

УДК 66.083

**В.В. Зефиров<sup>1</sup>**, e-mail: vv.zefirov@physics.msu.ru; **Н.А. Любимцев<sup>1</sup>**, e-mail: lyubimtsev@polly.phys.msu.ru;  
**А.И. Стаханов<sup>2</sup>**, e-mail: stakh@ineos.ac.ru; **И.В. Эльманович<sup>1-3</sup>**, e-mail: elmanovich@polly.phys.msu.ru;  
**М.С. Кондратенко<sup>1,3</sup>**, e-mail: kondratenko@polly.phys.msu.ru; **М.О. Галлямов<sup>1-3</sup>**, e-mail: glm@spm.phys.msu.ru

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» (Москва, Россия).

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук» (Москва, Россия).

<sup>3</sup> ООО «СК-ТЕХ» (Москва, Россия).

## Повышение нефтеотталкивания текстильных тканей для спецодежды путем осаждения фторполимерных покрытий из растворов в сверхкритическом диоксиде углерода

Специфика работ в области нефтегазового сектора предъявляет особые требования к спецодежде работающих. От тканей требуются не только выраженная нефте- и гидрофобность, но также антистатические и огнезащитные свойства. Если нефтеотталкивание привносится за счет использования фторуглеродных модификаторов, то водоотталкивание тканей в силу их высокой гидрофобности обеспечивается автоматически. Однако антистатические свойства подразумевают способность ткани сорбировать влагу. Возникает кажущееся противоречие между привносимым водоотталкиванием и желаемой сорбционной способностью по отношению к воде. В статье представлен метод финишной обработки текстильных материалов для спецодежды нефтегазового сектора, позволяющий получить весь комплекс требуемых функциональных свойств. Доказано, что задача может быть решена путем применения в качестве растворителя сверхкритического диоксида углерода, а также использования сополимеров, содержащих как фторуглеродные цепочки, так и гидрофильные группы. Первые обеспечивают нефтеотталкивание и несмачивание нефтью, а также водой. Вторые служат для «пришивания» покрытия к поверхности подложки в целях обеспечения долговременной стабильности при стирках, а также обеспечивают антистатический эффект. Также показана возможность стабильной модификации тканей с натуральными волокнами. Технология масштабируема и промышленно применима на пилотных установках уже в настоящее время. Обсуждается возможность дальнейшей модификации для придания тканям огнезащитных свойств.

**Ключевые слова:** нефтеотталкивание, тканый материал, спецодежда, фторсодержащий полимер, сополимер, ультратонкое покрытие, сверхкритический диоксид углерода.

.....

**V.V. Zefirov<sup>1</sup>**, e-mail: vv.zefirov@physics.msu.ru; **N.A. Lubimtsev<sup>1</sup>**, e-mail: lyubimtsev@polly.phys.msu.ru;  
**A.I. Stakhanov<sup>2</sup>**, e-mail: stakh@ineos.ac.ru; **I.V. Elmanovich<sup>1-3</sup>**, e-mail: elmanovich@polly.phys.msu.ru;  
**M.S. Kondratenko<sup>1,3</sup>**, e-mail: kondratenko@polly.phys.msu.ru; **M.O. Gallyamov<sup>1-3</sup>**, e-mail: glm@spm.phys.msu.ru

<sup>1</sup> Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Lomonosov Moscow State University" (Moscow, Russia).

<sup>2</sup> A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (Moscow, Russia).

<sup>3</sup> SC-TEK LLC (Moscow, Russia).

## Improvement of Oil-Repellency of Textiles for Protective Clothing by Means of Deposition of Fluoropolymer Coatings from Solutions in Supercritical Carbon Dioxide

The peculiarity of oil-and-gas producing industry imposes specific requirements for the working clothes. Not only the clothes are supposed to be pronouncedly oil- and hydro- phobic ones, but they should possess antistatic and flame-retardant properties as well. If oil-repellency is to be introduced by means of usage of fluorocarbon modifying agents, then water-repellency of the clothes is to be ensured automatically. Yet, antistatic properties imply ability of the fabric to sorb moisture. Thus some apparent contradiction between the water-repellency being introduced and desirable sorbtion ability towards water appears. In the paper we are solving the problem to develop textiles finishing procedure for working clothes in oil-and-gas producing industry with introduction of the whole spectra of the required functional properties,

some of which seem to be mutually contradictory. This problem appears to be solved by means of usage of a peculiar solvent with advanced properties, i. e. supercritical carbon dioxide. Besides, the solution requires usage of copolymers, which have both fluorocarbon chains and additionally hydrophilic groups. The former ones provide oil repellency and non-wetting by oil as well as by water. The latter ones are used for cross-linking and grafting of the coating to the substrate surface in order to ensure long-term durability during washing as well as to promote an anti-static effect. Further, for the same purpose, the possibility to perform stable modification of the fabric with natural fibers is also successfully demonstrated. The technology is to be completely scaled-up and industrially exploitable at the present stage on pilot setups. We discuss the possibility to modify the technology further in order to impart flame-retardant properties to the fabrics as well.

**Keywords:** oil repellency, woven fabric, working clothes, fluorocontaining polymers and copolymers, ultrathin coatings, supercritical carbon dioxide.

ГОСТ Р 12.4.290–2013 [1] и ГОСТ 11209–2014 [2] описывают методики оценки нефтеотталкивания по пятибалльной шкале и накладывают следующие требования по нефтеотталкиванию для текстильных материалов (тканей), допускаемых к применению при производстве спецодежды для работающих в нефтяной промышленности: пять баллов для исходной ткани и четыре – после пяти стирок. Это весьма высокие требования. Для повышения конкурентоспособности текстильных материалов на рынке производители тканей для спецодежды ориентируются на более высокие параметры, которые в настоящее время вполне достижимы. Например, любые коммерческие гидрофобизаторы на широком спектре тканей обеспечивают, как правило, лучшие характеристики по привнесению нефте- и маслоотталкиванию, которые могут быть оценены разными методиками, но их результаты в целом коррелируют друг с другом [3]. Также значительно более высокие показатели обеспечивают экспериментальные разработки, сфокусированные на более общей задаче придания олеофобных свойств текстильным материалам, что стало предметом интенсивных научных исследований в последние годы (при этом для единообразия при оценке олеофобности в качестве тестового масла выбирают гексадекан). Вкратце в качестве отмеченных в научной литерату-

ре подходов к приданию олеофобных свойств текстилю можно указать финишную обработку поверхности с применением фторполимеров (таких, как фтор(мет)акрилаты [4], фторсилоксаны [5–7] и т. п. [8]), фтортиолов [9], фторсилесквиоксанов [10–12], фторсиланов [13–15], часто в сочетании с наночастицами для придания разномасштабного шероховатого рельефа поверхностям и индуцирования за счет этого хорошо известного «эффекта самоочищающегося листа лотоса» [16, 17]. Продемонстрировано, что подобные научные разработки, как правило, могут быть весьма быстро внедрены в производство, хотя бы в рамках пилотных установок [10]. При использовании фторсодержащих соединений из числа перечисленных во всех случаях [3–17] наряду с олеофобностью автоматически обеспечивается гидрофобность обрабатываемых текстильных материалов. Это обусловлено низкой поверхностной энергией границы раздела, сформированной фторуглеродными концевыми группами. По той же причине возникает устойчивость к загрязнению. В принципе, наличие как гидрофобности (в частности, непромокания при контакте с осадками, с жидкой водой), так и незагрязняемости (при контакте, соответственно, с грязью, первоисточником которой является в том числе нефть) является положительным сочетанием качеств для спецодежды. Однако это далеко не единственные

требования, которые ГОСТы [1, 2] накладывают на материалы спецодежды для работающих в нефтегазовом секторе. Принципиально важным является наличие у ткани антиэлектростатических свойств, что обусловлено требованиями пожаро- и взрывобезопасности. Хорошо известно, что синтетические материалы – капрон/нейлон, лавсан/полиэстер и т. п. – имеют неудовлетворительные характеристики в плане антистатичности, особенно в сухой атмосфере [18]. Это связано с их неспособностью сорбировать влагу и обусловленной этим высокой поверхностной проводимостью. Натуральные волокна – в частности, хлопок – обладают существенно лучшими антистатическими свойствами из-за того, что сорбируют значительные количества воды (так, хлопок обычно сорбирует 10 % влаги по весу при комнатной температуре и 65 % влажности) [18]. В то же время натуральные волокна существенно дороже, менее износостойки и, кроме того, в меньшей степени пригодны для обработки, направленной на придание им стабильных гидро- и олеофобных свойств. Для решения проблемы привнесения антистатических свойств для текстильных материалов на основе синтетических волокон можно использовать дополнительное внедрение в структуру ткани электропроводящих волокон, в частности углеродных [1, 2]. Однако это недешевое решение. Кроме того, с помощью такого метода

Для цитирования (for citation):

Зефиоров В.В., Любимцев Н.А., Стаханов А.И., Эльманович И.В., Кондратенко М.С., Галлямов М.О. Повышение нефтеотталкивания текстильных тканей для спецодежды путем осаждения фторполимерных покрытий из растворов в сверхкритическом диоксиде углерода // Территория «НЕФТЕГАЗ». 2018. № 4. С. 38–48.

