

УДК 642.17; 678

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН НА ИХ СВОЙСТВА

© 2025 г. В. Е. Кириллов^{1,2*}, Г. Ю. Юрков¹, Н. П. Пророкова^{3,4}, С. Ю. Вавилова³, А. А. Ашмарин⁵, В. И. Солодилов^{1,2}, А. С. Воронов⁶, Д. А. Звягинцев¹, В. М. Бузник⁷

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

²Центр национальной технологической инициативы «Цифровое материаловедение:
новые материалы и вещества» МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

³Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

⁴Ивановский государственный политехнический университет, Иваново, Россия

⁵Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Москва, Россия

⁶Акционерное общество «Государственный научный центр Российской Федерации
Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований», Москва, Троицк, Россия

⁷Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Москва, Россия

*E-mail: kirillovladislav@gmail.com

Поступила в редакцию 03.06.2024

После доработки 15.07.2024

Принята в печать 20.09.2024

Методом термического разложения получены композиционные материалы, содержащие наночастицы сульфида цинка на поверхности микрогранул ультрадисперсного политетрафторэтилена. Полученные материалы использовались для модификации полипропиленовых волокон и исследовались методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Изучены их механические и антибактериальные свойства. Размеры частиц составляют от 7 до 30 нм. Нанесение модификатора делает менее заметным проявление краевых дефектов, что положительно сказывается на их механических свойствах, таких как модуль упругости и прочность при разрыве. Кроме того, модификация полипропиленовых волокон приводит к возрастанию противомикробных свойств модифицированной нити.

Ключевые слова: полимерные волокна, политетрафторэтилен, композиционные материалы, электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, цинк, поверхностная обработка.

DOI: 10.31857/S0207401X25020106

1. ВВЕДЕНИЕ

Волокна на основе полипропилена (ПП) имеют большое коммерческое значение благодаря комплексу характерных свойств, таких как гидрофобность, стойкость к химическим веществам, выцветанию, воздействию электрического поля и циклических нагрузок, высокая прочность на изгиб и удар, низкая стоимость [1–3]. Среди множества возможных применений ПП-волокон можно выделить системы фильтрации, сети и канаты, ковры и нетканые материалы [4,5], медицинский текстиль [6].

Для соответствия современным требованиям индустрии, применяемым к функциональным

свойствам полипропиленовых волокон, требуется их модификация [7]. Следует отметить, что ряд недостатков, присущих полипропилену, накладывают ограничения на возможность получения модифицированных материалов на его основе [6, 8]. Например, низкая поверхностная энергия и отсутствие функциональных групп требуют предварительной обработки для введения модификатора в волокно [7]. Также волокна из ПП чувствительны к УФ-излучению и обладают низкой термической стабильностью, что негативно сказывается на их механических свойствах [4, 9].

Все это требует разработки и внедрения инновационных методов модификации ПП-волокон

[7]. Сочетание свойств исходного полимера и введенного в него наполнителя позволяет получать полимерные композиционные материалы (ПКМ) с улучшенными физико-механическими характеристиками, со стойкостью к воспламенению и действию влаги, а также с барьерными антимикробными свойствами [10].

Существует широкий спектр модификаторов полимерных волокон [11]. Однако наиболее перспективными с точки зрения функциональности и качества получаемых материалов являются модификаторы на основе наночастиц [10]. Их использование позволяет уменьшить концентрацию наполнителя и, следовательно, снизить стоимость конечного материала [4], а также сохранить свойства волокна, поскольку большинство частиц наполнителей микрометрового размера не пригодны для их формования и могут вывести из строя прядильную линию из-за своих размеров, сопоставимых с диаметром волокна [4, 12].

Полимеры, модифицированные наночастицами, востребованы в строительстве [10], изготовлении средств индивидуальной защиты [13], системах очистки воды и воздуха [8, 14], фармацевтике, медицине и сельском хозяйстве [15]. Большое количество работ посвящено полимерным композиционным материалам с противомикробными, противобактериальными и противогрибковыми свойствами [10, 11, 13, 16]. Большинство полимеров склонны к бактериальной адгезии, что потенциально может привести к передаче инфекций [17] и даже к снижению механических свойств изделий [10, 17]. Противомикробная защита медицинских тканей – чрезвычайно важная и сложная задача [6]. Синтез наноразмерных частиц проще и более безопасен по сравнению с получением антибиотиков. Кроме того, в отличие от антибиотиков противомикробные агенты на основе наночастиц не способствуют отбору резистентных штаммов [18]. Такие материалы, даже при низкой концентрации нанодисперсного наполнителя, эффективно уничтожают патогенные организмы, не ухудшая при этом способность к формованию полипропиленового волокна и не снижая комфорта и прочности тканей [11, 16].

В настоящий момент исследования тканей, устойчивых к действию патогенных организмов, касаются в основном материалов, модифицированных наночастицами серебра, которые коммерчески доступны [8, 14, 16–18]. Помимо серебра,

значительное число работ посвящено материалам на основе титана [4, 8, 9, 19], магния [4, 9, 13], кальция [4, 9], меди [6] и цинка [9]. Последний, как отмечается, обеспечивает более доступные и безопасные решения по сравнению с наночастицами серебра. Введение цинка и его соединений в качестве наполнителей улучшает физико-механические свойства, а также повышает стойкость полипропиленовых материалов к ультрафиолетовому (УФ) излучению и микроорганизмам. Среди цинксодержащих полимерных композиционных материалов одними из наиболее перспективных являются ПКМ на основе сульфида цинка ZnS [20]. Его уникальные свойства находят применения в различных областях: производство полупроводников, катализ, доставка лекарств и другие [21, 22]. Структура решетки ZnS придает материалам на его основе улучшенные трибологические, диэлектрические и механические свойства [16, 23, 24]. Что не менее важно, сульфид цинка является легкодоступным и безвредным для окружающей среды соединением [25]. В имеющейся литературе широко представлены исследования, посвященные различным полимерным волокнам, модифицированным сульфидом цинка [24–27], но его антимикробные свойства в составе композиционных материалов требуют изучения.

