opisanie \\_Eksperimentalnyh plazmennyh\\_ustanovok/](http://https://ozlib.com/926529/tehnika/opisanie_Eksperimentalnyh_plazmennyh_ustanovok/) (дата обращения 12.10.2021).
356. ГОСТ 11209-2014. Ткани для специальной одежды. Общие технические требования. Методы испытаний [Текст]. – Введ.01.01.2016. – М.: Стандартинформ, 2015. – 18 с.
357. ГОСТ 3813-72 (ИСО 5081-77, ИСО 5082-82) Материалы текстильные. Ткани и штучные изделия. Методы определения разрывных характеристик при растяжении (с Изменениями N 1, 2, 3) [Текст]. – Введ. 01.01.1973, переутв. 01.01.1982 г., 01.09.1990 г., 01.06.1992 г. (ИУС 4-82, 12-90, 9-92). – М.: Изд-во стандартов. – 1973. – 6 с.
358. ГОСТ 9913-90 (СТ СЭВ 5784-86). Материалы текстильные. Методы определения стойкости к истиранию [Текст]. – Введ. 01.05.1990. – М.: Госстандарт России: Издательство стандартов,1991. –12 с.
359. ГОСТ 10550-93 Материалы текстильные. Полотна. Методы определения жесткости при изгибе [Текст]. – Введ.01.01.1995. – М.: Госстандарт России: Издательство стандартов, 1995.–12 с.
360. ГОСТ 3816-81. Ткани текстильные. Методы определения гигроскопических и водоотталкивающих свойств [Текст]. – Введ.01.05.1981. – М.: Госстандарт России: Издательство стандартов, 1981. – 13с.
361. ГОСТ Р 51553-99. Материалы текстильные. Метод определения водоупорности. Испытание гидростатическим давлением [Текст]. – Введ. 29.12.1999. – М.: Госстандарт России: Издательство стандартов, 1999. – 7 с.
362. ГОСТ 29104.4-91. Ткани технические. Метод определения разрывной нагрузки и удлинения при разрыве [Текст]. – Введ. 01.01.1993. – М.: Госстандарт России: Издательство стандартов, 2004. –7 с.
363. Баранова, О.А. Супрамолекулярный гидрогель на основе L-цистеина и наночастиц серебра [Текст]. /О.А. Баранова, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // Журнал структурной химии. – 2014. – Т.55, №1. – С. 174 – 180.
364. Хамматова, Э.А. Разработка текстильного материала с повышенными гигроскопическими свойствами для моделей специальной одежды [Текст] / Э.А. Хамматова // Материалы I Межд. научно - практ. конф. «Модели инновационного развития текстильной и легкой промышленности на базе интеграции университетской науки

- и индустрии. Образование- Наука- Производство». – Казань, КНИТУ, 2015. – С. 3-7.
365. Гайнутдинов, Р.Ф. Наноструктурирование полульняной парусиновой ткани для повышения качества спецодежды / Р.Ф. Гайнутдинов, В.В. Хамматова // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2022. – № 5 (401). – С. 71–77.
366. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Испытания стойкости к нефти экспериментальных образцов текстильных материалов для одежды нефтяников /Р.Ф. Гайнутдинов, В.В. Хамматова //Сборник статей Российско-американской научн. школы-конф. «Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов «РАШХИ-2016». – Казань, КНИТУ, 2016. – С. 136-141.
367. ГОСТ 12.4.220-2002 (ЕН 14325:2004) Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Одежда специальная для защиты от нефтехимических веществ. Общие технические требования [Текст]. – М.: Стандартинформ, 2013. – 20 с.
368. ГОСТ 20743-2012 Материалы текстильные. Определение антибактериальной активности изделий с антибактериальной обработкой [Текст]. – М.: Стандартинформ, 2012. – 16 с.
369. ГОСТ 4.11-81 Система показателей качества продукции. Кожа» [Текст]. – М.: Стандартинформ, 1983. – 12 с.
370. ГОСТ 3123-78. Производство кожевенное. Термины и определения [Текст].– Введ. 10.05.1978. – М.: Гос.ком.СССР по стандартам, 1978. – 42 с.
371. ГОСТ Р ИСО 17076-2-2016 Кожа. Определение сопротивляемости истиранию. Часть 2. Метод шариковой пластины Мартиндейла [Текст]. – М.: Стандартинформ, 2016. – 18 с.
372. ГОСТ 938.1- 67 Кожа. Метод определения содержания влаги [Текст]. – М.: Стандартинформ, 2023 (актуализ). – 12 с.
373. ГОСТ 8971-78 Кожа искусственная, пленочные материалы и обувной картон. Методы определения гигроскопичности и влагоотдачи [Текст]. – М.: Стандартинформ, 1993. – 16 с.
374. ГОСТ ISO 20433-2011 Межгосударственный стандарт кожа. Метод испытания устойчивости окраски к сухому и мокрому трению [Текст]. – М.: Стандартинформ, 2013. – 14 с.
375. ГОСТ 9.060–75 Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению [Текст]. – М.: Стандартинформ, 2023 (актуализ). – 16 с.
376. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Повышение качества кожевенных материалов для спецодежды за счет применения плазменной обработки / Р.Ф. Гайнутдинов, В.В. Хамматова // Известия вузов. Технология легкой промышленности. – 2023. – №1 том 59. С. 93-97. DOI: 10.46418/0021-3489\_2023\_59\_01\_18
377. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Повышение качества суконной ткани для спецодежды после наноструктурирования плазмой / Р.Ф. Гайнутдинов, Э.А. Хамматова // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2022. – № 4 (400). – С. 69-76.
378. ГОСТ 16865-79 Аппаратура для рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализов. Термины и определения [Текст]. – Введ.01.07.1980. – М.: Госстандарт России: Издательство стандартов, 1981. – 11 с.
379. Бондарь, А.Г. Планирование эксперимента при оптимизации процессов химической технологии [Текст] / А.Г. Бондарь, Г.А. Статюха, И.А. Потяженко. – М.: Выща школа, 1980. – 264с.
380. Хамматова, Э.А. Совершенствование технологии промышленного производства конкурентоспособных материалов нового поколения /Э.А. Хамматова, **Р.Ф. Гайнутдинов**, Ю.Н. Матвеев. – Казань: Изд-во «КНИТУ», 2017. – 312 с. – ISBN 978-5-7882-22327-8.
381. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Проведение исследовательских испытаний экспериментальных образцов текстильных материалов, применяемых для