Zefirov V.V., Lubimtsev N.A., Stakhanov A.I., Elmanovich I.V., Kondratenko M.S., Gallyamov M.O. Improvement of Oil-Repellency of Textiles for Protective Clothing by Means of Deposition of Fluoropolymer Coatings from Solutions in Supercritical Carbon Dioxide. Territorija «NEFTEGAS» = Oil and Gas Territory, 2018, No. 4, P. 38–48. (In Russ.)

нельзя придать желаемые свойства уже изготовленным тканым материалам. Поэтому оказывается востребованной антистатическая финишная обработка текстиля, которую можно осуществлять целым рядом коммерчески доступных гидрофилизующих агентов как ионной, так и неионной природы, как правило, с поверхностно-активными свойствами [18]. Но обработанная гидрофилизующими агентами ткань полностью или в значительной степени теряет свойства нефтеотталкивания, олео- и гидрофобность. К тому же она быстрее загрязняется.

Результаты многих исследований последних лет однозначно показывают, что кажущиеся взаимоисключающими свойства – нефтеотталкивание, олеофобность и гидрофильность или хотя бы способность сорбировать влагу до степени, достаточной для обеспечения требуемой проводимости, – не являются таковыми в полной мере, хотя и труднодостижимы в сочетании [19]. Тем не менее подходы, направленные на получение более сложного комплекса свойств текстиля, есть и описаны в литературе, например в [19]. Во-первых, можно формировать покрытия, гидро- и олеофобность может искусственно «переключаться» с помощью дополнительной обработки (например, последовательно в щелочах и перфторированных карбоновых кислотах) [20], хотя это решение не слишком удобно для спецодежды. Во-вторых, известны простые гидрофильные материалы, которые после смачивания водой не смачиваются нефтью [21]. Они могут быть с успехом использованы для эффективного и экономичного решения практически важной в нефтяной промышленности задачи разделения смесей нефти и воды [19], хотя необходимость предварительного протопления структуры такого материала жидкой водой для предотвращения непосредственного контакта волокон с нефтью исключает его применение в качестве текстиля для спецодежды.

Тем не менее существуют современные высокотехнологичные гидрофильные, но олеофобные материалы. Их создание основано на использовании смесей гидрофобных и гидрофильных полиме-

ров [19]. Еще более высокий результат в силу проблемы смешения полимеров разной природы (их смеси демонстрируют тенденцию к фазовому разделению) дает применение смешанных сополимеров с олео-/гидрофобными (в частности, фторуглеродными) и гидрофильными мономерными звеньями, сшитыми в единые макромолекулы в различных выбираемых пропорциях [22, 23]. Сочетание свойств оказывается возможным при условии оставления пространства для маневра фторуглеродных звеньев макромолекул за счет более оптимальной реорганизации на границе раздела. Дальнейшая оптимизация состава сополимеров путем контролируемого уменьшения доли гидрофильных звеньев может позволить на фоне олеофобности увеличить гидрофобность по отношению к жидкой воде. При этом способность материала сорбировать пары воды и, соответственно, демонстрировать антистатические свойства сохранится. Перспективным представляется самоорганизующееся за счет требования снижения поверхностной энергии интерфейса гидрофобно-гидрофильное градиентное покрытие, когда глубинные слои ткани гидрофильные, а внешние, ориентированные на воздух, – гидрофобные [18].

Новые возможности дает промышленности использование сухого растворителя для финишной обработки текстилей – сверхкритического диоксида углерода ( $\text{СК CO}_2$ ) [24]. Поскольку он является газом при нормальных условиях, после финишной обработки не требуется ресурсозатратная процедура высушивания, не генерируются отходы жидкого растворителя. Выбросы  $\text{CO}_2$  в технологическом процессе невелики и сопоставимы с выбросами, генерируемыми техническим обслуживающим персоналом в результате процесса дыхания. В целом  $\text{СК CO}_2$  считается экологически чистым растворителем, соответствующим концепции «зеленой» химии. Он не горюч, не токсичен, дешев, может быть получен с высокой степенью чистоты. Существует возможность использования замкнутого цикла с рециркуляцией  $\text{CO}_2$ . За счет отсутствия индуцируемых поверхностным натяжением проблем смачиваемости, типичных для

жидких сред, сверхкритический флюид, используемый как растворитель для модифицирующего агента, позволяет формировать покрытие с повышенной степенью равномерности нанесения на всю доступную поверхность материала. В частности, было запатентовано создание гидрофобного элемента, включая тканый материал, за счет нанесения ультратонкой пленки фторуглеродного полимера из растворов в  $\text{СК CO}_2$  [24]. Однако осаждение чисто гидрофобного полимера или сополимера по способу, раскрытому в патенте [24], не позволяет достичь сочетания олео-/гидрофобных и гидрофильных свойств текстильного материала для одновременной реализации как нефтеотталкивания, так и антистатических свойств, как того требуют ГОСТы [1, 2].

В рамках дальнейшего развития данного подхода мы реализовали процесс нанесения сополимеров смешанного состава мономерных звеньев – гидро-/олеофобных и гидрофильных – на текстильные материалы [25]. Гидро-/олеофобные фторуглеродные звенья обеспечивают придание обработанной ткани нефте-, масло- и водоотталкивающих свойств. Гидрофильные звенья с гидроксильной группой могут, во-первых, способствовать сорбированию материалом влаги с целью повышения антистатических свойств, во-вторых, служат для «пришивания» покрытия к поверхности волокна, что позволяет повысить стабильность привнесенных свойств даже после циклов машинной стирки не только в сравнении с патентом [24], но в сравнении с требованиями ГОСТов [1, 2]. В статье мы развиваем предложенный нами ранее подход [25] в рамках оптимизации нефтеотталкивания получаемых с применением данного метода текстильных материалов, которые предполагается использовать при производстве спецодежды работающих в нефтегазовом секторе.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полимеров из мономеров был осуществлен в реакторах высокого давления непосредственно в среде  $\text{СК CO}_2$  в соответствии с процедурой, подробно описанной в [25]. Химические формулы синтезированных и использованных в

настоящей работе полимерных материалов: гомополимера полиперфторгексилэтилметакрилата ( $C_6$ ), сополимера перфторгексилэтилметакрилата и гидроксипропилметакрилата ( $C_6-OH$ ), гомополимера полиперфтороктилэтилметакрилата ( $C_8$ ), сополимера перфтороктилэтилметакрилата и гидроксипропилметакрилата ( $C_8-OH$ ) – приведены на рис. 1. Использование перфторированных фрагментов разной

длины нацелено на демонстрацию возможности перехода к более коротким звеньям ( $C_8 \rightarrow C_6$ ) без потери качества покрытия. Действительно, продукты деградации соединений на основе  $C_8$  в природе демонстрируют долговременный эффект аккумуляции в организмах млекопитающих и человека, в то время как аналогичные продукты для  $C_6$  существенно более безопасны с точки зрения охраны окружающей среды и здоровья человека. Гомополимеры являются чисто гидрофобными, сополимеры же включают как гидрофобные, так и гидрофильные гидроксильные группы, которые могут быть дополнительно химически пришиты к гидрофильным группам ткани-подложки с помощью сшивающего агента. В настоящей работе в качестве такового использовали гексаметилендиизоцианат (ГМДИ), химическая структура которого приведена на рис. 2. Изоцианатные группы бифункциональной молекулы ГМДИ способны реагировать с гидроксильными группами сополимеров, а также с гидроксильными и аминогруппами групп тканей, что обеспечивает процесс сшивания.