При решении задачи, касающейся получения волокон на основе полимерных композиционных материалов, исследователи сталкиваются в основном с двумя проблемами: повышенной склонностью наночастиц к агрегации и их нестабильной связью с полимерным носителем [8, 16, 28]. На этом фоне метод совмещения полимерных волокон с наночастицами посредством использования второго полимера-стабилизатора выглядит перспективным. Полимеры могут обладать биосовместимостью, прозрачностью, проницаемостью, гибкостью, стабильностью размеров и стойкостью к различным воздействиям [29]. Ранее нами были получены и исследованы ПП-волокна с барьерными антимикробными свойствами, модифицированные металлсодержащими наночастицами (МСН) с биоцидными свойствами, стабилизированными в расплаве полиэтилена [12, 30]. Показано, что в этом случае создаются условия, препятствующие агрегации наночастиц при формовании из расплава полипропиленовой нити и обеспечивающие сохранение стабильности их размеров и распределения. Композиционные ма-

териалы обладают высокой прочностью и эластичностью, высокой электропроводностью, бицидными свойствами и т.д. [12].

Наши дальнейшие исследования привели к созданию ПКМ на основе полипропиленовых нитей, модифицированных металлсодержащими наночастицами, стабилизированными в ультрадисперсном политетрафторэтилене (УПТФЭ) [31]. Как известно, тефлон обладает наибольшей химической стойкостью, поэтому растет спрос на волокна и нити на его основе для производства фильтров сильноагрессивных веществ, спецодежды и кислотостойких материалов для специального оборудования [32]. Введение антимикробных металлосодержащих наночастиц в структуру покрытия из УПТФЭ придает волокнам дополнительные функциональные характеристики [28]. В результате получают прочные и долговечные волокна с чрезвычайно высокой химической стойкостью, низким коэффициентом трения, барьерными антимикробными свойствами, сниженным электрическим сопротивлением. По своему качеству они не уступают политетрафторэтиленовым волокнам, обладая при этом значительно меньшей стоимостью [28, 31].

В настоящей работе продолжены исследования структуры и свойств двухкомпонентных систем на основе полипропиленовых нитей с нанесенным на них покрытием из ультрадисперсного политетрафторэтилена, модифицированного наночастицами сульфида цинка, как перспективного противомикробного агента.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для получения модифицированных волокон использовались следующие материалы: изотактический полипропилен марки “Бален” 01030 с индексом текучести расплава 2.5 г / 10 мин и температурой плавления 169 °С (ТУ 2211-015-00203521-99) производства фирмы “Уфаоргсинтез” (Уфа, Россия); ультрадисперсный политетрафторэтилен Института химии ДВО РАН (Владивосток, Россия); суспензия фторопластовая (СФ-4Д) производства АО “Галополимер” (Пермь, РФ). Стеарат натрия $\text{NaC}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2$ и хлорид цинка ZnCl_2 приобретали в компании Weifang Dongfangsheng Chemical Industry Co., Ltd. (China) и использовали без дополнительной очистки. Минеральное масло ВМ-1, в котором осуществляли

синтез композита УПТФЭ + ZnS , дополнительно очищали концентрированной H_2SO_4 , прогревали для дегазации и удаления остатков водной фракции при 250 °С в атмосфере осушенного аргона.

Методики

Синтез композита УПТФЭ + ZnS

Синтез образцов, содержащих наночастицы ZnS на поверхности микрогранул УПТФЭ осуществляли согласно методике, описанной в работе [33]. В качестве исходных соединений использовали раствор хлорида цинка ZnCl_2 , который вводили в кипящий слой гранул УПТФЭ на поверхности разогретого минерального масла. В результате этого процесса ZnCl_2 осаждался на поверхности микрогранул политетрафторэтилена и закреплялся на них в виде наноразмерных частиц. После добавления всего объема хлорида цинка в реакционную смесь вводили сероводород H_2S и осуществляли выдержку реакционной среды в течение 20 мин. Реакционную смесь охлаждали в токе осушенного аргона и образовавшийся композит отделяли от масла на воронке Бюхнера. В качестве модификаторов будущих волокон созданы композиты с концентрацией ZnS 5 мас.% по отношению к микрогранулам УПТФЭ.

Методика формования полипропиленовых нитей из расплава

Полипропиленовые нити получали на лабораторном стенде для формования синтетических волокон СФПВ-1 производства Киевского завода экспериментального оборудования (Украина). Ориентационное вытягивание свежесформованных ПП-нитей осуществляли на стенде для ориентации синтетических волокон ОСВ-1 производства того же завода. Стенды позволяют имитировать условия производственных процессов формования нитей из расплава и их ориентационного вытягивания. Схема стендов представлена в работах [12, 31].

Формовочный стенд СФПВ-1 оснащен автоматизированным пультом управления процессом формования, экструдером, в котором происходит плавление полимера, фильерой с 24 отверстиями (диаметр отверстий $d = 0.4$ мм) для образования из расплава струй, формовочными дисками, а также приемным устройством для намотки готовых нитей на бобину. В процессе изготовления

Таблица 1. Состав исходных и модифицированных полипропиленовых нитей. Формовочная композиция включает в себя фторопласт СФ-4Д, стеарат натрия StNa, а также композиционный материал на основе ультрадисперсного политетрафторэтилена УПТФЭ и сульфида цинка ZnS

№ образца	Технология введения МСН	СФ-4Д	StNa	ZnS(5%) + УПТФЭ	Обработка УЗ
1	без покрытия	—	—	—	нет
2	в расплав	—	—	0.25%	нет
3	в покрытие	10%	0.2%	0.2%	нет
4	в покрытие	10%	0.2%	0.2%	да

волокон температура зон экструдера составляла: в зоне преднагрева $T_1 = 200$ °С, в зоне плавления $T_2 = 225$ °С, в зоне стабилизации расплава $T_3 = 236$ °С, в зоне нагрева формовочной головки $T_4 = 236$ °С. Работу осуществляли при скорости подачи расплава 20 г/мин. Скорость формовочных дисков составляла 100 м/мин. Нанесение на поверхность нити композиции, содержащей суспензию фторопласта СФ-4Д и композит УПТФЭ + ZnS, осуществляли на стадии замасливания на первом и втором формовочных дисках.