- производства специальной одежды / Р.Ф. Гайнутдинов, В.В. Хамматова // Вестник Казанского технологического ун-та. – 2016. –Т.19. – № 3. – С. 78-82.
382. Хамматова, Э.А. Анализ влияния физико–механических факторов модифицированных материалов легкой промышленности на формы дизайнерских моделей одежды [Текст] /Э.А. Хамматова, **Р. Ф. Гайнутдинов**, В. В. Хамматова // Известия Высших учебных заведений, Серия «Технология текстильной промышленности», 2017, Т. 372(№6). – С. 93– 97.
383. Хамматова, Э.А. Проведение экспериментальных исследований эксплуатационных характеристик, модифицированных композиционных материалов легкой промышленности для одежды специального назначения [Текст] / Э.А. Хамматова, **Р. Ф. Гайнутдинов**, В. В. Хамматова, А.К. Васильева, Ю.Н. Матвеев // VIII Международная научно– практическая конференция: сборник статей; М– во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун–т. – Казань: Изд–во КНИТУ, 2018. – С.99 – 102.
384. Хамматова, Э.А. Разработка прочных материалов легкой промышленности для многофункциональной специальной одежды / Э.А. Хамматова, **Р. Ф. Гайнутдинов**, В. В. Хамматова //Известия Высших учебных заведений, Серия «Технология текстильной промышленности», 2018., Т. 376(№4). – С. 59 – 63.
385. Хамматова, Э.А. Исследовательские испытания механических свойств наномодифицированных материалов легкой промышленности, применяемых для специальной защитной одежды [Текст] /Э.А. Хамматова, **Р. Ф. Гайнутдинов** // Известия Высших учебных заведений, Серия «Технология текстильной промышленности», 2016, Т. 366 (№6). – С. 26– 31.
386. Хамматова, Э.А. Повышение эксплуатационных свойств материалов легкой промышленности для спецодежды за счет применения технологического процесса плазменной модификации [Текст] / Э.А. Хамматова, **Р. Ф. Гайнутдинов**, А. К. Васильева, Ю.Н. Матвеев, В. В. Хамматова //Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 24. – С. 83– 86.
387. Хамматова, Э.А. Разработка инновационных технологических процессов производства материалов легкой промышленности для изделий специального назначения с повышенной стойкостью к химическим реактивам [Текст] /Э.А. Хамматова, **Р.Ф. Гайнутдинов** / Сборник научных трудов Всероссийской научно – практической конференции «Техническое регулирование: базовая основа качества материалов, изделий и услуг» (филиал) ДГТУ, Шахты, Ростовской области. – Новочеркасск: Лик, 2019. – С.144– 147.
388. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Изготовление экспериментальной партии образцов наноструктурированных текстильных материалов с повышенными гигиеническими свойствами /Р.Ф. Гайнутдинов, В.В. Хамматова // Вестник Казанского технологического ун– та. – 2016. –Т.19. – № 4. – С. 81-83.
389. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Исследование свойств высокопрочного текстильного материала для защитной одежды с содержанием нефтехимических волокон / **Р.Ф. Гайнутдинов**, Л.В. Титова, В.В. Хамматова, Э.А. Хамматова //Химические волокна. – 2021. – № 2. – С. 55–59.
390. Хамматова, Э.А. Разработка технологий производства модифицированных композиционных волокнистых материалов, применяемых в нефтехимическом и нефтеперерабатывающем комплексах /Э.А. Хамматова, **Р.Ф. Гайнутдинов**, Ю.Н. Матвеев. –Казань: Изд-во «КНИТУ», 2016. – 264 с. – ISBN 978-5-7882-2004-8.
391. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Разновидности умного текстиля в легкой промышленности / Р.Ф. Гайнутдинов, А.Ю. Пацукова, В.В. Хамматова // Вестник МГХПА. – 2023. – № 1. – С. 239-244.
392. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Электрофизические методы наноструктурирования текстильных материалов, применяемых для производства специальной одежды /

- Р.Ф. Гайнутдинов, В.В. Хамматова // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2015. – № 3 (357). – С. 34–39.
393. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Разработка прочных текстильных материалов для многофункциональной специальной одежды /Р.Ф. Гайнутдинов, Э.А. Хамматова // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2018. – № 4 (376). – С. 59–63.
394. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Влияние потока плазмы на повышение физико-механических свойств технических материалов / **Р.Ф. Гайнутдинов, В.В. Хамматова** // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2020. – № 6 (390). – С. 56–62.
395. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Исследование свойств высокопрочного текстильного материала для защитной одежды с содержанием нефтехимических волокон / Р.Ф. Гайнутдинов, Л.В. Титова, В.В. Хамматова, Э.А. Хамматова //Химические волокна. – 2021. – № 2. – С. 55–59.
396. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Повышение качества спецодежды из наноструктурированных одежных кожевенных материалов /Р.Ф. Гайнутдинов, Э.А. Хамматова // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2023. – № 2 (404). – С. 92-97.
397. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Проведение исследовательских испытаний стойкости к истиранию экспериментальных образцов наноструктурированных текстильных материалов, применяемых в одежде специального назначения / Р.Ф. Гайнутдинов, В.В. Хамматова // Сборник статей XVIII Межд. научно-практ. семинара «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы» (SMARTEX - 2016). Часть 1. – Иваново, ИВГПУ, 2016. – С. 52-56.
398. Хамматова, Э.А. Повышение механических свойств специальной защитной одежды с использованием наномодифицированных текстильных материалов /Э.А. Хамматова, **Р.Ф. Гайнутдинов, Ю.Н. Матвеев** //Сборник статей II Межд. научно-практического симпозиума «Наука — текстильному производству: новейшие отраслевые научные разработки в сфере технического текстиля и практический опыт их применения». – М.: Изд-во «БОС», 2017. – С. 150-158.
399. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Метод повышения стойкости текстильных материалов для спецодежды к агрессивным средам / Р.Ф. Гайнутдинов, В.В. Хамматова //Сборник статей XIV Межд. научно-практ. конф. студ. и молодых ученых «Новые технологии и материалы легкой промышленности». – Казань, КНИТУ, 2017. – С. 316-320.
400. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Анализ требований к материалам защитных швейных изделий специального назначения / Р.Ф. Гайнутдинов, В.В. Хамматова //Сборник статей VIII Межд. научно-практ. конф. «Проблемы дизайн-проектирования и оформления мусульманской и национальной одежды». – Казань, КНИТУ, 2018. – С. 86-89.
401. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Изготовление и проведение испытаний опытных образцов одежды специального назначения из наноструктурированных материалов /Р.Ф. Гайнутдинов, К.Э. Разумеев, В.В. Хамматова //Швейная промышленность. – 2015. – № 3. – С. 34–36.
402. Хамматова, Э.А. Проведение экспериментальных исследований эксплуатационных характеристик, модифицированных композиционных текстильных материалов для одежды специального назначения /Э.А. Хамматова, **Р.Ф. Гайнутдинов, В.В. Хамматова, А.К. Василева, Ю.Н. Матвеев** //Сборник статей VIII Межд. научно-практ. конф. «Проблемы дизайн-проектирования и оформления мусульманской и национальной одежды». – Казань, КНИТУ, 2018. – С. 99-102.
403. Хамматова, Э.А. Совершенствование технологии создания материалов многофункционального технического назначения / Э.А. Хамматова, **Р.Ф. Гайнутдинов, В.В. Хамматова, А.К. Василева, Ю.Н. Матвеев** // Текстильная и легкая промышленность. – 2018. – № 3-4. – С. 25–30.
404. Хамматова, Э.А. Разработка технологий производства многофункциональных композиционных текстильных материалов и их практическая реализация в отраслях экономики российской федерации /Э.А. Хамматова, **Р.Ф. Гайнутдинов, В.В.**

- Хамматова, А.К. Василева, Ю.Н. Матвеев // Текстильная и легкая промышленность. – 2018. – № 3-4. – С. 23–24.
405. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Экспериментальные исследования стойкости к истиранию образцов натуральных текстильных материалов, наноструктурированных потоком низкотемпературной плазмы / Р.Ф. Гайнутдинов, В.В. Хамматова // Сборник статей симпозиума «Современные инженерные проблемы ключевых отраслей промышленности» в рамках Международного научно-технического форума // Вторые международные Косыгинские чтения». – М.: РГУ им А.Н. Косыгина, 2019. – С. 64-70.
406. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Разработка текстильных материалов с повышенной стойкостью к химическим реактивам для изделий специального назначения / Р.Ф. Гайнутдинов, В.В. Хамматова // Материалы XV Международной научно-практической конференции с элементами научной школы для студентов и молодых ученых «Новые технологии и материалы легкой промышленности». – Казань, КНИТУ, 2019. – С. 131-139.
407. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Технологический процесс отделки текстильных материалов с использованием потока «холодной» плазмы пониженного давления / Р.Ф. Гайнутдинов, В.В. Хамматова // Сборник статей VI Межд. научно-техн. конф. «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности» (ИННОВАЦИИ-2020). Часть 1. – М: РГУ им А.Н. Косыгина, 2020. – С. 33-36.
408. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Технология наноструктурирования полульняной парусины для повышения прочности спецодежды / Р.Ф. Гайнутдинов, В.В. Хамматова // Сборник статей XXIII Межд. научно-практ. форума «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы» (SMARTEX - 2020). – Иваново, ИВГПУ, 2020. – С. 153-158.
409. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Разработка качественных материалов для униформы с повышенными механическими свойствами / Р.Ф. Гайнутдинов, Ф.С. Шарифуллин, Л.Н. Абуталипова // Материалы XVIII Всеросс. научно – практ. конф. с элементами науч. школы для студ. и молодых ученых «Новые технологии и материалы легкой промышленности». – Казань, КНИТУ, 2022. – С. 221-224.
410. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Плазменные методы обработки материалов легкой промышленности для улучшения качества и свойств / Р.Ф. Гайнутдинов, В.В. Хамматова // Материалы XIX Всеросс. научно – практ. конф. с элементами науч. школы для студ. и молодых ученых «Новые технологии и материалы легкой промышленности». – Казань, КНИТУ, 2023. – С. 288-291.
411. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Наноструктурирование красителей для меховой овчины для производства утепленной спецодежды / Р.Ф. Гайнутдинов // Вестник Казанского технологического ун-та. – 2014. – Т.14. – № 19. – С. 73–74.
412. Бондарь, А.Г. Планирование эксперимента при оптимизации процессов химической технологии [Текст] / А.Г. Бондарь, Г.А. Статюха, И.А. Потяженко. – М.: Выща школа, 1980. – 264с.
413. Мастицкий С. Э. Методическое пособие по использованию программы STATISTICA при обработке данных биологических исследований [Текст]. – Минск.: РУП "Институт рыбного хозяйства". 2009. – 76 с.
414. ГОСТ 12.1.044-89 Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения [Текст]. – М.: Стандартинформ, 1991. – 12 с
415. ГОСТ 15530-93 Парусины и двунитки. Общие технические условия [Текст]. – М.: Стандартинформ, 2015. – 14 с.
416. ГОСТ 938.11- 69 Кожа. Метод испытания на растяжение [Текст]. – М.: Стандартинформ, 2021 (актуализ). – 12 с.
417. **Gainutdinov, R.F.** Production of multifunctional textile material using plasma and metal nanoparticles / R.F. Gainutdinov, N.S. Klimova, V.V. Khammatova, E.A.