В качестве текстильных материалов для модификации использовали нейлон (TIC 300 spun nylon 6.6 plain weave fabric, SDL Atlas) как модельную систему, а также ткань смешанного состава хлопок/полиэстер (cotton/PES), т. е. содержащую натуральные волокна. Нанесение на ткань осуществляли в реакторах высокого давления из нержавеющей стали объемом 50 мл. Дополнительно в рамках тестирования возможности масштабирования производства осуществляли аналогичный процесс на пилотных установках в реакторах большого объема (литры), обеспечивающих возможность рулон-

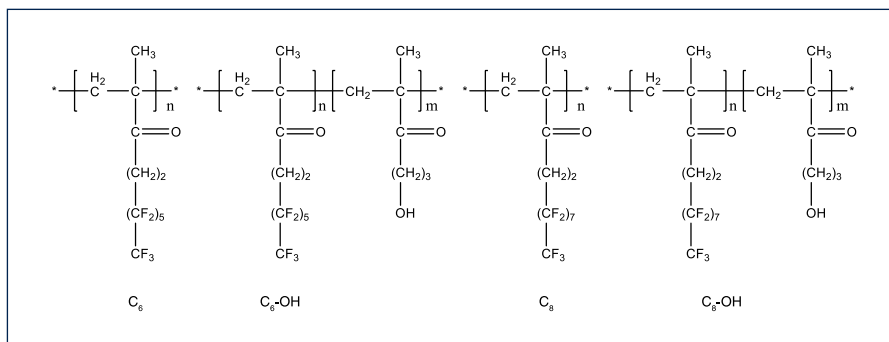


Рис. 1. Химическая структура гомополимеров и сополимеров, синтезированных и использованных для модификации текстильных материалов из растворов в СК  $CO_2$ : полиперфторгексилэтилметакрилат ( $C_6$ ), поли[перфторгексилэтилметакрилат-со-гидроксипропилметакрилат] ( $C_6-OH$ ), полиперфтороктилэтилметакрилат ( $C_8$ ), поли[перфтороктилэтилметакрилат-со-гидроксипропилметакрилат] ( $C_8-OH$ )

Fig. 1. Chemical structures of homopolymers and copolymers synthesized and applied in the work to modify textiles from solutions in sc $CO_2$ : poly(perfluorohexyl ethyl methacrylate) ( $C_6$ ), poly(perfluorohexyl ethyl methacrylate-co-hydroxypropyl methacrylate) ( $C_6-OH$ ), poly(perfluorooctyl ethyl methacrylate) ( $C_8$ ), and poly(perfluorooctyl ethyl methacrylate-co-hydroxypropyl methacrylate) ( $C_8-OH$ )

ной загрузки ткани. Для осуществления данного процесса на ткани равномерно распределяли навеску полимера в объеме 2 % от веса ткани, что соответствовало концентрации полимера в реакторе (в растворе в СК  $CO_2$ ) около 3 мг/мл. Затем ткань сворачивали в рулон и помещали в реактор. При использовании процедуры сшивания в реактор дополнительно помещали ГМДИ в количестве 25 мкл (для 50 мл реакторов). Реактор закрывали и при помощи генератора высокого давления создавали в нем давление жидкого  $CO_2$  (> 99,995 %, Московский газоперерабатывающий завод) в 200 атм при комнатной температуре. Затем реактор герметизовали и нагревали в термостате до 90 °С, что приводило к повышению давления  $CO_2$  в реакторе до 675 атм и соответствующему переходу  $CO_2$  в сверхкритическое

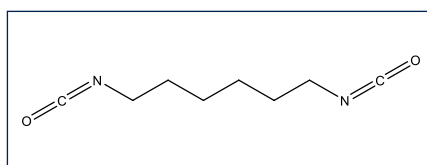


Рис. 2. Химическая структура гексаметилендиизоцианата, использованного в качестве сшивающего агента

Fig. 2. Chemical structure of hexamethylene diisocyanate, which was used as a cross-linking agent

состояние. В этих условиях использованные полимерные материалы растворялись в СК  $CO_2$ , что было независимо проверено в экспериментах по построению фазовых диаграмм методом детектирования точки помутнения при изотермической вариации давления. После 3 ч экспозиции при данных температуре и давлении осуществляли охлаждение реактора до 50 °С и его декомпрессию (со скоростью около 5 атм/мин) в изотермических условиях при указанной температуре в термостате. После декомпрессии реактор открывали и модифицированный образец ткани использовали для анализа.

Для сопоставления, такую же процедуру формирования покрытия на ткани проводили в лабораторных условиях без давления с использованием обычного жидкого растворителя для фторполимеров – хладона 113 (фреона-113), т. е. 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтана, в обычных лабораторных сосудах.

Анализ морфологии покрытий на ткани проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Supra 40 (Германия).

Тестирование на нефтеотталкивание проводили в соответствии с ГОСТ [1, 2]. Использовали нефть высокосернистую с содержанием парафина не более 2,5 % из Волго-Уральского нефтегазового бассейна (Ишимбаевское ме-

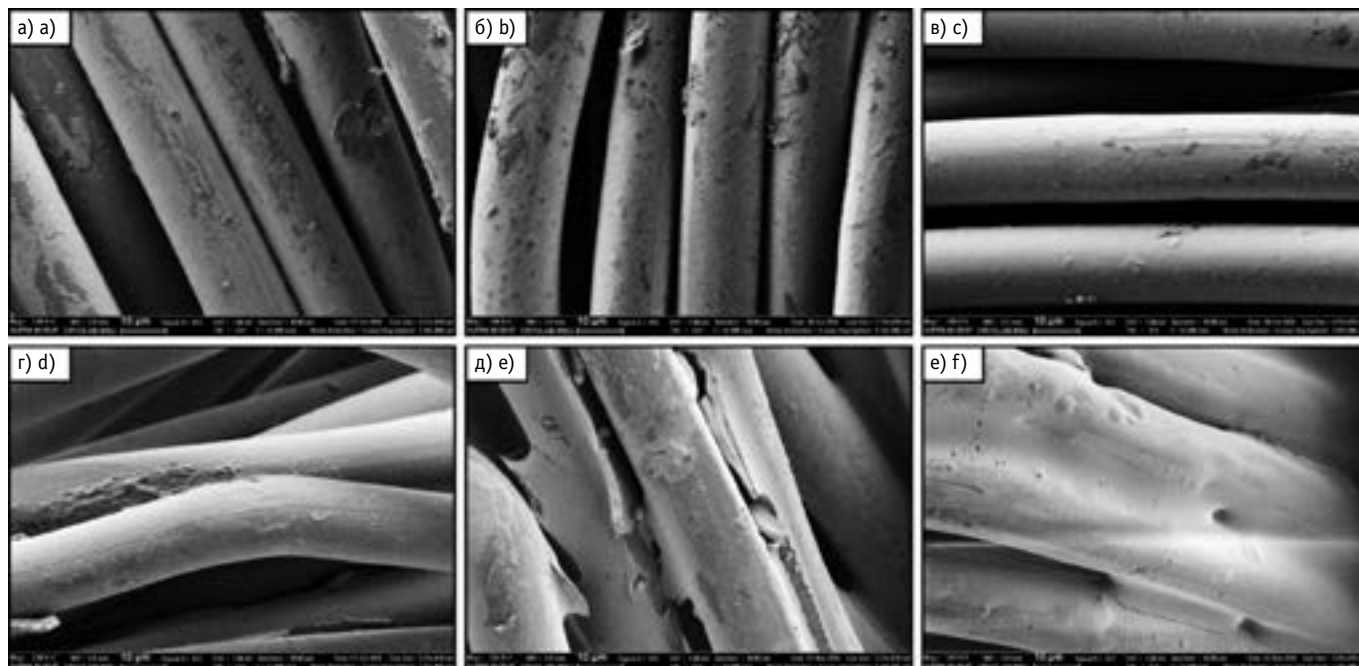


Рис. 3. Микрографии СЭМ фторуглеродных покрытий на ткани нейлон:

а) гомополимера  $C_6F_{12}$ , осаждение из СК  $CO_2$ ; б) сополимера  $C_6F_{10}OH$  без сшивателя, осаждение из СК  $CO_2$ ; в) сополимера  $C_6F_{10}OH$  со сшивателем, осаждение из СК  $CO_2$ ; г) гомополимера  $C_6F_{12}$ , осаждение из фреона-113; д) сополимера  $C_6F_{10}OH$  без сшивателя, осаждение из фреона-113; е) сополимера  $C_6F_{10}OH$  со сшивателем, осаждение из фреона-113. Увеличение 3000 $\times$ , размер масштабной линии 10 мкм

Fig. 3. SEM micrographs for fluoropolymer coatings on nylon fabric:

а) homopolymer  $C_6F_{12}$ , deposition from sc  $CO_2$ ; б) copolymer  $C_6F_{10}OH$  without crosslinker, deposition from sc  $CO_2$ ; в) copolymer  $C_6F_{10}OH$  with crosslinker, deposition from sc  $CO_2$ ; д) homopolymer  $C_6F_{12}$ , deposition from freon-113; е) copolymer  $C_6F_{10}OH$  without crosslinker, deposition from freon-113; ф) copolymer  $C_6F_{10}OH$  with crosslinker, deposition from freon-113. Magnification 3000 $\times$ , scale bar 10  $\mu m$

сторождение, скв. 344, глубина 2130–2137 м, возраст: девонский период, верхний,  $D_3$ ). Нефть была предоставлена к.г.-м.н., доцентом Е.В. Соболевой (геологический факультет МГУ, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых).