После формования и нанесения композиции УПТФЭ ПП-нити подвергали ориентационному вытягиванию и термостабилизации с использованием станда ОСВ-1. Процесс осуществляли для стандартной ПП-нити при температурах в зонах вытягивания: $T_1 = 118–120$ °С (верхний обогреваемый диск), $T_2 = 120–122$ °С (нижний обогреваемый диск), $T_3 = 123–125$ °С (термоэлектропластикатор), при скорости 3–20 м/мин. Вытягивание нитей с покрытием проводили при более высоких температурах: $T_1 = 120–135$ °С, $T_2 = 123–140$ °С, $T_3 = 125–155$ °С. Были получены комплексные нити, состоящие из 24 филаментов диаметром 15 мкм.

Методика получения полипропиленовых нитей с фторопластовым покрытием, содержащим стабилизированные ультрадисперсным политетрафторэтиленом частицы сульфида цинка

Формовочную композицию для модифицирования нитей получали следующим образом: брали расчетное количество суспензии фторопласта СФ-4Д, стеарат натрия, порошок УПТФЭ + ZnS и при нагревании смешивали в дистиллированной воде в течение 2–3 ч при помощи магнитной мешалки до образования устойчивой гомогенной суспензии. Во всех используемых в работе композициях содержание фторопласта составляет 10 мас.% без учета содержания композита УПТФЭ + ZnS, содержание стеарата натрия – 0.2 мас.%.

Формовочную композицию на основе суспензии фторопласта СФ-4Д наносили на ПП-нити при температуре, близкой к температуре текучести в процессе формования их из расплава (температура формования – 220 °С, диаметр фильеры – 0.25 мм). Композицию наливали в емкости для замасливателя. Движущиеся горячие нити касались замасливающих фарфоровых шайб, с поверхности которых на поверхность движущейся нити наносилась композиция; затем нити наматывали на приемную бобину.

Композицию на основе суспензии фторопласта марки СФ-4Д наносили при формовании из расплава на поверхность горячей нити, что обеспечивало адгезию фторопластового покрытия к ее поверхности. В дальнейшем нить подвергалась ориентационному вытягиванию при температурах 130–150 °С, в процессе которого покрытие, за счет способности фторопласта к псевдотекучести и высокого коэффициента теплового расширения, приобретало равномерность и становилось ориентированным.

Получали модифицированные образцы двух типов: в первом случае покрытие наносили на нить без предварительной обработки, во втором случае его обрабатывали ультразвуком (УЗ). На основе указанных волокон получены четыре партии композиционных волокон ПП/УПТФЭ + ZnS.

Было отмечено, что созданные композиционные волокна имеют белый цвет, а волокна только из ПП бесцветные. Также для сравнения был исследован объемно модифицированный образец композиционных волокон, полученный по методу формования из расплава. Состав нитей приведен в табл. 1.

*Методы исследований
Рентгенофазовый анализ*

Рентгеновские исследования при больших углах отражения проводили на дифрактометре XRD 6000 производства компании Shimadzu,

(Japan), с $\text{Cu}(K_{\alpha})$ -излучением, интенсивностью $I = 1.54056 \text{ \AA}$. Интенсивность рассеяния образцами рассчитывали с учетом фона и дифференциальной фильтрации излучения, а нормализацию, необходимую для приведения результатов к единой шкале, осуществляли по интенсивности рассеяния внешним стандартом и оптической плотности образцов. Полученные дифракционные картины сравнивали с PDF 2 Объединенного комитета по стандартам порошковой дифракции.

Сканирующая электронная микроскопия

Исследование поверхности волокон проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Phenom ProX производства компании Thermo Fisher Scientific (USA).

Просвечивающая электронная микроскопия

Размер металлсодержащих наночастиц, которыми модифицировали волокна, определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-1011 производства компании JEOL (Japan), ускоряющим напряжением 80 кВ. Для получения изображения поперечного среза исследуемого композитного волокна нити мелко нарезали и затем дополнительно подвергали ультразвуковому диспергированию в этиловом спирте. Каплю полученной суспензии наносили на медную сетку, покрытую формваром.

Механические свойства

Прочность, модуль упругости и удлинение при разрушении волокон определяли на микроразрывной машине Favimat производства компании Textechno (Germany) с датчиком нагрузки мощностью 210 сН. Расчетная длина моноволокна составляла 50 мм. Нагружение производили со скоростью 10 мм/мин. Предварительное натяжение устанавливали на уровне 1 сН/текс, температуру испытания поддерживали на уровне $(25 \pm 0) \text{ }^{\circ}\text{C}$. Для каждого типа волокон испытывали 30 образцов.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Температуры и энтальпии плавления и кристаллизации, а также степень кристалличности определяли методом ДСК на калориметре DSC

204 F1 Phoenix производства компании NETZSCH (Germany) в атмосфере аргона. Немодифицированные образцы нагревали до $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, изотермически выдерживали в течение 1 мин с последующим охлаждением до $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $20 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Модифицированные образцы нагревали до $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, далее процедура обработки та же, что и для немодифицированных образцов.

Степень кристалличности образцов рассчитывали следующим образом:

$$X_c = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_c^0 (1 - \varphi_{\text{УПТФЭ+ZnS}})} \cdot 100,$$

где ΔH_c — энтальпия кристаллизации испытанных образцов полипропиленовых волокон, а ΔH_c^0 — экстраполированное значение энтальпии, соответствующее плавлению кристаллического ПП ($\Delta H_c^0 = 165 \text{ Дж/г}$) [4].