- Khammatova // *Fibre Chem*, Vol. 55, No. 2, July, 2023 (Russian Original No. 2, March-April, 2023). - P.132-134.
418. Хамматова, В.В. Методы наномодифицирования коллоидным раствором наночастиц серебра текстильных материалов для специальной одежды / В.В. Хамматова, **Р.Ф. Гайнутдинов** // *Известия вузов. Технология текстильной промышленности*. – 2022. – № 1 (397). – С. 201–205.
419. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Получение многофункционального текстильного материала с использованием плазмы и наночастиц металла / Р.Ф. Гайнутдинов, Н.С. Климова, В.В. Хамматова, Э.А. Хамматова // *Химические волокна*. – 2023. – № 2. – С. 74-76/
420. **Гайнутдинов Р.Ф.**, Хамматова В.В. Обеспечение требуемого уровня качества спецодежды из наномодифицированных тканей /Р.Ф. Гайнутдинов, В.В. Хамматова // *Известия вузов. Технология текстильной промышленности*, Иваново, 2023г. № 5 (407). – С.80-86 (ВАК).
421. Хамматова, Э.А. Разработка антибактериального модифицированного перевязочного материала с применением наночастиц серебра /Э.А. Хамматова, **Р.Ф. Гайнутдинов**. – Казань: Изд-во «КНИТУ», 2021. – 108 с. – ISBN 978-5-7882-3076-4.
422. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Экспериментальные образцы спецодежды из наномодифицированных материалов меховой овчины, обработанных с использованием коллоидного раствора наночастиц серебра / Р.Ф. Гайнутдинов // *Материалы статей Межд. научно-практ. конф. «Техническое регулирование: базовая основа качества материалов, изделий и услуг»*. – Шахты, ИСОиП. ДГТУ, 2016. – С. 207-212.
423. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Разработка технологии крашения и наномодифицирования меховой овчины для производства утепленной спецодежды / Р.Ф. Гайнутдинов // *Материалы статей II Межд. научно-практ. конф. «Модели инновационного развития текстильной и легкой промышленности на базе интеграции университетской науки и индустрии»*. – Казань, КНИТУ, 2016. – С. 152-157.
424. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Анализ микроструктуры образцов наномодифицированных текстильных материалов, применяемых для спецодежды / Р.Ф. Гайнутдинов, В.В. Хамматова // *Сборник статей Межд. научн. - техн. конф. «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности. (ИННОВАЦИИ-2016)»*. – М.: МГУДТ, 2016. – С. 115-119.
425. Хамматова, Э.А. Метод придания полипропиленовым нетканым материалам антимикробных и прочностных свойств /Э.А. Хамматова, **Р.Ф. Гайнутдинов**, В.В. Хамматова, А.К. Василева, Ю.Н. Матвеев // *Сборник статей II Межд. научно-практ. конф. молодых ученых и спец. «Инновационное развитие легкой промышленности»*. – Казань, КНИТУ, 2017. – С. 69-77.
426. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Нанотехнологические методы придания текстильным бицицидных свойств материалам / Р.Ф. Гайнутдинов, В.В. Хамматова // *Сборник статей XXII Межд. научно-практ. форума «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы» (SMARTEX - 2019)*. – Иваново, ИВГПУ, 2019. – С. 300-303.
427. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Повышение стойкости к истиранию натуральных текстильных материалов при воздействии потока низкотемпературной плазмы / Р.Ф. Гайнутдинов, В.В. Хамматова // *Сборник статей Всеросс. научно-техн. конф. «Фундаментальные и прикладные проблемы создания материалов и аспекты технологий текстильной и легкой промышленности»*. – Казань, КНИТУ, 2019. – С. 135-139.
428. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Разработка технологии наномодифицирования натуральной кожи коллоидным раствором наночастиц серебра для придания бактерицидных свойств / Р.Ф. Гайнутдинов // *Сборник статей VI Межд. научно-техн. конф. «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности» (ИННОВАЦИИ-2020). Часть 1*. – М: РГУ им А.Н. Косыгина, 2020. – С. 36-41.

429. **Гайнутдинов Р.Ф.** Повышение качества бактерицидной отделки в натуральной коже для спецодежды / Р.Ф. Гайнутдинов //Материалы статьи I Всеросс. конф. ученых, аспирантов и студентов с межд. участием «Новации в процессах проектирования и производства изделий легкой промышленности». Казань, КНИТУ. 2023. - С. 134-136.
430. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Исследование пористости текстильных материалов для специальной одежды /Р.Ф. Гайнутдинов, В.В. Хамматова // Сборник научных трудов Всеросс. научно – практ. конф. «Научные исследования и разработки в области дизайна и технологий». – Кострома, КГУ, 2020. – С. 158-161.
431. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. Под ред. К.В. Чмутова. М.: Мир, 1970.- 408 с.
432. Бутман М.Ф., Овчинников И.Л., Арбузников В.В. и др. Синтез и свойства пилларированного монтмориллонита природного происхождения // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 8.- С. 73-77.
433. Шестов А.В. Научно-технологические основы получения кож для изделий специального назначения нефтехимического комплекса с применением неравновесной низкотемпературной плазмы. Автореф.докт диссерт. – Казань, КНИТУ, 2022. – 32с.
434. Рейтлингер, С.А. Проницаемость полимерных материалов [Текст] /С.А. Рейтлингер.– М.: Химия, 1974. – 270 с.
435. Чалых, А.Е. Диффузия в полимерных системах [Текст] / А.Е. Чалых. – М.: Химия, 1987. – 312 с.
436. Macromol, J. Models for the Permeability of Filled Polymer Systems [Text] / J. Macromol // Sci. – 1967. – V. 1. – № 5. – P. 929– 942.
437. Митчнер, М. Ч. Частично ионизованные газы: монография [Текст]. Пер. с англ. / Ред. пер. А. А. Иванов. – М.: Мир, 1976. – 496 с.
438. Liu, B. The application of temperature-sensitive hydrogels to textiles: a review of Chinese and Japanese investigations [Text] / B. Liu, J. Hu // Fibres & Textiles in Eastern Europe. – 2005. – № 13. – P. 45 – 49.
439. Абдуллин, И.Ш. Модификация нанослоев в высокочастотной плазме пониженного давления: монография [Текст] / И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, И.Р. Сагбиев, М.Ф. Шаехов. – Казань: Изд-во Казан. технол. ун-та, 2007. – 356 с.
440. Абдуллин, И.Ш. Формирование нанофазных систем на поверхности металлов в высокочастотной плазме пониженного давления [Текст] / И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, В. В. Кудинов, И.Р. Сагбиев // Материаловедение. – 2007. – № 9. – С. 52 – 56.
441. Абдуллин, И.Ш. Формирование нанослоев на поверхности вольфрамокобальтового сплава низкоэнергетичной ионной бомбардировкой [Текст] / И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, В.В. Кудинов, И.Р. Сагбиев, Р.Ф. Шарафеев // Перспективные материалы. – 2008. – №6. – С.88 – 91.
442. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кашапов Н.Ф. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения. – Казань: Изд-во Казанского университета, 2000.-348с.
443. ГОСТ 21050-2004 Ткани для спецодежды. Метод определения к сухой химической чистки [Текст]. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2005. – 16 с
444. ГОСТ Р ИСО 11611-2011 Одежда специальная для защиты от искр и брызг расплавленного металла при сварочных и аналогичных работах [Текст]. – М.: Стандартиформ, 2019. – 16 с
445. **Гайнутдинов, Р.Ф.** Разработка одежды специального назначения из наноструктурированных материалов /Р.Ф. Гайнутдинов, В.В. Хамматова //Сборник научной сессии. – Казань: Изд – во КНИТУ. – 2017. – С. 355.