Кроме того, смачивание ткани нефтью оценивали по измерениям динамики краевого угла смачивания с использованием установки «ФемтоСкан Радан». Измерения угла проводили с помощью открытой программы ImageJ (National Institutes of Health, США). Объем капель составлял около 10 мкл. Для проверки воспроизводимости результатов использовали независимые тестирования пяти различных участков поверхности образца с пятью различными каплями нефти. Результаты пяти измерений усредняли, при анализе и сопоставлении использовали полученную среднюю величину, а также определяли для нее статистический разброс как стандартное отклонение от среднего арифметического.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), демонстрирующие морфологию сформированных фторполимерных покрытий на ткани нейлон, представлены на рис. 3. Визуализированные покрытия нанесены из сверхкритического флюида (верхний ряд) и из обычного жидкого растворителя – фреон-113 (нижний ряд). В качестве фторполимеров использованы гомополимер  $C_6F_{12}$ , а также сополимер  $C_6F_{10}OH$ , причем последний как в отсутствие, так и в присутствии сшивателя ГМДИ. Из полученных изображений (рис. 3) видно, что покрытия гомополимера  $C_6F_{12}$  часто характеризуются наличием дефектов: некоторые участки волокна оказываются не покрытыми полимерным материалом. Покрытия из сополимера  $C_6F_{10}OH$  более равномерные и бездефектные, особенно в присутствии сшивателя. Осаждение из СК  $CO_2$  в сравнении с осаждением из фреона-113 выигршно отличается более тонкой и однородной пленкой, не нарушающей структуру

волокон ткани. Действительно, покрытые фторполимером из СК  $CO_2$  волокна по-прежнему визуализируются как структуры правильной цилиндрической геометрии, в то время как осаждение пленки из жидкого растворителя заметно нарушает их геометрию: некоторые соседние волокна оказываются склеенными, визуально толстое покрытие демонстрирует элементы деламинации, в нем наблюдаются трещины и подобные дефекты. Склеивание волокон означает блокировку пор и снижение паропроницаемости ткани, что ухудшает комфортность носки одежды, выполненной из нее. Очевидно, что наблюдаемые локальные дефектные участки могут стать центрами последующего разрушения покрытия в условиях ресурсных испытаний при машинной стирке, согласно требованиям ГОСТов [1, 2]. Формирование подобных особенностей и дефектов покрытия, наносимого из обычного жидкого растворителя, очевидным образом связано с проблемами, обусловленными эффектами поверхностного на-

тяжения. В то время как использование в качестве растворителя для осаждаемых фторполимеров сверхкритического флюида как среды, не имеющей границы раздела (т. е., подобно газу заполняющей весь объем реактора), позволяет нивелировать эти негативные эффекты и тем самым добиться повышенной однородности, равномерности, бездефектности покрытий при их минимальной толщине. Для покрытий, наносимых из СК  $\text{CO}_2$ , отмечается менее кооперативное осаждение материала и, как следствие, однозначная корреляция между загрузкой и толщиной покрытия, что позволяет переходить в пределе к ультратонким покрытиям и минимизировать тем самым расход полимера. Ультратонкие покрытия перспективны с точки зрения сохранения возможности сорбирования волокнами влаги в форме пара, при сохранении репеллентности их поверхности по отношению к жидкой воде и нефти. Действительно, фторполимеры характеризуются большим свободным объемом, что обеспечивает высокие транспортные свойства по отношению к газам, включая, особенно в пределе ультратонких покрытий, пары воды, несмотря на выраженную гидрофобность. Качественно сходные результаты (изображения не приведены) были получены для аналогичной серии образцов на основе  $\text{C}_8$ . Следует подчеркнуть, что более короткие фторуглеродные хвосты в боковых цепях гребнеобразных макромолекул на основе  $\text{C}_6$  более благоприятны с точки зрения экологичности производства. Действительно, гидрофобизаторы на базе  $\text{C}_8$  уже запрещены к применению во многих странах мира. С точки зрения анализа морфологии покрытий можно сделать вывод, что переход от  $\text{C}_8$  к  $\text{C}_6$  не влияет на визуальное качество наносимых пленок на микроразмерном масштабе.

Полученные образцы были протестированы на нефтеотталкивание и способность смачиваться нефтью. На рис. 4 представлены изображения начального этапа тестирования динамики смачивания. Для всех данных образцов изменения краевого угла смачивания поверхности ткани нефтью оказались несущественными по мере некоторого испарения и связанного с этим незна-

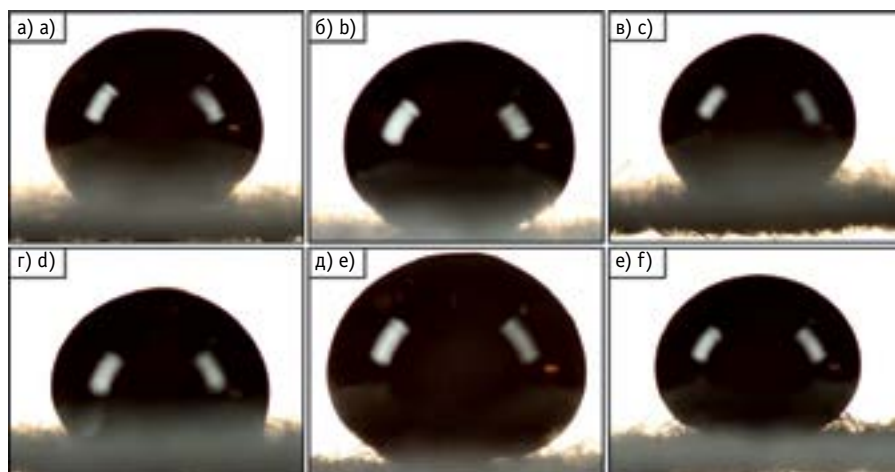


Рис. 4. Макрофотографии начальных капель нефти объемом около 10 мкл на поверхностях тканей нейлон с фторуглеродным покрытием, нанесенным из СК  $\text{CO}_2$ : а) гомополимера  $\text{C}_6$ ; б) сополимера  $\text{C}_6$ -OH без сшивателя; в) сополимера  $\text{C}_6$ -OH со сшивателем; г) гомополимера  $\text{C}_8$ ; д) сополимера  $\text{C}_8$ -OH без сшивателя; е) сополимера  $\text{C}_8$ -OH со сшивателем. Размер изображений 3,7 × 3 мм  
Fig. 4. Macrophotographs of initial oil droplets (volume ca. 10  $\mu\text{l}$ ) at surfaces of the nylon fabric with fluoropolymer coatings deposited from sc  $\text{CO}_2$ : а) homopolymer  $\text{C}_6$ ; б) copolymer  $\text{C}_6$ -OH without crosslinker; в) copolymer  $\text{C}_6$ -OH with crosslinker; г) homopolymer  $\text{C}_8$ ; д) copolymer  $\text{C}_8$ -OH without crosslinker; е) copolymer  $\text{C}_8$ -OH with crosslinker. Image size: 3.7 × 3 mm

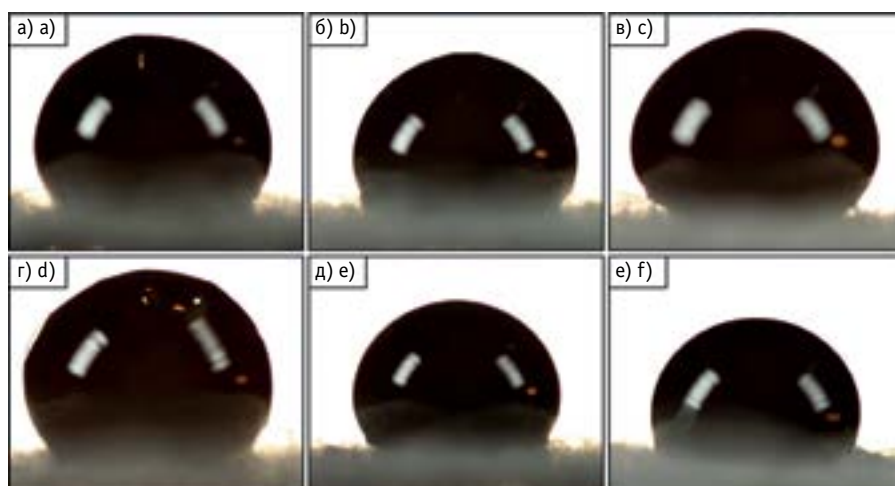


Рис. 5. Макрофотографии капель нефти объемом около 10 мкл на поверхностях тканей нейлон с фторуглеродным покрытием сополимера  $\text{C}_6$ -OH (а-в) или  $\text{C}_8$ -OH (г-е) со сшивателем, нанесение из СК  $\text{CO}_2$ , после 20 (а, г), 30 (б, д) и 50 (в, е) циклов машинной стирки. Размер изображений 3,7 × 3 мм  
Fig. 5. Macrophotographs of oil droplets (volume ca. 10  $\mu\text{l}$ ) at surfaces of the nylon fabric with fluoropolymer coatings of copolymers  $\text{C}_6$ -OH (а-в) or  $\text{C}_8$ -OH (г-е) with crosslinker, deposition from sc  $\text{CO}_2$ , after 20 (а, д), 30 (б, е), and 50 (в, е) cycles of machine washing. Image size 3.7 × 3 mm