Антимикробные свойства нитей

Влияние модифицированного волокнистого материала на жизнедеятельность патогенных микроорганизмов оценивали с использованием типичных тестовых культур: *Staphylococcus aureus* штамма 6538-Р (золотистый стафилококк) и *Escherichia coli* штамма М-17 (кишечная палочка) — соответственно *грамположительная* и *грамотрицательная* бактериальные культуры, *Candida albicans* штамма ССМ 8261 (кандида альбиканс) — дрожжеподобные микроскопические грибы. Стандартную навеску нити помещали в физиологический раствор, в который вводили определенное количество колоний микробов в виде суспензии. Пробирки выдерживали в течение 24 ч при постоянном встряхивании и комнатной температуре. Количество содержащихся в растворе колоний микробов определяли по изменению коэффициента пропускания раствора (контрольный образец — коэффициент пропускания равен 100%), который определялся мутностью раствора, зависящей от количества содержащихся в нем колоний. Измерения проводили в соответствии со стандартом ASTM E2149 [34].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена дифрактограмма композита УПТФЭ + ZnS, полученная методом рентгенофазового анализа. На ней присутствуют

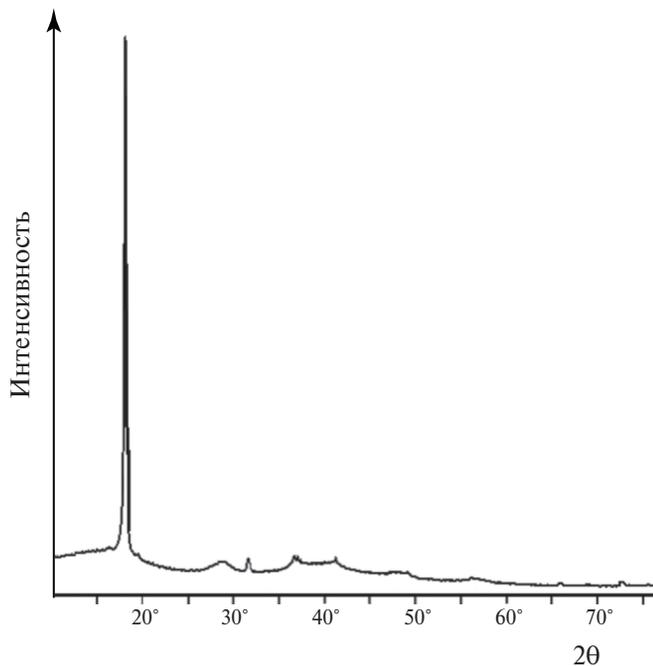


Рис. 1. Дифрактограмма композита УПТФЭ + ZnS; УПТФЭ: $2\theta = 18.08$ (кристаллическая фаза), $2\theta = 32, 37, 42$ (рентгеноаморфная фаза); ZnS: $2\theta = 28.64, 47.58, 56.35$ (для вюрцита $d_{hkl} = 3.15, 1.90, 1.63$).

максимумы при углах $2\theta = 28.64^\circ, 47.58^\circ, 56.35^\circ$. Эти пики можно отнести к плоскостям с $d_{hkl} = 3.15, 1.90, 1.63$. С учетом приближений можно предположить, что в материале содержатся частицы ZnS со структурой, близкой к вюрциту.

Следует отметить, что максимумы относящиеся к ZnS, имеют низкую интенсивность, сравнимую с уровнем шума. Кроме того, в диапазоне $27^\circ-30^\circ$ наблюдается ореол, который может указывать на нанодисперсное состояние наполнителя. Рентгенограмма УПТФЭ, используемого в качестве матрицы, характеризуется наличием резких пиков, соответствующих кристаллической фазе полимера, и аморфного ореола неупорядоченных фаз $(CF_2)_n$ с центрами тяжести при 18° и около 37° соответственно.

Микрофотографии поверхности исходных и модифицированных нитей представлены на рис. 2. Из рис. 2а видно, что поверхность исходной полипропиленовой нити является более шероховатой. Наблюдаемые микродефекты обуславливаются свойствами полипропилена и условиями формования волокон. Однако нанесение полимера-модификатора делает менее заметным проявление краевых дефектов (рис. 2б). Исходя из наблюдаемой картины, следует ожидать, что мо-

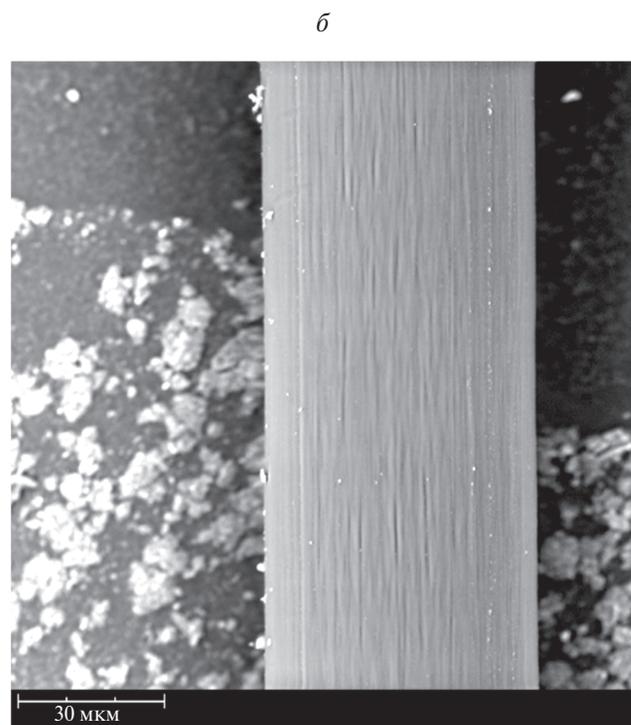
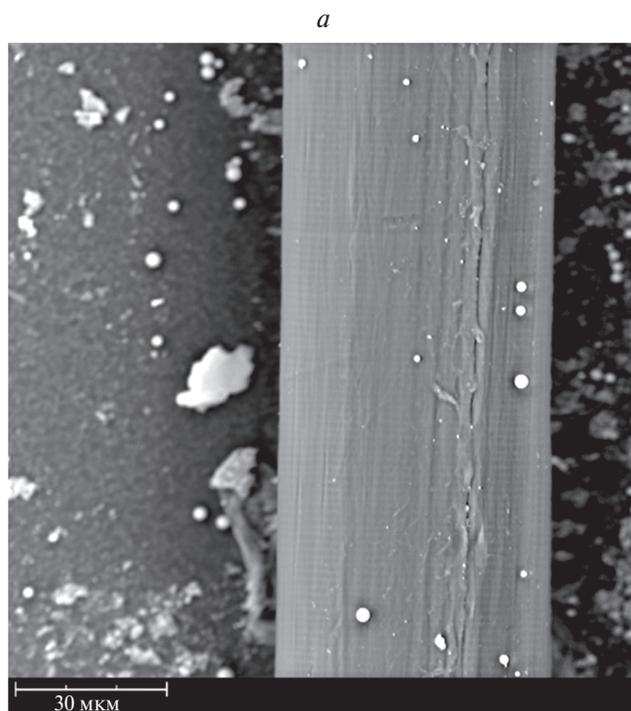