## **ПРИЛОЖЕНИЯ**

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица – А.1 Технологическая последовательность разработанного метода наноструктурирования экспериментальных образцов суровых МТМ для спецодежды.

Вариант обработки - суровая ткань

№	Наименование процесса	Вид оборудования	Назначение процесса	Применяемые нефтехимических материалы
1	2	3	4	5
1	<b>Наноструктурирование ННТП</b>	Плазменная установка "ВАТТ 1500 Р/Р ПЛАЗМА 3"	Наноструктурирование текстильных материалов в режиме P=20-22Па, G=0,04г/с, Wp=3,5кВт, t=1 м/мин.	Плазмообразующий газ: аргон, воздух
2	Расшлихтовка		Удаление шлихты, нанесенной на основные нити ткани для придания им механической прочности на стадии ткачества	Энзим Комплексообразователь Смачиватель Регулятор рН среды
2.1.	Пропитка –	Пропиточная барка		
2.2.	вылежка Промывка	Линия промывки		
3	Крашение	Линия термозольного крашения	Придания окраски, устойчивой к определенным физико-химическим воздействиям.	Кубовый краситель Смачиватель-пенетратор Антимигрант Щелочно-восстановительный раствор Окислительный раствор Моющий препарат
4	Пропитка Оз	Сушильно-ширильная стабилизационная машина «Бен-Импакта»	Нанесение состава для придания ткани огнезащитных и водоотталкивающих свойств	Специальная огнестойкая пропитка из огнеупорных труднорастворимых фосфоросодержащих соединений
5	Промывка	Линия промывки	Удаление остатков применяемых химматериалов	-

Продолжение таблицы А.1

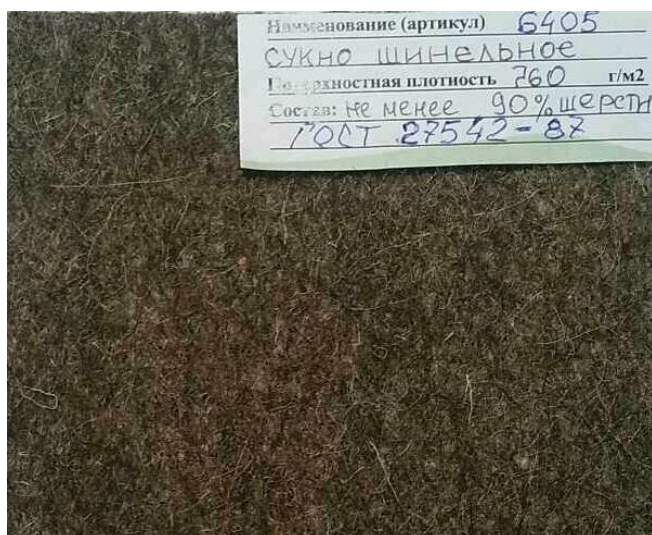
1	2	3	4	5
6	Термофиксация	Линия термофиксации с использованием пресса	Термофиксация для получения устойчивых свойств	-
7	Заключительная отделка	Сушильно-ширильная стабилизационная машина	Придание дополнительных свойств: Водоотталкивание	Фторкарбоновая смола. Мягчитель (хлопковое и касторовое масло, мыло, стеарин и глицерин). Регулятор рН среды
8	Санфоризация	Тканеусадочная линия	Окончательное доведение грифа до норматива	-



## ПРИЛОЖЕНИЕ Б



Рис. Б.1- Костюм "Сварщик" из парусины (лен 49%, хлопок 51%), арт.11292 Куртка и брюки. Костюм с накладками из черного сукна. Куртка с супатной застежкой, карманами в боковых швах.



Материал: сукно с ОП, 90% шерсть, 10% ПЭ.  
Плотность: 760+40 г/м<sup>2</sup>

Рис. Б.2- Костюм "Сварщик" из сукна, мужской Куртка и брюки.



Костюм сварщика брезентовый  
с ОП пропиткой

Рис. Б.3- Костюм "Сварщик" из парусины (лен 50%, хлопок 50%), арт.11293  
Куртка и брюки.



Рис. Б.4- Костюм "Сварщик". Мужская куртка и брюки комбинированные из спилка и парусины полульняной.


## **Приложение В**

### **Акты внедрения и испытаний**

**УТВЕРЖДАЮ**

Генеральный директор  
ЗАО «Серпуховский кожевенный  
завод «Труд»



 Э.А.Ионова

«20» февраля 2024 г.

**АКТ**

о наработке партии спилка кожевенного материала в производственных условиях предприятия ООО «Серпуховский кожевенный завод «Труд» для выполнения диссертационной работы Гайнутдинова Руслана Фаридовича «Научно-технологические основы управления показателями качества материалов для одежды специального назначения»

Мы нижеподписавшиеся:

Председатель комиссии:  
Главный инженер Линушкина Т.Д.,

члены комиссии:  
начальник зольно-дубильного участка Вальчук Т.Г.,  
начальник отделочного участка Преминина Н.В.,  
мастер зольно-дубильного участка Балашова Е.В.,

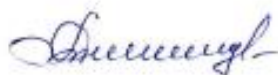
составили настоящий акт в том, что в период с 03 мая 2021 г. по 28 февраля 2024 года в производственных условиях ООО «Серпуховский кожевенный завод «Труд» наработана опытно-промышленная партия спилка кожевенного материала.

Нарботанные партии спилка кожевенного материала на предприятии использована для проведения дальнейшего наноструктурирования образцов в потоке неравновесной низкотемпературной плазмы пониженного давления, а также на наномодифицирование коллоидным раствором наночастиц серебра (разработка автора Гайнутдинова Р.Ф.) в Центре коллективного пользования КНИТУ, г. Казань.

Комиссия отмечает, что полученный спилкок кожевенного материала по внешнему виду соответствуют контрольным (эталонным) образцам, отличается полученными показателями качества.

Разработанные и наработанные партии кожевенного материала с использованием плазменной обработки и коллоидного раствора наночастиц серебра можно рекомендовать к промышленному производству и внедрению в производство спецодежды.

Председатель комиссии:  
Главный инженер



Линушкина Т.Д.

члены комиссии:

начальник зольно-дубильного участка



Вальчук Т.Г.

начальник отделочного участка



Преминина Н.В.

мастер зольно-дубильного участка



Балашова Е.В.

**УТВЕРЖДАЮ**

Генеральный директор

ЗАО «Серпуховский кожевенный завод «Труд»



Э.А.Ионова

«20» февраля 2024 г.

мп.

## **АКТ**

О наработке партии спилка кожевенного материала в производственных условиях предприятия ЗАО «Серпуховский кожевенный завод «Труд» для выполнения диссертационной работы Гайнутдинова Руслана Фаридовича «Научно-технологические основы управления показателями качества материалов для одежды специального назначения»

Мы нижеподписавшиеся:

Председатель комиссии:

Главный инженер Линушкина Т.Д.,

члены комиссии:

начальник зольно-дубильного участка Вальчук Т.Г.,

начальник отделочного участка Преминина Н.В.,

мастер зольно-дубильного участка Балашова Е.В.,

установили, что результаты научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы внедрены на предприятии ЗАО «Серпуховский кожевенный завод «Труд».

Выполненная научно-исследовательская и опытно-конструкторская работа завершилась в 2023 году и были предложены технологии получения нового многофункционального спилка кожевенного материала, основанные на использовании методов их поверхностного и объемного наноструктурирования с использованием потока неравновесной низкотемпературной плазмы пониженного давления и наномодифицирования коллоидным раствором наночастиц серебра для комплексного повышения физико-механических и защитных характеристик, что необходимо для изделий специального назначения, которые используются в отраслях экономики Российской Федерации (энергетического, металлургического, нефтехимического комплекса).