чительного изменения объема капли. Отложенного долговременного впитывания капель нефти в данные материалы тканей обнаружено не было: краевые углы смачивания оставались высокими и неизменными даже после многомесячного контакта нанесенных капель нефти и модифицированной ткани (такой многомесячный контакт

был осуществлен для всех полученных и протестированных образцов). В таблице приведены баллы по нефтеотталкиванию [1, 2], а также начальные углы смачивания тканей нефтью. Необходимо отметить, что исходные немодифицированные образцы тканей мгновенно смачиваются нефтью, т. е. не обладают способностью к нефтеоттал-

Баллы по нефтеотталкиванию/начальные углы смачивания тканей нефтью для образцов нейлоновых тканей, модифицированных осаждением фторполимерных материалов из растворов в СК CO<sub>2</sub> (для сополимеров – в присутствии/отсутствии сшивателя)

Scores on oil-repellency/initial contact angles for oil-wetting for nylon fabrics, modified by deposition fluoropolymer materials from solutions in sc CO<sub>2</sub> (for copolymers with/without crosslinker)

Обозначение образца Sample designation	Описание образца Sample description	После нанесения покрытия в СК CO <sub>2</sub> After deposition of the coating in sc CO <sub>2</sub>	После 20 циклов стирки After 20 cycles of washing	После 30 циклов стирки After 30 cycles of washing	После 50 циклов стирки After 50 cycles of washing
C <sub>6</sub>	Гомополимер C <sub>6</sub> Homopolymer C <sub>6</sub>	5/133	4/89	1/0	1/0
C <sub>6</sub> -ОН	Сополимер C <sub>6</sub> -ОН без сшивателя Copolymer C <sub>6</sub> -OH without crosslinker	5/149	2/0	1/0	1/0
C <sub>6</sub> -ОН + ГМДИ (+HMDI)	Сополимер C <sub>6</sub> -ОН со сшивателем Copolymer C <sub>6</sub> -OH with crosslinker	5/129	5/127	5/118	5/143
C <sub>8</sub>	Гомополимер C <sub>8</sub> Homopolymer C <sub>8</sub>	5/107	2/0	1/0	1/0
C <sub>8</sub> -ОН	Сополимер C <sub>8</sub> -ОН без сшивателя Copolymer C <sub>8</sub> -OH without crosslinker	5/150	2/0	1/0	1/0
C <sub>8</sub> -ОН + ГМДИ (+HMDI)	Сополимер C <sub>8</sub> со сшивателем Copolymer C <sub>8</sub> with crosslinker	5/152	5/120	5/143	5/102

киванию (1 балл по 5-балльной шкале). После ресурсных испытаний в формате многократных стирок некоторые из приготовленных образцов вернулись к этому состоянию.

Анализ комплекса результатов по нефтеотталкиванию и способности тканей смачиваться нефтью (см. рис. 4 и аналогичные изображения для других образцов, в том числе после ресурсных испытаний, а также таблицу) показывает, что непосредственно после формирования покрытия в СК CO<sub>2</sub> все образцы характеризуются высокой степенью нефтеотталкивания, демонстрируя максимальные показатели по этому параметру согласно пятибалльной шкале ГОСТов [1, 2]. Однако покрытия как гомополимеров, не допускающих процедуры пришивания к поверхности ткани, так и сополимеров в отсутствие ГМДИ как сшивающего агента, оказываются недостаточно стабильными при ресурсных испытаниях в циклах механической стирки, причем фактически независимо от длины фторуглеродного фрагмента в боковых цепях макромолекул (C<sub>6</sub> или C<sub>8</sub>).

В то же время сформированные в СК CO<sub>2</sub> покрытия из сополимеров обоих типов в присутствии ГМДИ как сшивающего агента демонстрируют исключительно высокую стабильность. После 50 циклов механической стирки, что десятикратно превышает требования ГОСТов,

образцы по-прежнему характеризуются максимально высокой оценкой нефтеотталкивания, в то время как ГОСТы допускают снижение этого показателя до 4 баллов уже после пяти циклов стирки [1, 2]. На рис. 5 представлены результаты тестирования динамики смачивания нефтью образцов покрытий, сформированных сополимерами C<sub>6</sub>-ОН и C<sub>8</sub>-ОН в присутствии ГМДИ в СК CO<sub>2</sub>, после ресурсных испытаний – многократных циклов стирки.

Видно, что визуальной большей нефтесмачиваемости для тканей с покрытием на основе сополимеров со сшивателем после многократных циклов стирки не наблюдается, что проявляется в сохранении высоких значений краевого угла капель нефти. Это коррелирует с результатами измерений (см. таблицу). Важно, что экологически более приемлемые сополимеры на основе C<sub>6</sub> несколько не уступают по показателям привносимых характеристик материалам на основе C<sub>8</sub>.

Примерно такие же закономерности были выявлены для образцов тканей, модифицированных теми же синтезированными в СК CO<sub>2</sub> полимерными материалами, но с использованием процедуры нанесения покрытия из обычного жидкого растворителя – фреона-113. Гомополимеры и сополимеры в отсутствие сшивателя были недостаточно стабильны в циклах стирки, тогда как

сополимеры, осажденные в присутствии сшивателя, демонстрировали высокую стабильность. Однако использование фреона-113 в технологических процессах нежелательно, тогда как СК CO<sub>2</sub> является экологически чистым растворителем, соответствующим концепции «зеленой» химии. Кроме того, чтобы получить ту же загрузку фторполимера на ткани, что и в экспериментах с СК CO<sub>2</sub>, приходится использовать большие концентрации фторполимера, растворенного во фреоне, в сравнении с растворами в СК CO<sub>2</sub>, что может приводить к неэффективному расходу гидрофобизатора. Необходимо подчеркнуть, что все образцы, демонстрирующие нефтеотталкивание, являются также и гидрофобными, т. е. не смачиваются жидкой водой. Подробнее результаты тестирования водоотталкивающих свойств (гидрофобности) подобных материалов описаны в [25].

Как уже отмечалось, нефтеотталкивание и гидрофобность являются не единственными требованиями, предъявляемыми к тканям для спецодежды. ГОСТы [1, 2] требуют еще и наличия выраженных антиэлектростатических свойств тканей, используемых для производства спецодежды, подлежащей использованию в нефтегазовом секторе. Именно для придания антистатических свойств за счет сорбирования влаги из паровой фазы на фоне сохра-

нения репеллентности к жидкой воде в структуру использованных в настоящей работе сополимеров были привнесены гидрофильные звенья – гидроксильные группы. Контролируемое увеличение их доли в структуре сополимера может позволить далее оптимизировать антистатические свойства, привносимые покрытием. Сорбция влаги осуществляется через поры, которые не блокируются при используемом методе нанесения покрытия из необычной среды: сверхкритического флюида, который, подобно газу, заполняет все поры на стадии экспозиции и осуществляет равномерную доставку на их стенки функционального агента. Это сохранение дышащей способности ткани, т. е. ее открытости для транспорта воды в форме пара, в сочетании с блокировкой транспорта жидкой воды благоприятно для работающего, поскольку создает у него ощущение комфорта в процессе носки такой одежды. Естественно, в большей степени как антистатические свойства, так и комфортность носки характерны для тканей из натуральных волокон. Поэтому,

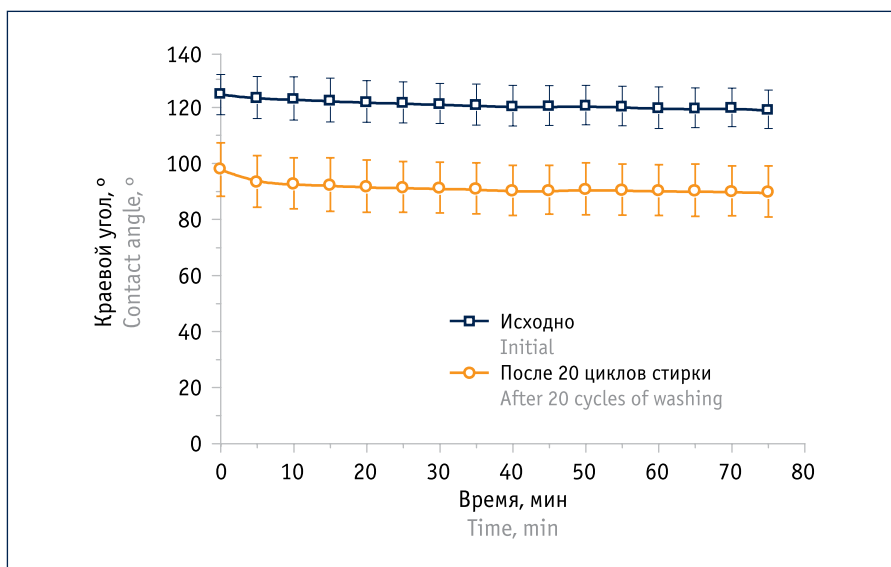


Рис. 6. Динамика капель нефти (начальный объем около 10 мкл) на поверхностях тканей хлопок/полиэстер с фторуглеродным покрытием сополимера C<sub>6</sub>-OH со сшивателем для исходного образца непосредственно после нанесения из СК CO<sub>2</sub> (прямоугольники) и того же образца после 20 циклов машинной стирки (круги). Статистический разброс определен усреднением по пяти независимым измерениям в различных участках поверхности образца