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ исходного ПП-волокна (а) и волокна, модифицированного композитом УПТФЭ + ZnS (б).

дифицированное волокно будет обладать более высокими механическими свойствами.

На рис. 3 показана ПЭМ-микрофотография измельченного и диспергированного в ультразвуке фрагмента волокна, модифицированного компо-

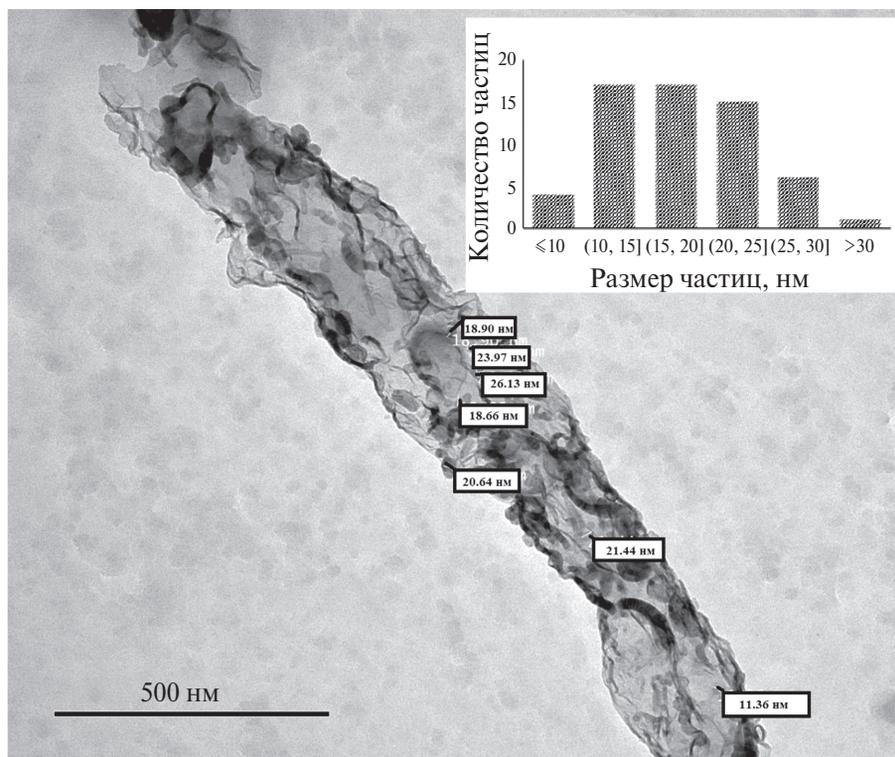


Рис. 3. Микрофотография ПЭМ с общим видом измельченных и диспергированных в ультразвуке ПП нитей, модифицированных композитом УПТФЭ + ZnS. На вставке – распределение наночастиц по размерам.

Таблица 2. Механические характеристики исходных и модифицированных волокон

Вид нити	ϵ_{max} , %	σ_p , МПа	d , мкм	E , ГПа
Без модифицирования	23 ± 2	572 ± 50	44 ± 7	6.6 ± 0.7
Объемное модифицирование 0.25 % УПТФЭ + ZnS	25 ± 1	553 ± 40	44 ± 6	6.8 ± 0.5
Фторопластовое покрытие, содержащее 0.2 % УПТФЭ + ZnS	24 ± 3	581 ± 62	44 ± 6	7.3 ± 0.9
Фторопластовое покрытие, содержащее 0.2 % УПТФЭ + ZnS, сформированное после УЗ-обработки композиции	21 ± 2	620 ± 57	43 ± 7	7.7 ± 0.7

зитом УПТФЭ + ZnS, а также распределение наночастиц по размерам на вставке. Анализ микрофотографии показал, что большинство частиц имеют нанометровый размер и в основном имеют форму, близкую к сферической. Размеры частиц находятся в интервале 7–30 нм. Средний размер частицы составляет 18 нм. Частицы распределены в исследуемом волокне достаточно равномерно.

Для каждого полученного образца модифицированных волокон определены предел прочности σ_p , модуль упругости E , предельное удлинение ϵ_{max} и диаметр d . Данные приведены в табл. 2.

Предельное удлинение ϵ_{max} при разрыве для исходных и модифицированных волокон остается практически неизменным. Это указывает на то,

что покрытие, наносимое на нить, не ухудшает механических свойств ПП-волокон.

Величина модуля E для модифицированных образцов возрастает на 17% по сравнению с исходной ПП-нитью. Помимо этого, тенденция к росту наблюдается также для прочности σ_p . Данный эффект можно объяснить устранением дефектности на поверхности волокон, что подтверждается ее микроскопическими исследованиями (рис. 2)

Измерение диаметра волокон d показало, что все изменения находятся в пределах погрешности. Это подтверждает предположение о том, что политетрафторэтилен распределяется по поверхности полипропиленовой нити сверхтонким слоем.