Значимость работы - в результате производства многофункционального спилка кожевенного материала предложены экспериментальные образцы для спецодежды,

отличающиеся повышенными физико-механическими и защитными свойствами, где предел прочности наноструктурированных образцов увеличивается на 32,3% и наномодифицированных образцов на 41,8%; удлинение при растяжении 10 Мпа соответственно до 45,0% и 46,4%; стойкость к истиранию на 15,07% и 26,2%; краевой угол смачивания выше на 15% ( $<107^{\circ}$ ); гигроскопичность на 30,2% и 44,3%; влагоотдача на 30,57%, устойчивость окраски к сухому/мокрому трению до 5/4 баллов, стойкость к прожиганию до 800 °С. Экспериментально доказано, что концентрация 0,5% наночастиц серебра является оптимальной для наномодифицирования спилка кожевенного материала, средняя скорость снижения разрушающего напряжения ниже в 3,8 раза, относительно контрольных образцов.

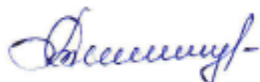
На основе полученных результатов исследовательских испытаний спилка кожевенного материалов для спецодежды, предложен проект лабораторного технологического регламента на получение многофункционального спилка с указанием режимов наноструктурирования и наномодифицирования, а также создан оптимальный технологический процесс и схема обработки материалов.

Изготовленные многофункциональный спилки кожевенного материалов для одежды специального назначения, созданные технические решения, обладают новизной и эффективностью, и не имеют зарубежных аналогов. Поэтому они конкурентоспособны по сравнению с существующими отечественными аналогами. Планируемый экономический эффект от реализации научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы на 2024 год составит более 9,0 млн. рублей.

Ожидается увеличение объема внедрения в последующие 2025-2028 годы.

Председатель комиссии:

Главный инженер



Линушкина Т.Д.

члены комиссии:

начальник зольно-дубильного участка



Вальчук Т.Г.

начальник отделочного участка



Преминина Н.В.

мастер зольно-дубильного участка



Балашова Е.В.



УТВЕРЖДАЮ  
Генеральный директор  
АО «КазХимНИИ»



В.Ю. Матвеева  
2024 г.

## АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов диссертационной работы  
Гайнутдинова Руслана Фаридовича

Научно-техническая комиссия в составе старшего научного сотрудника лаборатории средств индивидуальной защиты кожи (СИЗ) Сайфутдиновой И.Ф., начальника цеха химических защитных изделий (ЦХЗИ) Закировой Р.М., главного технолога ЦХЗИ Ивановой Н.П. составила настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Гайнутдинова Р.Ф. приняты к внедрению АО «КазХимНИИ».

Разработанные многофункциональные материалы легкой промышленности, обработанные потоком неравновесной низкотемпературной плазмой пониженного давления (ННТП) и коллоидным раствором наночастиц серебра (КРНС) планируются к использованию в АО «КазХимНИИ» при разработке комплектов средств индивидуальной защиты кожи.

Результаты, полученные в диссертационной работе Гайнутдинова Р.Ф. представлены в АО «КазХимНИИ» в виде технической документации.

Старший научный сотрудник  
лаборатории СИЗ АО «КазХимНИИ»

И.Ф. Сайфутдинова

Начальник ЦХЗИ

Р.М. Закирова

Главный технолог ЦХЗИ

Н.П. Иванова

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

АО «КазХимНИИ»



В.Ю. Матвеева

2024 г.

## АКТ

### производственных испытаний

результатов диссертационной работы Гайнутдинова Руслана Фаридовича

Мы, нижеподписавшиеся, представители АО «Казанский химический научно-исследовательский институт» (АО «КазХимНИИ») руководитель испытательного центра О.А. Антонович, старший научный сотрудник лаборатории СИЗ И.Ф. Сайфутдинова, составили настоящий акт о том, что в производственных условиях АО «КазХимНИИ» проведены испытания опытной партии многофункциональных материалов легкой промышленности, обработанных потоком неравновесной низкотемпературной плазмы пониженного давления (ННТП) и коллоидным раствором наночастиц серебра (КРНС).

В качестве объектов испытания, представлены ткани спецодежды: из смешанных волокон с содержанием хлопка и льна «Парусина полульняная», арт. 11292, пов. плотностью  $550 \pm 40$  г/м<sup>2</sup> и «Парусина полульняная», арт. 11293, пов. плотностью  $450 \pm 40$  г/м<sup>2</sup>, производитель ООО «Владимирский текстиль», а также смесовые ткани (шерсть/полиэфир) «Сукно шинельное серое 2С-4ОП», арт. 6425 и «Сукно шинельное серое 2С-4ВО», арт. 6425, пов. плотностью  $760$  г/м<sup>2</sup>, производитель ООО «Башкирский текстильный комбинат», кожевенный материал «Спилок», арт.301, пов. плотностью  $1,4-1,8$  г/м<sup>2</sup>, производитель ООО «Тамир».

Для оценки влияния ННТП и КРНС на показатели качества текстильных материалов по надёжности, стойкости и эксплуатационным показателям, определяли разрывную нагрузку, относительное разрывное удлинение, стойкость к истиранию, жесткость при изгибе, водоупорность, гигроскопичность, стойкость к агрессивным средам (щелочи, кислоте), а также огнестойкость и бактерицидность.

Анализ технических характеристик многофункциональных текстильных материалов показал, что опытные образцы обладают улучшенными показателями физико-механических, гигиенических и защитных свойств по сравнению с контрольными образцами (табл.1).

Таблица 1 – Изменение показателей свойств многофункциональных текстильных материалов, наноструктурированных потоком ННТП пониженного давления и наномодифицированных КРНС

Наименование технических характеристик	Направление испытания	Повышение показателей свойств текстильных материалов для спецодежды, относительно контрольных образцов (увеличение %)							
		Парусина полульняная (хл.50%+лен 50%)		Парусина полульняная (хл.41%+лен 59%)		Сукно шинельное серое 2С-4ВО (шерсть 87%+п/э 13%)		Сукно шинельное серое 2С-4ОП(шерсть 87%+п/э 13%)	
		ННТП	КРНС	ННТП	КРНС	ННТП	КРНС	ННТП	КРНС
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Разрывная нагрузка	основа	20,0	23,5	37,5	50,1	34,9	41,7	38,5	45,3
	уток	12,4	22,5	28,9	35,9	32,5	34,8	34,5	37,2
Относительное разрывное удлинение	основа	25,9	35,9	32,0	38,6	45,0	50,4	47,4	54,7
	уток	20,7	34,0	17,2	25,6	39,0	42,4	41,6	46,4
Стойкость к истиранию	-	273	385	328	414	16,0	30,3	14,8	29,6
Жесткость при изгибе (уменьшение)	-	27,5	20,6	40,0	32,6	16,6	15,1	11,7	8,82
Водоупорность	-	64,9	83,8	50,2	78,5	40,6	63,0	39,4	55,8
Гигроскопичность	-	7,45	25,4	8,77	28,0	9,74	29,4	6,71	24,8
Краевой угол смачивания, град.	-	105,3	109,5	106	110	112,3	115,6	113,4	116,0
Стойкостью к агрессивным средам:									
- к щелочи	основа	38,5	50,8	33,7	38,4	-	-	-	-
	уток	31,8	38,6	27,1	40,1	-	-	-	-
- к кислоте	основа	39,1	39,8	33,6	30,2	129	147,4	109,0	119,1
	уток	27,3	40,5	30,2	37,6	65,3	72,5	60,4	67,7
Огнестойкость	основа	106,0	110,4	94,0	99,2	140	154,2	112	120,4
	уток	75,0	81,4	70,0	84,2	77,7	83,2	68,0	73,2

Анализ технических характеристик многофункционального спилка кожевенного материала показал, что опытные образцы обладают

улучшенными показателями качества по сравнению с контрольными образцами (табл.2).