Fig. 6. Macrophotographs of dynamic of oil droplets (initial volume ca. 10 µl) at surfaces of the cotton/polyester fabric with fluoropolymer coatings of copolymers C<sub>6</sub>-OH with crosslinker as deposited from sc CO<sub>2</sub> (rectangles) and for the same sample after 20 cycles of machine washing (circles). The statistical data scattering is determined by means of averaging over five independent measurements for different surface areas of the sample



в рамках Международной специализированной выставки «МЕТАЛЛОБРАБОТКА-2018»

III МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

www.rpi-conferences.com



ОРГАНИЗАТОР



РОСНЕФТЬ  
ОБРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА

СООРГАНИЗАТОР

# Индустриальные масла и СОЖ России и СНГ

в металлообработке, машиностроении и металлургии

# 2018

15 мая 2018 г.

ЦВК «Экспоцентр»,  
Москва, Краснопресненская наб., 14

При поддержке:  
ЭКСПОЦЕНТР  
СТАТИСТИКА



Современные технологии смазочных масел и СОЖ для промышленности



Q&A сессия вопросов потребителей. СОЖ: вчера, сегодня, завтра



Индустриальные масла для промышленного оборудования



Смазочно-охлаждающие жидкости



Новые экологические требования и химическая безопасность



+7 (495) 502 54 33; +7 (495) 778 93 32



Konstantinova.Elena@rpi-inc.ru



www.rpi-conferences.com



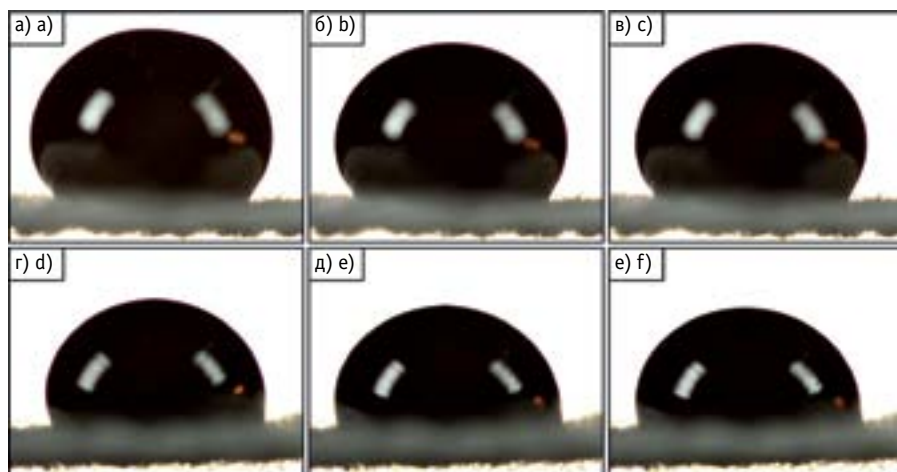


Рис. 7. Макрофотографии динамики капель нефти (начальный объем около 10 мкл) на поверхностях тканей хлопок/полиэстер с фторуглеродным покрытием сополимера  $C_6-OH$  со сшивателем для исходного образца непосредственно после нанесения из СК  $CO_2$  (а–в) и того же образца после 20 циклов машинной стирки (г–е). Макрофотографии записаны в моменты времени: непосредственно после помещения капли на ткань (а, г), спустя 15 мин (б, д) и 30 мин (в, е).

Размер изображений 3,7 × 3 мм

Fig. 7. Macrophotographs of dynamic of oil droplets (initial volume ca. 10 µl) at surfaces of the cotton/polyester fabric with fluoropolymer coatings of copolymers  $C_6-OH$  with crosslinker as deposited from sc  $CO_2$  (a–c) and for the same sample after 20 cycles of machine washing (d–f). The macrographs are taken immediately after placing the droplet at the fabric, (a, d), after 15 min (b, e), and after 30 min (c, f). Image size 3.7 × 3 mm

отработав предложенный подход на нейлоне как модельной системе, мы применили разработанную процедуру для модификации стандартных смешанных тканей с натуральными волокнами хлопок/полиэстер. Как было отмечено, модификация с целью придания стабильных олеофобных свойств тканям на основе натуральных волокон является нетривиальной задачей, поскольку нанесенное покрытие оказывается подверженным деламинации в силу выраженной тенденции натуральных волокон сорбировать воду (особенно при стирке), что вызывает вариации объема волокон и приводит к механическим напряжениям, деструктивно влияющим на целостность и сплошность покрытия. Тем не менее разработанный подход позволил придать выраженные нефтеотталкивающие свойства смешанной ткани хлопок/полиэстер при нанесении на нее покрытия из СК  $CO_2$  на основе сополимера  $C_6$  в присутствии сшивателя. После 20 циклов стирки способность не смачиваться нефтью несколько уменьшилась: краевой угол заметно снизился (см. верхнюю и нижнюю кривые на графике зависимости

краевого угла от времени на рис. 6, на котором представлен статистический разброс экспериментальных точек, определенный по результатам пяти независимых измерений: видно, что различие этих двух экспериментальных кривых статистически достоверно) и микрофотографии капель в разные моменты времени (рис. 7). По завершении переходного процесса, показанного на графике и макрофотографиях, краевой угол остается стационарным в течение по крайней мере многих месяцев, как это было описано и для предыдущей серии образцов.

Тем не менее даже при такой несколько сниженной способности не смачиваться нефтью образец смешанной ткани хлопок/полиэстер с нанесенным из СК  $CO_2$  покрытием сополимера  $C_6-OH$  в присутствии сшивателя получает высокие отметки по пятибалльной шкале нефтеотталкивания [1, 2]. Таким образом, разработанный подход позволяет успешно решать нетривиальную задачу придания стабильных олеофобных свойств тканям на основе натуральных волокон. Естественно, использование натуральных волокон в спецодежде

позволяет как улучшить ощущения работающего при носке (так называемый дышащий материал), так и повысить антистатические свойства материала. Стоит отметить, что помимо гидро- и олеофобности, устойчивости к загрязнениям, паропроницаемости («дышащая» способность), антистатических свойств, т. е. комплекса качеств, успешно обеспечиваемых для материалов, модифицируемых согласно разработанному нами подходу, для спецодежды нефтегазового сектора желательны наличие таких свойств, как огнестойкость/огнезащитность/пламязамедление. Важно подчеркнуть, что привести эти качества можно и в рамках развиваемого нами подхода, если перейти к сополимерам более сложной структуры. Например, можно ввести в состав полимерной цепи атомы фосфора, азота и кремния, реализовав ковалентные связи между ними. Известно, что из-за синергетического взаимодействия этих атомов в процессе горения формируется блокирующий или подавляющий пламя нагар [26, 27]. Также при подобной модификации материала покрытий возрастает в целом термоокислительная стабильность обрабатываемого текстиля. Эти возможности повышения функциональности наносимых из растворов в СК  $CO_2$  сополимерных покрытий будут нами изучены в рамках дальнейших исследований. Эксперименты, проведенные с целью тестирования возможности масштабирования технологии на пилотных установках, допускающих полную обработку тканей, показали сохранение характеристик получаемых текстильных материалов при увеличении масштабов производства финишной обработки. Таким образом, разработанная технология является промышленно применимой уже на данном этапе своего развития – в рамках пилотных установок.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Была предложена, разработана и оптимизирована технология нанесения фторполимеров из растворов в СК  $CO_2$  на поверхности текстильных материалов для придания им нефтеотталкивающих свойств и способности не смачиваться нефтью. Оказалось, что наиболее ста-

бильные в циклах ресурсных испытаний при механической стирке покрытия могут быть получены из сополимеров, сочетающих в своей структуре гидрофобные фторуглеродные фрагменты и гидрофильные гидроксильные группы, причем последние могут быть пришиты к поверхности волокон с помощью диизоцианатов. При этом экологически благоприятный сополимер с более короткими гексильными боковыми перфторированными цепочками не уступает по обеспечиваемым характеристикам сополимеру с более длинными децильными цепочками, использование которого нежелательно с точки зрения неблагоприятного воздействия продуктов

его деструкции на окружающую среду. Развитая технология требует минимальных количеств фторполимера из-за специфики исключительно однородного тонкопленочного бездефектного нанесения, обусловленной необычными свойствами сверхкритического флюида, и может быть промышленно реализуема уже на текущем этапе – на базе созданных пилотных установок. Получаемый материал после 20–50 циклов стирки (в зависимости от природы ткани) демонстрирует высший балл по нефтеоталкиванию, что кардинально превышает требования ГОСТов к свойствам тканей для спецодежды. Относительно специфики спецодежды для нефтега-

зового сектора важно отметить, что требуемые антистатические свойства материала можно обеспечить повышением доли гидрофильных звеньев в структуре полимера и использованием тканей на базе натуральных волокон, в первую очередь – хлопка. Принципиальная возможность реализовать стабильную к стиркам модификацию данного типа материалов была нами успешно продемонстрирована.