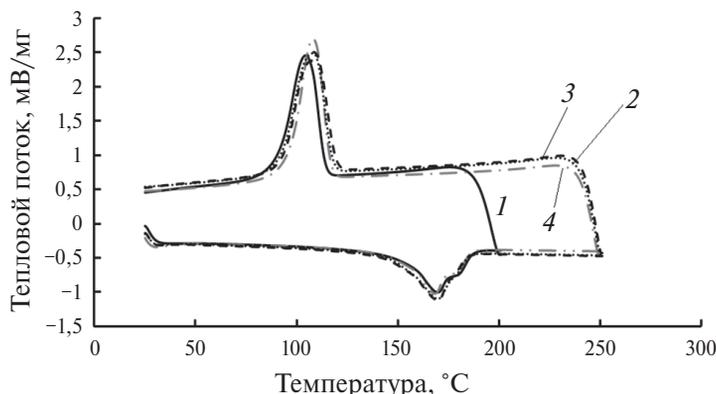


Рис. 4. Термограммы ДСК для образцов волокон на основе полипропилена марки “Бален” 01030 (составы образцов приведены в табл. 1): 1 – образец №1 (сплошная линия), 2 – образец №2 с нанесенным покрытием (точки), 3 – образец №3 с нанесенным покрытием, обработанный УЗ (штриховая линия), 4 – объемно модифицированный образец №4 (серая штрихпунктирная линия).

Таблица 3. Результаты ДСК для исходных и модифицированных образцов ПП-нитей

Образец	T_c , °C	ΔH_c , Дж/г	T_m , °C	ΔH_m , Дж/г	Кристалличность, %
Без модифицирования	104	85	174	85	51
Объемное модифицирование 0.25 % УПТФЭ + ZnS	108	86	172	89	52
Фторопластовое покрытие, содержащее 0.2% УПТФЭ + ZnS	108	91	172	92	55
Фторопластовое покрытие, содержащее 0.2% УПТФЭ + ZnS, сформированное после УЗ обработки композиции	108	90	171	89	55

Таблица 4. Влияние введения во фторопластовое покрытие ПП-нити композита УПТФЭ + ZnS на ингибирование модифицированными ПП-нитеями жизнедеятельности патогенных микроорганизмов

Содержание композита УПТФЭ + ZnS в формовочной композиции, %	Ингибирование жизнедеятельности микроорганизмов, %		
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Candida albicans</i>
0	39	46	41
0.2	49	71	77

Следует отметить, что объемно модифицированные образцы не обнаруживают значимого изменения механических свойств, поскольку при нанесении модифицирующей композиции на поверхность волокон не происходит “залечивания” краевых дефектов.

На рис. 4 показаны термограммы ДСК образцов волокон на основе композита ПП/УПТФЭ + ZnS.

Температуры кристаллизации (T_c), кажущаяся температура плавления (T_m) и соответствующие энтальпии для исследованных образцов полимерных волокон представлены в табл. 3. Температуры и энтальпии плавления и кристаллизации для

ненаполненных и модифицированных волокон остаются практически неизменными. Это означает, что покрытие, наносимое на нить, практически не оказывает влияния на степень кристалличности полипропиленовых волокон, значение которой рассчитывается на основе приведенных выше показателей.

Полученные нити исследовали на способность подавлять жизнедеятельность патогенных микроорганизмов. Полученные результаты представлены в табл. 4. Из данных этой таблицы следует, что введение во фторопластовое покрытие композита УПТФЭ + ZnS приводит к некоторому возрастанию антимикробных свойств модифици-

рованной нити. Модифицированные нити способны ингибировать жизнедеятельность 71% грамположительных бактерий и 77% условно патогенных микрогрибов, что свидетельствует о приобретении модифицированными нитями бактериостатических свойств.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование композитов УПТФЭ + ZnS для модификации полипропиленовых волокон не оказывает влияния на их степень кристалличности. При этом величина модуля для модифицированных образцов заметно возрастает, а прочность при разрыве имеет тенденцию к росту. Данный эффект объясняется устранением краевых дефектов на поверхности пропиленовой нити в результате нанесения полимерного модификатора. При этом предпочтительным способом формования волокна является нанесение модификатора на поверхность нитей, а не распределение их в объеме. Кроме того, модификация ПП-волокон покрытием на основе композита УПТФЭ + ZnS приводит к возрастанию противомикробных свойств модифицированной нити.

Данный способ также является более простым и экономичным по сравнению с традиционными методами модификации полимерных волокон, что может представлять интерес для промышленного производства нитей и тканей на их основе. Композит на основе УПТФЭ + ZnS может выступать в качестве защитного покрытия и снижает повреждаемость нитей при последующей их переработке в конечные изделия.