Таблица 2 – Изменение показателей свойств кожевенного материала «спилок», наноструктурированного потоком ННТП пониженного давления и наномодифицированного КРНС

№	Показатели, единицы измерения	Показатели контрольных образцов	Относительные показатели качества (увеличение, %)	
			ННТП	КРНС
1	Предел прочности при растяжении 10 МПа	10,2	33,3	44,1
2	Удлинение при напряжении 10 МПа	57,3	35,7	23,4
3	Стойкость к истиранию, циклы	24100	14,9	16,4
4	Массовая доля влаги, %	13	13,0	13,0
5	Краевой угол смачивания, град.	93	15,0	16,0
6	Гигроскопичность, %	11,9	30,2	40,3
7	Влагоотдача, %	12,1	30,5	32,5
8	Устойчивость окраски к сухому трению, баллы	2,8	71,4	78,5
9	Устойчивость окраски к мокрому трению, баллы	1,9	100	136,8

Внедрение исследований в практику.

По результатам испытаний установлено, что многофункциональные материалы для спецодежды на основе наноструктурирования потоком неравновесной низкотемпературной плазмы пониженного давления, обладают комплексом повышенных показателей качества надежности, стойкости и эксплуатационным показателям, которые позволяют продлить нормативный срок эксплуатации спецодежды в 2 -2,5 раза.

Руководитель испытательного центра  
АО «КазХимНИИ»



О.А. Антонович

Старший научный сотрудник  
лаборатории СИЗ АО «КазХимНИИ»



И.Ф. Сайфутдинова



Обжорин С.А.  
\_\_\_\_\_ 2024 г.

### АКТ

о наработке партии спилка кожевенного материала в производственных условиях предприятия ООО «Рыбинский кожевенный завод» для выполнения диссертационной работы Гайнутдинова Руслана Фаридовича «Научно-технологические основы управления показателями качества материалов для одежды специального назначения»

Мы нижеподписавшиеся:

Председатель комиссии:  
главный инженер Жилин С.Н. \_\_\_\_\_

члены комиссии:  
главный технолог Галич С.В. \_\_\_\_\_  
старший мастер Крисюк С.А. \_\_\_\_\_

составили настоящий акт в том, что в период с 03 мая 2021 г. по 28 февраля 2024 года в производственных условиях ООО «Рыбинский кожевенный завод» наработана опытно-промышленная партия спилка кожевенного материала.

Нарботанные партии спилка кожевенного материала на предприятии использована для проведения дальнейшего наноструктурирования образцов в потоке неравновесной низкотемпературной плазмы пониженного давления, а также на наномодифицирование коллоидным раствором наночастиц серебра (разработка автора Гайнутдинова Р.Ф.) в Центре коллективного пользования КНИТУ, г. Казань.

Комиссия отмечает, что полученный спилкок кожевенного материала по внешнему виду соответствуют контрольным (эталонным) образцам, отличается полученными показателями качества.

Разработанные и наработанные партии кожевенного материала с использованием плазменной обработки и коллоидного раствора наночастиц серебра можно рекомендовать к промышленному производству и внедрению в производство спецодежды.

Председатель комиссии:  
главный инженер Жилин С.Н. \_\_\_\_\_

члены комиссии:  
главный технолог Галич С.В. \_\_\_\_\_  
старший мастер Крисюк С.А. \_\_\_\_\_

УТВЕРЖДАЮ

Директор

ООО «Рыбинский кожевенный завод»

Обжорин С.А.

2024 г.



АКТ

О наработке партии спилка кожевенного материала в производственных условиях предприятия ООО «Рыбинский кожевенный завод» для выполнения диссертационной работы Гайнутдинова Руслана Фаридовича «Научно-технологические основы управления показателями качества материалов для одежды специального назначения»

Мы нижеподписавшиеся:

Председатель комиссии:

главный инженер Жилин С.Н.

члены комиссии:

главный технолог Галич С.В.

старший мастер Крисюк С.А.

установили, что результаты научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы внедрены на предприятии ООО «Рыбинский кожевенный завод».

Выполненная научно-исследовательская и опытно-конструкторская работа завершилась в 2023 году и были предложены технологии получения нового многофункционального спилка кожевенного материала, основанные на использовании методов их поверхностного и объемного наноструктурирования с использованием потока неравновесной низкотемпературной плазмы пониженного давления и наномодифицирования коллоидным раствором наночастиц серебра для комплексного повышения физико-механических и защитных характеристик, что необходимо для изделий специального назначения, которые используются в отраслях экономики Российской Федерации (энергетического, металлургического, нефтехимического комплекса).

Значимость работы - в результате производства многофункционального спилка кожевенного материала предложены экспериментальные образцы для спецодежды, отличающиеся повышенными физико-механическими и защитными свойствами, где предел прочности наноструктурированных образцов увеличивается на 32,3% и наномодифицированных образцов на 41,8%; удлинение при растяжении 10 Мпа соответственно до 45,0% и 46,4%; стойкость к истиранию на 15,07% и 26,2%; краевой угол смачивания выше на 15% ( $<107^{\circ}$ ); гигроскопичность на 30,2% и 44,3%; влагоотдача на 30,57%, устойчивость окраски к сухому/мокрому трению до 5/4 баллов, стойкость к прожиганию до 800 °С. Экспериментально доказано, что концентрация 0,5% наночастиц серебра является оптимальной для наномодифицирования спилка кожевенного материала, средняя скорость снижения разрушающего напряжения ниже в 3,8 раза, относительно контрольных образцов.

На основе полученных результатов исследовательских испытаний спилка кожевенного материалов для спецодежды, предложен проект лабораторного технологического регламента на получение многофункционального спилка с указанием режимов наноструктурирования и наномодифицирования, а также создан оптимальный технологический процесс и схема обработки материалов.

Изготовленные многофункциональный спилки кожевенного материалов для одежды специального назначения, созданные технические решения, обладают новизной и эффективностью, и не имеют зарубежных аналогов. Поэтому они конкурентоспособны по сравнению с существующими отечественными аналогами. Планируемый экономический эффект от реализации научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы на 2024 год составит более 9,0 млн. рублей.

Ожидается увеличение объема внедрения в последующие 2025-2028 годы.

Председатель комиссии:

главный инженер Жилин С.Н. \_\_\_\_\_,

члены комиссии:

главный технолог Галич С.В. \_\_\_\_\_,

старший мастер Крисюк С.А. \_\_\_\_\_,

«УТВЕРЖДАЮ»

Зам. ген.директора по науке

ООО НПО «Программируемые композиты»

А.М. Киселев

«29» января 2024г.



## АКТ

### **внедрения результатов диссертационной работы Гайнутдинова Р.Ф. на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.16 – Технология производства изделий текстильной и легкой промышленности**

Мы, нижеподписавшиеся, представитель Общества с ограниченной ответственностью Научно-производственного объединения «Программируемые композиты» (далее ООО НПО «Программируемые композиты») в лице заместителя генерального директора по науке Киселева А.М. с одной стороны и представитель ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (далее ФГБОУ ВО «КНИТУ») доцент Гайнутдинов Р.Ф. с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в производственных условиях ООО НПО «Программируемые композиты» испытаны многофункциональные текстильные материалы спецодежды, производства ООО «Владимирский текстиль»: «Парусина полульняная» (лен 49%, хлопок 51%), арт. 11292, «Парусина полульняная» (лен 50%, хлопок 50%), арт. 11293, а также ООО «Башкирский текстильный комбинат»: «Сукно шинельное 2С-4ВО», черное, (шерсть 87%, полиэфир 13%), арт.6425, «Сукно шинельное 2С-4ОП», серое, (шерсть 87%, полиэфир 13%), арт.6425, которые прошли предварительную обработку в потоке неравновесной низкотемпературной плазмы пониженного давления, а затем пропитку коллоидным раствором наночастиц серебра, полученные в соответствии технологическими процессами, представленные в диссертационной работе Гайнутдинова Р.Ф. на тему



«Научно-технологические основы управления показателями качества материалов для одежды специального назначения».

Разработанные технологические процессы по производству многофункциональных материалов для спецодежды на основе хлопковых, льняных, смешанных шерстяных и полиэфирных волокон, позволяют получать материалы с повышенными показателями качества, что приводит к увеличению срока эксплуатации спецодежды в 2 раза.

Полученные теоретические и экспериментальные данные работы планируется использовать в ООО НПО «Программируемые композиты» при разработке многофункциональных текстильных материалов с повышенными физико-механическими, гигиеническими, бактерицидными, огнестойкими, защитными свойствами к агрессивным средам (нефти, щелочи, кислоте), за счет предложенных технологий наноструктурирования в потоке неравновесной низкотемпературной плазмы пониженного давления и наномодифицирования коллоидным раствором наночастиц серебра.