*Работы были поддержаны грантом РНФ № 17-13-01359. Авторы благодарны к.г.-м.н., доценту Е.В. Соболевой (геологический факультет МГУ, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых) за предоставленные образцы нефти.*

#### Литература:

1. ГОСТ Р 12.4.290–2013. Одежда специальная для защиты работающих от воздействия нефти, нефтепродуктов. Технические требования. М.: Стандартинформ, 2014. 15 с.
2. ГОСТ 11209–2014. Ткани для специальной одежды. Общие технические требования. Методы испытаний. М.: Стандартинформ, 2015. 16 с.
3. Türk M., Ehrmann A., Mahltig B. Water-, Oil-, and Soil-Repellent Treatment of Textiles, Artificial Leather, and Leather // J. Text. Inst. 2015. Vol. 106(6). P. 611–620. doi: 10.1080/00405000.2014.931108
4. Lakshmi R.V., Bharathidasan T., Bera P., Basu B.J. Fabrication of Superhydrophobic and Oleophobic Sol-Gel Nanocomposite Coating // Surf. Coat. Technol. 2012. Vol. 206. P. 3888–3894.
5. Tomšič B., Simončič B., Orel B., Černe L., Tavčer P.F., Zorko M., Jerman I., Vilčnik A., Kovač J. Sol-Gel Coating of Cellulose Fibres with Antimicrobial and Repellent Properties // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2008. Vol. 47. P. 44–57. doi: 10.1007/s10971-008-1732-1
6. Vilčnik A., Jerman I., Šurca Vuk A., Koželj M., Orel B., Tomšič B., Simončič B., Kovač J. Structural Properties and Antibacterial Effects of Hydrophobic and Oleophobic Sol-Gel Coatings for Cotton Fabrics // Langmuir. 2009. Vol. 25(10). P. 5869–5880. doi: 10.1021/la803742c
7. Vasiljević J., Gorjanc M., Tomšič B., Orel B., Jerman I., Mozetič M., Vesel A., Simončič B. The Surface Modification of Cellulose Fibres to Create Superhydrophobic, Oleophobic and Self-Cleaning Properties // Cellulose. 2013. Vol. 20. P. 277–289. doi: 10.1007/s10570-012-9812-3
8. Tang W., Huang Y., Meng W., Qing F.-L. Synthesis of Fluorinated Hyperbranched Polymers Capable as Highly Hydrophobic and Oleophobic Coating Materials // Eur. Polym. J. 2010. Vol. 46. P. 506–518.
9. Li J., Shi L., Chen Y., Zhang Y., Guo Zh., Su B.-L., Liu W. Stable Superhydrophobic Coatings from Thiol-Ligand Nanocrystals and Their Application in Oil/Water Separation // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22. P. 9774–9781.
10. Truong Q., Yip P., Pomerantz N., Mabry J.M., Sieber M., Ramirez S.M. Pilot-Scale Coating of Fabrics with Fluorodecyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane/Fluoroelastomer Blends // Surf. Innovations. 2014. Vol. 2(SI2). P. 79–93. doi:10.1680/si.13.00049
11. Zorko M., Vasiljević J., Tomšič B., Simončič B., Gaberšček M., Jerman I. Cotton Fiber Hot Spot in situ Growth of St ber Particles // Cellulose. 2015. Vol. 22. P. 3597–3607. doi: 10.1007/s10570-015-0762-4
12. Kleingartner J.A., Srinivasan S., Truong Q.T., Sieber M., Cohen R.E., McKinley G.H. Designing Robust Hierarchically-Structured Oleophobic Fabrics // Langmuir. 2015. Vol. 31(48). P. 13201–13213. doi: 10.1021/acs.langmuir.5b03000
13. Hayn R.A., Owens J.R., Boyer S.A., McDonald R.S., Lee H.J. Preparation of Highly Hydrophobic and Oleophobic Textile Surfaces using Microwave-Promoted Silane Coupling // J. Mater. Sci. 2011. Vol. 46. P. 2503–2509.
14. Simončič B., Tomšič B., Černe L., Orel B., Jerman I., Kovač J., Žerjav M., Simončič A. Multifunctional Water and Oil Repellent and Antimicrobial Properties of Finished Cotton: Influence of Sol-Gel Finishing Procedure // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2012. Vol. 61. P. 340–354. doi: 10.1007/s10971-011-2633-2
15. Zhao J., Leng B., Shao Z., de With G., Ming W. Triple-Scale Structured Superhydrophobic and Highly Oleophobic Surfaces // RSC Adv. 2013. Vol. 3. P. 22332–22339.
16. Pereira C., Alves C., Monteiro A., Magén C., Pereira A.M., Ibarra A., Ibarra M.R., Tavares P.B., Araújo J.P., Blanco G., Pintado J.M., Carvalho A.P., Pires J., Pereira M.F.R., Freire C. Designing Novel Hybrid Materials by One-Pot Co-Condensation: From Hydrophobic Mesoporous Silica Nanoparticles to Superamphiphobic Cotton Textiles // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. Vol. 3. P. 2289–2299. doi: 10.1021/am200220x
17. Vasiljević J., Zorko M., Tomšič B., Jerman I., Simončič B. Fabrication of the Hierarchically Roughened Bumpy-Surface Topography for the Long-Lasting Highly Oleophobic "Lotus Effect" on Cotton Fibres // Cellulose. 2016. Vol. 23. P. 3301–3318. doi: 10.1007/s10570-016-1007-x
18. Textor T., Mahltig B. Nanosols for Preparation of Antistatic Coatings Simultaneously Yielding Water and Oil Repellent Properties for Textile Treatment // Mater. Technol. 2010. Vol. 25(2). P. 74–80. doi: 10.1179/175355510x12716725525555
19. Kwon G., Post E., Tuteja A. Membranes with Selective Wettability for the Separation of Oil-Water Mixtures // MRS Commun. 2015. Vol. 5. P. 475–494.
20. Zhou X., Zhang Z., Xu X., Men X., Zhu X. Fabrication of Super-Repellent Cotton Textiles with Rapid Reversible Wettability Switching of Diverse Liquids // Appl. Surf. Sci. 2013. Vol. 276. P. 571–577. doi: 10.3390/coatings8030101
21. Wu J., Wei W., Zhao S., Sun M., Wang J. Fabrication of Highly Underwater Oleophobic Textiles through Poly(Vinyl Alcohol) Crosslinking for Oil/Water Separation: the Effect of Surface Wettability and Textile Type // J. Mater. Sci. 2017. Vol. 52. P. 1194–1202.
22. Howarter J.A., Genson K.L., Youngblood J.P. Wetting Behavior of Oleophobic Polymer Coatings Synthesized from Fluorosurfactant-Macromers // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. Vol. 3. P. 2022–2030.
23. Molina R., Gómez M., Kan C.-W., Bertran E. Hydrophilic-Oleophobic Coatings on Cellulosic Materials by Plasma assisted Polymerization in Liquid Phase and Fluorosurfactant Complexation // Cellulose. 2014. Vol. 21. P. 729–739.