Данная работа проводилась в рамках программы государственной поддержки центра Национальной технологической инициативы (НТИ) на базе образовательных учреждений высшего образования и научных организаций (Центр НТИ “Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества” МГТУ им. Н.Э. Баумана).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попов А.А., Зыкова А.К., Масталыгина Е.Е. // Хим. физика. 2019. Т. 39. № 6. С. 71.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20060096>
2. Куперман А.М., Горбаткина Ю.А., Турусов Р.А. // Хим. физика. 2012. Т. 6. № 8. С. 50.
<https://doi.org/10.1134/S1990793112080064>
3. Berber E. Horzum N., Hazer D. et al. // *Fibers Polym.* 2016. V. 17. № 5. P. 760.
<https://doi.org/10.1007/s12221-016-6183-7>
4. Esthappan S.K., Kuttappan S.K., Joseph R. // *Mater. Des.* 2012. V. 37. P. 537.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.01.038>
5. Ruhov A.S. Malinovskaya T.D., Sachkov V. et al. // *Adv. Mater. Res.* 2014. V. 880. P. 229.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.880.229>
6. Marković D., Tseng H., Nunney T. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 527. P. 146829.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146829>
7. Alsharief H.H. Al-Hazmi G.A., Alzahrani S.O. et al. // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. V. 20. P. 3146.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.08.104>
8. Tseng C.-H., Wang C.-C., Chen C.-Y. // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. № 9. P. 4020.
<https://doi.org/10.1021/jp055896e>
9. Zhang G., Xiao Y., Yan J. et al. // *Polym.* 2019. V. 11. № 11. P. 1841.
<https://doi.org/10.3390/polym11111841>
10. Kord B. // *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 2012. V. 25. № 7. P. 793.
<https://doi.org/10.1177/0892705711411344>
11. Tutak M., Dogan M. // *Fibers Polym.* 2015. V. 16. № 11. P. 2337.
<https://doi.org/10.1007/s12221-015-5213-1>
12. Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Бирюкова М.И. и др. // *Рос. нанотех.* 2014. Т. 9. № 9–10. С. 61.
<https://doi.org/10.1134/S1995078014050140>
13. Lange L.E., Obendorf S.K. // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2012. V. 62. № 2. P. 185.
<https://doi.org/10.1007/s00244-011-9702-y>
14. Nechifor A.C., Cotorcea S., Bungău C. et al. // *Membranes.* 2021. V. 11. № 4. P. 256.
<https://doi.org/10.3390/membranes11040256>
15. Александрова В.А., Футорянская А.М. // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 12. С. 65.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21120025>
16. Dastjerdi R., Montazer M., Shahsavan S. // *Colloids Surf., A.* 2009. V. 345. № 1–3. P. 202.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.05.007>
17. Goli K.K., Gera N., Liu X. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2013. V. 5. № 11. P. 5298.
<https://doi.org/10.1021/am4011644>
18. Radetić M. // *J. Mater. Sci.* 2013. V. 48. № 1. P. 95.
<https://doi.org/10.1007/s10853-012-6677-7>
19. Клямкина А.Н., Недорезова П.М., Аладышев А.М. // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 11. С. 48
<https://doi.org/10.1134/s1990793123060052>
20. Tiwari A., Dhoble S.J. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 69. P. 64400.
<https://doi.org/10.1039/C6RA13108E>
21. Разумов В.Ф. // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 2. С. 14.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23020139>
22. Данилов В.В., Панфутова А.С., Шилов В.В. и др. // *Хим. физика.* 2015. Т. 34. № 8. С. 58.
<https://doi.org/10.1134/S199079311504017X>

23. Zhao F., Li G., Zhang G. *et al.* // *Wear*. 2017. V. 380–381. P. 86.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.03.007>
24. Noor H., Faraz S.M., Hanif M.W. *et al.* // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 2023. V. 650. P. 414572.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414572>
25. Wang L., Ju J., Deng N. *et al.* // *Electrochem. Commun.* 2018. V. 96. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.08.018>
26. Lv S., Han Y., Shuai L. *et al.* // *J. Lumin.* 2021. V. 239. P. 118303.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118303>
27. Xin Y., Jiang Z., Li W. *et al.* // *Pigment Resin Technol.* 2015. V. 44. № 2. P. 74.
<https://doi.org/10.1108/PRT-09-2013-0084>
28. Prorokova N., Vavilova S. // *Coatings*. 2021. V. 11. № 7. P. 830.
<https://doi.org/10.3390/coatings11070830>
29. Жуков А.М., Солодилов В.И., Третьяков И.В. и др. // *Хим. физика*. 2022. Т. 41. № 9. С. 64.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22090138>
30. Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Кузнецов О.Ю. и др. // *Рос. нанотех.* 2015. Т. 10. № 9–10. С. 54.
<https://doi.org/10.1134/S1995078015050171>
31. Prorokova N.P., Vavilova S.Y., Bouznik V.M. // *J. Fluorine Chem.* 2017. V. 204. P. 50.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.10.009>
32. Кириллов В.Е., Юрков Г.Ю., Коробов М.С. и др. // *Хим. физика*. 2023. Т. 42. № 11. С. 39.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23110043>
33. Gubin S.P., Yurkov G.Y., Korobov M.S. *et al.* // *Acta Mater.* 2005. V. 53. № 5. P. 1407.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.11.033>
34. Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Immobilized Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions (Withdrawn 2010).
<https://www.astm.org/e2149-01.html>

THE EFFECT OF SURFACE TREATMENT OF COMPOSITE POLYPROPYLENE FIBERS ON THEIR PROPERTIES

V. E. Kirillov^{1,2*}, G. Y. Yurkov¹, N. P. Prorokova^{3,4}, S. Y. Vavilova³, A. A. Ashmarin⁵,
V. I. Solodilov^{1,2}, A. S. Voronov⁶, D. A. Zvyagintsev¹, V. M. Buznik⁷

¹*N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*Center of the National Technological Initiative "Digital Materials Science: New Materials and Substances" Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia*

³*Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia*

⁴*Ivanovo State Polytechnic University, Ivanovo, Russia*

⁵*A. A. Baykov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

⁶*The Joint Stock Company State Research Center Of The Russian Federation Troitsk Institute For Innovation And Fusion Research, Moscow, Troitsk, Russia*

⁷*N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*E-mail: kirillovladislav@gmail.com

Composite materials containing zinc sulfide nanoparticles on the surface of microgranules of ultrafine polytetrafluoroethylene were obtained by thermal decomposition. The obtained materials were used to modify polypropylene fibers. The obtained filaments were examined by X-ray phase analysis and electron microscopy. Their mechanical and antibacterial properties have been studied. The particle sizes range from 7 to 30 nm. The application of the modifier makes the manifestation of edge defects less noticeable, which has a positive effect on their mechanical properties, such as modulus of elasticity and tensile strength. In addition, modification of polypropylene fibers leads to an increase in the antimicrobial properties of the modified thread.

Keywords: polymer fibers, polytetrafluoroethylene, composite materials, electron microscopy, X-ray phase analysis, zinc, surface treatment.