Результаты, полученные в диссертационной работе Гайнутдинова Р.Ф, представлены в ООО НПО «Программируемые композиты» в виде технической документации.

Зам. ген. директора по науке

ООО НПО «Программируемые композиты»,  
доктор технических наук  
М.П.



А.М. Киселев

Доцент кафедры дизайна  
ФГБОУ ВО «КНИТУ»



Р.Ф. Гайнутдинов

ООО  
**"СОФТСТИЧ-М"**  
Россия, 109444, г. Москва,  
Саммаркандский бул., д.10, корп.  
2, пом.159. Телефон: +7 (925) 514-  
64-06



Stock Company  
**"SOFTSTITCH"**  
Russia, 109444, Moscow Samarkand blv.,  
d.10, building 2, room 159.  
Telefon +7 (925) 514-64-06

## АКТ

### о внедрении результатов диссертационной работы

Результаты, полученные в ходе выполнения диссертационного исследования Гайнутдинова Руслана Фаридовича по управлению показателями качества материалов для одежды специального назначения, являются важными, в том числе для использования при производстве спецодежды из «Парусины полульняной».

Экспериментально показано, что наноструктурирование образцов потоком неравновесной низкотемпературной плазмы пониженного давления приводит к повышению как механических, физических так и защитных свойств. При этом в наномодифицированных образцах, после пропитки коллоидным раствором наночастиц серебра (КРНС) снижается жесткость полульняных тканей «Парусина полульняная» от 9,0 до 12,0%, как в суровых, так и расшлихтованных тканях, повышается бактерицидность. Наномодифицирование КРНС позволило повысить показатели качества, характеризующие гигиенические свойства текстильных материалов для спецодежды (водоупорность повысилась до 105%, гигроскопичность с изнаночной стороны ткани до 21%) по сравнению с контрольными образцами.

Таким образом, полученные результаты могут служить основанием для применения потока неравновесной низкотемпературной плазмы пониженного давления в технологических процессах производства многофункциональных


текстильных материалов. Данное техническое предложение рекомендуется в качестве мероприятия по изменению технологического регламента для управления показателями качества материалов для спецодежды.

Научный консультант темы:

д.т.н, профессор

 В.В.Хамматова

Ответственный исполнитель:


 Р.Ф.Гайнутдинов

Согласовано:

Генеральный директор

ООО «Софтстич-М»



 А.В.Галкин

«03» апреля 2024г

# ООО "Эс-Дизайн"

117545, Москва, ул. Подольских Курсантов, д.3

Тел/факс: (495) 229-49-46, 648-32-13

info@softstitch.ru

---

Исх. 20/03/23

«20» марта 2023г

## **АКТ ПРИНЯТИЯ К ВНЕДРЕНИЮ технологического процесса изготовления экспериментальных образцов наноструктурированных многофункциональных текстильных материалов «Сукно шинельное»**

Настоящим актом подтверждается, что 20 марта 2023 года в ООО «Эс-Дизайн» принят к внедрению технологический процесс изготовления экспериментальных образцов наноструктурированных многофункциональных текстильных материалов «Сукно шинельное», разработанный представителями ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», доцентом Гайнутдиновым Р.Ф., д.т.н. профессором Хамматовой В.В.

В свете вышеизложенного, на предприятии в период с 1 марта 2023г по 20 марта 2023 года проведены исследования многофункциональных текстильных материалов «Сукно шинельное» на основе шерсти и полиэфира, предварительно модифицированных потоком неравновесной низкотемпературной плазмы пониженного давления.

По результатам эксперимента установлено, что после производства наноструктурированных многофункциональных текстильных материалов

«Сукно шинельное» в предложенном технологическом процессе производства, повышаются показатели качества для изделий специального назначения с огнестойкой пропиткой. В результате увеличения концентрации раствора до 40% прочность МТС в контрольном образце снизилась до 5,8%, а в наноструктурированном образце до 14 %, также повысились показатели качества, характеризующие гигиенические свойства текстильных материалов (водостойкость повысилась до 66%, краевой угол смачивания до 114°), при этом гигроскопичность с изнаночной стороны повысилась до 11%, по сравнению с контрольными образцом.

На основании проведенных исследований, возможно рекомендовать полученный многофункциональный текстильный материал «Сукно шинельное» в качестве многофункционального материала для производства спецодежды.

Утверждаю:

Зам. Генерального директора  
ООО «Эс-Дизайн»

К.Т.И. Курч Александр Витальевич



Представители:

многофункциональных текстильных  
материалов «Сукно шинельное»  
«КНИТУ»

Р.Ф.Гайнутдинов

В.В.Хамматова

Генеральный директор

ООО «Швейная мастерская Ирэн»



И.В. Купряхина

## АКТ

изготовления образцов специальной одежды из текстильных материалов и спилка кожевенного материала, разработанных в рамках диссертационной работы  
Гайнутдинова Руслана Фаридовича

В период с сентября 2019г. по апрель 2020 г. на предприятии «Общество с ограниченной ответственностью «Швейная мастерская Ирэн» (ООО «Швейная мастерская Ирэн»)) произвели пошив опытной партии спецодежды в количестве 200 единиц с использованием многофункциональных текстильных материалов и спилка в качестве материалов верха (в т.ч. 80 единиц без обработки и 120 единиц с плазменной обработкой (ННТП) и бактерицидной пропиткой коллоидным раствором наночастиц серебра (КРНС).

Размеры 96-108.

**Материалы верха:** Для изготовления спецодежды использовали контрольные, наноструктурированные и наномодифицированные образцы тканей с огнестойкой особопрочной пропиткой (Сукно шинельное, серое, 2С-4ОП), масловодоотталкивающей (Сукно шинельное, черное, 2С-4ВО), и светопрочной комбинированной пропиткой повышенной водоупорности, огнестойкости «Полульняная парусина» из природных волокон (хлопок, лен), волокон животного происхождения (шерсть овечья) в смеси с синтетическим волокном (полиэфир), а также спилка кожевенного материала.

**Виды спецодежды и материалов верха, объем изготовленной продукции:**

– Костюм «Сварщик» из парусины полульняной (лен 49%, хлопок 51%), арт.11292 и сукна шинельное, черное, 2С-4ВО (шерсть 87%, полиэфир

13%), арт.6425, состоящий из куртки и брюк. Костюм с накладками из черного сукна. Куртка с супатной застежкой, карманами в боковых швах из тканей (фото в приложении Б диссертации) в количестве 50 единиц спецодежды (20 ед. без обработки и 30 ед. с обработкой ННТП и КРНС);

– Костюм «Сварщик» из сукна шинельного, серого, 2С-4ОП (шерсть 87%, полиэфир 13%), арт.6425, состоящий из куртки и брюк. Куртка с рукавом реглан, супатной застежкой, боковыми карманами на куртке и брюках (фото в приложении Б диссертации) в количестве 50 единиц спецодежды (20 ед. без обработки и 30 ед. с обработкой ННТП и КРНС);

– Костюм «Сварщик» из парусины полульняной (лен 50%, хлопок 50%), арт.11293, состоящий из куртки и брюк. Куртка с супатной застежкой, карманами в боковых швах (фото в приложении Б диссертации) в количестве 50 единиц спецодежды (20 ед. без обработки и 30 ед. с обработкой ННТП и КРНС);

– Костюм «Сварщик», комбинированный из парусины полульняной (лен 50%, хлопок 50%), арт.11292 и спилка кожевенного материала, черного цвета (КРС). Передняя часть куртки и брюк из спилка, задняя часть костюма из парусины полульняной. Куртка с супатной застежкой, карманами в боковых швах куртки и брюк (фото в приложении Б диссертации) в количестве 50 единиц спецодежды (20 ед. без обработки и 30 ед. с обработкой ННТП и КРНС).

Таким образом, изготовлены образцы спецодежды в количестве 200 единиц в соответствии с требованиями ГОСТ ЕН 340-2012 Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная защитная. Общие технические требования, а также ГОСТ Р ИСО 11611-2011 Одежда специальная для защиты от искр и брызг расплавленного металла при сварочных и аналогичных работах.