24. Патент № 2331532 Российская Федерация, МПК7 В 60 R 13/00. Водоотталкивающий элемент и способ получения гидрофобного покрытия / М.О. Галлямов, А.Р. Хохлов, В.М. Бузник, Л.Н. Никитин, А.Ю. Николаев; № 2006134338/11; заявл. 28.04.2006; опубл. 20.08.2008; Бюл. № 23. 15 с.
25. Zefirov V.V., Lubimtsev N.A., Stakhanov A.I., Elmanovich I.V., Kondratenko M.S., Lokshin B.V., Gallyamov M.O., Khokhlov A.R. Durable Crosslinked Omniphobic Coatings on Textiles via Supercritical Carbon Dioxide Deposition // *J. Supercritical Fluids*. 2018. Vol. 133(1). P. 30–37.
26. Vasiljević J., Tomšič B., Jerman I., Orel B., Jakša G., Kovač J., Simončič B. Multifunctional Superhydrophobic/Oleophobic and Flame-Retardant Cellulose Fibres with Improved Ice-Releasing Properties and Passive Antibacterial Activity Prepared via the Sol-Gel Method // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2014. Vol. 70. P. 385–399.
27. Vasiljević J., Tomšič B., Jerman I., Orel B., Jakša G., Simončič B. Novel Multifunctional Water- and Oil-Repellent, Antibacterial, and Flame-Retardant Cellulose Fibres Created by the Sol-Gel Process // *Cellulose*. 2014. Vol. 21. P. 2611–2623. doi: 10.1007/s10570-014-0293-4

## References:

1. State Standard (GOST R) 12.4.290–2013. Special Clothing to Protect from Oil and Oil Products. Technical Requirements. Moscow, Standartinform, 2014, 15 p. (In Russian)
2. State Standard (GOST) 11209–2014. Fabrics for Protective Clothing. Technical General Requirements. Methods for Testing. Moscow, Standartinform, 2015, 16 p. (In Russian)
3. Türk M., Ehrmann A., Mahltig B. Water-, Oil-, and Soil-Repellent Treatment of Textiles, Artificial Leather, and Leather. *J. Text. Inst.*, 2015, Vol. 106(6), P. 611–620. doi: 10.1080/00405000.2014.931108
4. Lakshmi R.V., Bharathidasan T., Bera P., Basu B.J. Fabrication of Superhydrophobic and Oleophobic Sol-Gel Nanocomposite Coating. *Surf. Coat. Technol.*, 2012, Vol. 206, P. 3888–3894.
5. Tomšič B., Simončič B., Orel B., Černe L., Tavčer P.F., Zorko M., Jerman I., Vilčnik A., Kovač J. Sol-Gel Coating of Cellulose Fibres with Antimicrobial and Repellent Properties. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2008, Vol. 47, P. 44–57. doi: 10.1007/s10971-008-1732-1
6. Vilčnik A., Jerman I., Šurca Vuk A., Koželj M., Orel B., Tomšič B., Simončič B., Kovač J. Structural Properties and Antibacterial Effects of Hydrophobic and Oleophobic Sol-Gel Coatings for Cotton Fabrics. *Langmuir*, 2009, Vol. 25(10), P. 5869–5880. doi: 10.1021/la803742c
7. Vasiljević J., Gorjanc M., Tomšič B., Orel B., Jerman I., Mozetič M., Vesel A., Simončič B. The Surface Modification of Cellulose Fibres to Create Super-Hydrophobic, Oleophobic and Self-Cleaning Properties. *Cellulose*, 2013, Vol. 20, P. 277–289. doi: 10.1007/s10570-012-9812-3
8. Tang W., Huang Y., Meng W., Qing F.-L. Synthesis of Fluorinated Hyperbranched Polymers Capable as Highly Hydrophobic and Oleophobic Coating Materials. *Eur. Polym. J.*, 2010, Vol. 46, P. 506–518.
9. Li J., Shi L., Chen Y., Zhang Y., Guo Zh., Su B.-L., Liu W. Stable Superhydrophobic Coatings from Thiol-Ligand Nanocrystals and Their Application in Oil/Water Separation. *J. Mater. Chem.*, 2012, Vol. 22, P. 9774–9781.
10. Truong Q., Yip P., Pomerantz N., Mabry J.M., Sieber M., Ramirez S.M. Pilot-Scale Coating of Fabrics with Fluorodecyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane/Fluoroelastomer Blends. *Surf. Innovations*, 2014, Vol. 2(SI2), P. 79–93. doi:10.1680/si.13.00049
11. Zorko M., Vasiljević J., Tomšič B., Simončič B., Gaberšček M., Jerman I. Cotton Fiber Hot Spot in situ Growth of Stöber Particles. *Cellulose*, 2015, Vol. 22, P. 3597–3607. doi: 10.1007/s10570-015-0762-4
12. Kleingartner J.A., Srinivasan S., Truong Q.T., Sieber M., Cohen R.E., McKinley G.H. Designing Robust Hierarchically-Structured Oleophobic Fabrics. *Langmuir*, 2015, Vol. 31(48), P. 13201–13213. doi: 10.1021/acs.langmuir.5b03000
13. Hayn R.A., Owens J.R., Boyer S.A., McDonald R.S., Lee H.J. Preparation of Highly Hydrophobic and Oleophobic Textile Surfaces using Microwave-Promoted Silane Coupling. *J. Mater. Sci.*, 2011, Vol. 46, P. 2503–2509.
14. Simončič B., Tomšič B., Černe L., Orel B., Jerman I., Kovač J., Žerjav M., Simončič A. Multifunctional Water and Oil Repellent and Antimicrobial Properties of Finished Cotton: Influence of Sol-Gel Finishing Procedure. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2012, Vol. 61, P. 340–354. doi: 10.1007/s10971-011-2633-2
15. Zhao J., Leng B., Shao Z., de With G., Ming W. Triple-Scale Structured Superhydrophobic and Highly Oleophobic Surfaces // *RSC Adv*. 2013. Vol. 3. P. 22332–22339.
16. Pereira C., Alves C., Monteiro A., Magén C., Pereira A.M., Ibarra A., Ibarra M.R., Tavares P.B., Araújo J.P., Blanco G., Pintado J.M., Carvalho A.P., Pires J., Pereira M.F.R., Freire C. Designing Novel Hybrid Materials by One-Pot Co-Condensation: From Hydrophobic Mesoporous Silica Nanoparticles to Superamphiphobic Cotton Textiles // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2011. Vol. 3. P. 2289–2299. doi: 10.1021/am200220x
17. Vasiljević J., Zorko M., Tomšič B., Jerman I., Simončič B. Fabrication of the Hierarchically Roughened Bumpy-Surface Topography for the Long-Lasting Highly Oleophobic “Lotus Effect” on Cotton Fibres // *Cellulose*. 2016. Vol. 23. P. 3301–3318. doi: 10.1007/s10570-016-1007-x
18. Textor T., Mahltig B. Nanosols for Preparation of Antistatic Coatings Simultaneously Yielding Water and Oil Repellent Properties for Textile Treatment // *Mater. Technol.* 2010. Vol. 25(2). P. 74–80. doi: 10.1179/175355510x12716725525555
19. Kwon G., Post E., Tuteja A. Membranes with Selective Wettability for the Separation of Oil-Water Mixtures. *MRS Commun.*, 2015, Vol. 5, P. 475–494.
20. Zhou X., Zhang Z., Xu X., Men X., Zhu X. Fabrication of Super-Repellent Cotton Textiles with Rapid Reversible Wettability Switching of Diverse Liquids // *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 276. P. 571–577. doi: 10.3390/coatings8030101
21. Wu J., Wei W., Zhao S., Sun M., Wang J. Fabrication of Highly Underwater Oleophobic Textiles through Poly(Vinyl Alcohol) Crosslinking for Oil/Water Separation: the Effect of Surface Wettability and Textile Type. *J. Mater. Sci.*, 2017, Vol. 52, P. 1194–1202.
22. Howarter J.A., Genson K.L., Youngblood J.P. Wetting Behavior of Oleophobic Polymer Coatings Synthesized from Fluorosurfactant-Macromers. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, Vol. 3, P. 2022–2030.
23. Molina R., Gómez M., Kan C.-W., Bertran E. Hydrophilic-Oleophobic Coatings on Cellulosic Materials by Plasma assisted Polymerization in Liquid Phase and Fluorosurfactant Complexation // *Cellulose*. 2014. Vol. 21. P. 729–739.
24. Water Repellent Element and Method of Hydrophobic Coating Producing – Patent RU 2331532, Russian Federation, MPC7 B 60 R 13/00. Authors – M.O. Gallyamov, A.R. Khokhlov, V.M. Buznik, L.N. Nikitin, A.Yu. Nikolaev. No 2006134338/11; appl. – April 28, 2006; publ. August 20, 2008, Bul. No 23, 15 p. (In Russian)
25. Zefirov V.V., Lubimtsev N.A., Stakhanov A.I., Elmanovich I.V., Kondratenko M.S., Lokshin B.V., Gallyamov M.O., Khokhlov A.R. Durable Crosslinked Omniphobic Coatings on Textiles via Supercritical Carbon Dioxide Deposition // *J. Supercritical Fluids*. 2018. Vol. 133(1). P. 30–37.
26. Vasiljević J., Tomšič B., Jerman I., Orel B., Jakša G., Kovač J., Simončič B. Multifunctional Superhydrophobic/Oleophobic and Flame-Retardant Cellulose Fibres with Improved Ice-Releasing Properties and Passive Antibacterial Activity Prepared via the Sol-Gel Method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2014, Vol. 70, P. 385–399.
27. Vasiljević J., Tomšič B., Jerman I., Orel B., Jakša G., Simončič B. Novel Multifunctional Water- and Oil-Repellent, Antibacterial, and Flame-Retardant Cellulose Fibres Created by the Sol-Gel Process // *Cellulose*. 2014. Vol. 21. P. 2611–2623. doi: 10.1007/s10570-014-0293-4