REFERENCES

1. A.A. Popov, A.K. Zykhova, E.E. Mastalygina. *Russ. J. Phys. Chem. B* **14**, 533 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S1990793120030239>
2. A.M. Kuperman, Yu.A. Gorbatkina, R.A. Turusov. *Russ. J. Phys. Chem. B* **6**, 553 (2012).
<https://doi.org/10.1134/S1990793112080064>
3. E. Berber, N. Horzum, B. Hazer, M.M. Demir. *Fibers Polym* **17**, 760 (2016).
<https://doi.org/10.1007/s12221-016-6183-7>
4. S.K. Esthappan, S.K. Kuttappan, R. Joseph. *Materials & Design* **37**, 537 (2012).
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.01.038>
5. A.S. Ruhov, T.D. Malinovskaya, V. Sachkov, M.A. Mishchenko, *AMR* **880**, 229 (2014).
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.880.229>
6. D. Marković, H.-H. Tseng, T. Nunney, M. Radoičić, T. Ilic-Tomic, M. Radetić. *Applied Surface Science* **527**, 146829 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146829>
7. H.H. Alsharief, G.A.A. Al-Hazmi, S.O. Alzahrani, A. Almahri, N.A. Alamrani, N.M. Alatawi, N.M. El-Metwaly. *Journal of Materials Research and Technology* **20**, 3146 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.08.104>
8. C.-H. Tseng, C.-C. Wang, C.-Y. Chen. *J. Phys. Chem. B* **110**, 4020 (2006).
<https://doi.org/10.1021/jp055896e>
9. G. Zhang, Y. Xiao, J. Yan, N. Xie, R. Liu, Y. Zhang. *Polymers* **11**, 1841 (2019).
<https://doi.org/10.3390/polym11111841>
10. B. Kord. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **25**, 793 (2012).
<https://doi.org/10.1177/0892705711411344>
11. M. Tutak, M. Dogan. *Fibers Polym* **16**, 2337 (2015).
<https://doi.org/10.1007/s12221-015-5213-1>
12. N.P. Prorokova, S.Yu. Vavilova, M.I. Biryukova, G.Yu. Yurkov, V.M. Buznik. *Nanotechnol Russia* **9**, 533 (2014).
<https://doi.org/10.1134/S1995078014050140>
13. L.E. Lange, S.K. Obendorf. *Arch Environ Contam Toxicol* **62**, 185 (2012).
<https://doi.org/10.1007/s00244-011-9702-y>
14. A.C. Nechifor, S. Cotorcea, C. Bungău, P.C. Albu, D. Pașcu, O. Oprea, A.R. Grosu, A. Pîrțac, G. Nechifor. *Membranes* **11**, 256 (2021).
<https://doi.org/10.3390/membranes11040256>
15. V.A. Aleksandrova, A.M. Futoryanskaya. *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 1394 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123060143>
16. R. Dastjerdi, M. Montazer, S. Shahsavan. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **345**, 202 (2009).
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.05.007>
17. K.K. Goli, N. Gera, X. Liu, B.M. Rao, O.J. Rojas, J. Genzer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 5298 (2013).
<https://doi.org/10.1021/am4011644>

18. M. Radetić. *J. Mater Sci* **48**, 95 (2013).
<https://doi.org/10.1007/s10853-012-6677-7>
19. A.N. Klyamkina, P.M. Nedorezova, A.M. Aladyshev, *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 1355 (2023).
<https://doi.org/10.1134/s1990793123060052>
20. A. Tiwari, S.J. Dhoble. *RSC Adv.* **6**, 64400 (2016).
<https://doi.org/10.1039/C6RA13108E>
21. W.F. Razumov. *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 36 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S199079312301027X>
22. V.V. Danilov, A.S. Panfutova, V.B. Shilov, I.M. Belousova, G.M. Ermolaeva, A.I. Khrebtov, D.A. Videnichev. *Russ. J. Phys. Chem. B* **9**, 561 (2015).
<https://doi.org/10.1134/S199079311504017X>
23. F. Zhao, G. Li, G. Zhang, T. Wang, Q. Wang. *Wear* **380–381**, 86 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.03.007>
24. H. Noor, S.M. Faraz, M.W. Hanif, M. Ishaq, A. Zafar, S. Riaz, S. Naseem. *Physica B: Condensed Matter* **650**, 414572 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414572>
25. L. Wang, J. Ju, N. Deng, G. Wang, B. Cheng, W. Kang. *Electrochemistry Communications* **96**, 1 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.08.018>
26. S. Lv, Y. Han, L. Shuai, B. Chen, J. Wan. *Journal of Luminescence* **239**, 118303 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118303>
27. Y. Xin, Z. Jiang, W. Li, Z. Huang, C. Wang. *Pigment & Resin Technology* **44**, 74 (2015).
<https://doi.org/10.1108/PRT-09-2013-0084>
28. N. Prorokova, S. Vavilova. *Coatings* **11**, 830 (2021).
<https://doi.org/10.3390/coatings11070830>
29. A.M. Zhukov, V.I. Solodilov, I.V. Tretyakov, E.A. Burakova, G.Yu. Yurkov. *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 926 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S199079312205013X>
30. N.P. Prorokova, S.Yu. Vavilova, O.Yu. Kuznetsov, V.M. Buznik. *Nanotechnol Russia* **10**, 732 (2015).
<https://doi.org/10.1134/S1995078015050171>
31. N.P. Prorokova, S.Y. Vavilova, V.M. Bouzник. *Journal of Fluorine Chemistry* **204**, 50 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.10.009>
32. V.E. Kirillov, G.Y. Yurkov, M.S. Korobov, A.S. Voronov, V.I. Solodilov, V.M. Bouzник. *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 1346 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123060040>
33. S.P. Gubin, G.Yu. Yurkov, M.S. Korobov, Yu.A. Koksharov, A.V. Kozinkin, I.V. Pirog, S.V. Zubkov, V.V. Kitaev, D.A. Sarichev, V.M. Bouzник, A.K. Tsvetnikov. *Acta Materialia* **53**, 1407 (2005).
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.11.033>
34. Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Immobilized Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions (Withdrawn 2010).
<https://www.astm.org/e2149-01.html>