Генеральный директор

ООО «Швейная мастерская Ирэн»



И.В. Купряхина

**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ  
«МЕТКАС»**

ИНН/КПП 1656113169/165601001  
ОГРН 1201600017255  
ОКПО 43668961  
Адрес 420033, г. Казань, ул. Богатырева, д. 7, офис 108.  
Тел. +7 (843) 253 59 81  
e.mail: 2535667@mail.ru

УТВЕРЖДАЮ  
Генеральный директор  
ООО «Меткас»

  
\_\_\_\_\_ Бусыгин Д.С.

«25» мая 2022г.



**АКТ**  
**о производственной апробации результатов**  
**диссертационной работы Гайнутдинова Руслана Фаридовича**

Настоящим документом уведомляется, в условиях производственного предприятия ООО «Меткас» осуществлялась производственная апробация рабочей спецодежды в количестве 80 единиц, в том числе с использованием 30 единиц контрольных образцов, 25 единиц из наноструктурированных и 25 из наномодифицированных образцов многофункциональных текстильных материалов:

- костюм «Сварщик» из парусины полульняной (лен 49%, хлопок 51%) со светопрочной комбинированной пропиткой повышенной водоупорности, огнестойкости, арт.11292 и сукна шинельное, черное, 2С-4ВО (шерсть 87%, полиэфир 13%) с маслородоотталкивающей пропиткой, арт.6425 (куртка и брюки) в количестве 20 единиц спецодежды;
- костюм «Сварщик» из сукна шинельного, серого, 2С-4ОП (шерсть 87%, полиэфир 13%) с огнестойкой особопрочной пропиткой, арт.6425 (куртка и брюки) в количестве 20 единиц спецодежды;
- костюм «Сварщик» из парусины полульняной (лен 50%, хлопок 50%) со светопрочной комбинированной пропиткой повышенной водоупорности, огнестойкости, арт.11293 (куртка и брюки) в количестве 20 единиц спецодежды;
- костюм «Сварщик», комбинированный из парусины полульняной (лен 50%, хлопок 50%) со светопрочной комбинированной пропиткой



повышенной водоупорности, огнестойкости, арт.11292 и спилка кожевенного материала, черного цвета (КРС) в количестве 20 единиц спецодежды.

Актуальность разработки методов наноструктурирования и наномодифицирования материалов для спецодежды сварщиков, применяемых в строительной отрасли, подтверждаются высокой их огнестойкостью, гидрофобностью и увеличением срока носки до 24 месяцев, так как для их изготовления применялись многофункциональные текстильные материалы, обладающие комплексом физико-механических, гигиенических, бактерицидных и защитных свойств.

Эксплуатационная носка спецодежды сварщиками из наноструктурированных и наномодифицированных материалов в строительной отрасли, позволила увеличить срок их эксплуатации в два раза, за счет повышения качества готовых изделий (надежности, стойкости и эксплуатационных показателей).

Полученные результаты диссертационной работы Гайнутдинова Р.Ф. являются значимыми для многих отраслей промышленности РФ, так как полученные многофункциональные материалы для спецодежды не уступают тканям зарубежных производителей, поэтому следует рекомендовать для рабочей корпоративной одежды сварщиков на промышленных предприятиях с целью расширения нового ассортимента спецодежды и повышения их уровня качества.

Генеральный директор  
ООО «Меткас»

М.П.

  
Д.С. Бусыгин





**ДОРОТЕХ**

**ООО «ДОРОТЕХ»**

Республика Татарстан, 420021, г. Казань,  
ул. Габдуллы Тукая, дом 64, пом.1004, ком.51  
E-mail: [info@dorotech.ru](mailto:info@dorotech.ru)  
Телефон: 8(904) 660-78-06

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ООО «ДороТех»

И.И. Галимуллин

«28» октября 2022г.



### **Заключение**

#### **о результатах опытной носки специальной одежды для сотрудников нефтехимического предприятия**

В целях определения своевременной и качественной оценки физико-механических, гигиенических, бактерицидных и защитных характеристик спецодежды, были проведены испытания среди сотрудников нефтехимического предприятия.

В период с сентября 2020 г. по октябрь 2022 г. на предприятии «Общество с ограниченной ответственностью «ДороТех» (ООО «ДороТех») производилась опытная эксплуатация специальной одежды «Сварщик» сотрудниками нефтехимического комплекса, которая выполнена из многофункциональных материалов (контрольные, наноструктурированные и наномодифицированные образцы), разработанные в рамках диссертационной работы Гайнутдинова Р.Ф.

На эксплуатационные испытания предоставлены 120 костюмов (состоящих из куртки и брюк), включающие 50 единиц контрольных образцов и 70 единиц образцов из многофункциональных тканей после плазменной обработки неравновесной низкотемпературной плазмы (ННТП) и коллоидным раствором наночастиц серебра (КРНС):

– костюм «Сварщик» из парусины полутьняной со светопрочной комбинированной пропиткой повышенной водоупорности, огнестойкости (лен 49%, хлопок 51%), арт.11292 и сукна шинельное с масловодоотталкивающей пропиткой 2С-4ВО (шерсть 87%, полиэфир 13%), арт.6425 в количестве 30 единиц спецодежды;

– костюм «Сварщик» из сукна шинельного с огнестойкой особопрочной пропиткой 2С-4ОП (шерсть 87%, полиэфир 13%), арт.6425, в количестве 30 единиц спецодежды;



**ДОРОТЕХ**

**ООО «ДОРОТЕХ»**

Республика Татарстан, 420021, г. Казань,  
ул. Габдуллы Тукая, дом 64, пом.1004, ком.51  
E-mail: [info@dorotech.ru](mailto:info@dorotech.ru)  
Телефон: 8(904) 660-78-06

– костюм «Сварщик» из парусины полульняной со светопроочной комбинированной пропиткой повышенной водоупорности, огнестойкости (лен 50%, хлопок 50%), арт.11293, в количестве 30 единиц спецодежды;

– костюм «Сварщик», комбинированный из парусины полульняной со светопроочной комбинированной пропиткой повышенной водоупорности, огнестойкости (лен 50%, хлопок 50%), арт.11292 и спилка кожаного материала в количестве 30 единиц спецодежды.

Эксплуатационные испытания проводились по следующей программе:

1. Проверка возможности и удобства самостоятельного надевания (снятия) спецодежды.

2. Оценка возможности выполнения функциональных обязанностей рабочими предприятия.

3. Проверка возможности непрерывного ношения спецодежды в течение 24 месяцев опытных носок и стирок, в период с сентября 2020г. по октябрь 2022 г.

Испытания оценивали по пятибалльной шкале. Полученные результаты сведены в таблицу.

Таблица- Сводная таблица результатов испытаний опытной носки спецодежды в течение 24 месяцев

№/№	Действия при эксплуатации спецодежды	Оценки		Период эксплуатационной носки
		Контроль -ный	ННТП и КРНС	
1.	Надевание (снятия) спецодежды без посторонней помощи	5	5	-
2.	Выполнение функциональных обязанностей рабочими предприятия	5	5	6 месяцев
		4	5	12 месяцев
		3	5	18 месяцев
		2	4	24 месяцев
3.	Теплоощущения в костюме при температуре до +20 <sup>0</sup> С	4-5	5	24 месяца
4.	Возможность непрерывного ношения костюма	4-5	5	6 месяцев
		3	5	12 месяцев
		2	5	18 месяцев
		2	5	24 месяцев



**ДОРОТЕХ**

**ООО «ДОРОТЕХ»**

Республика Татарстан, 420021, г. Казань,  
ул. Габдуллы Тукая, дом 64, пом.1004, ком.51

E-mail: [info@dorotech.ru](mailto:info@dorotech.ru)

Телефон: 8(904) 660-78-06

**Заключение:**

Разработанные в диссертационной работе Гайнутдинова Р.Ф. модели спецодежды из материалов плазменной обработки и КРНС, а также контрольные образцы материалов (без обработки плазмой и наночастиц серебра), прошли испытания (опытную носку) спецодежды сотрудниками ООО «ДороТех», где показали положительные результаты материалы плазменной обработки и КРНС, и могут быть рекомендованы в качестве спецодежды для рабочих нефтеперерабатывающих предприятий.

Директор ООО «ДороТех», к.т.н.

**И.Н. Галимуллин**