

Ком

На правах рукописи

ТОРШИН АНТОН СТАНИСЛАВОВИЧ

**РАЗРАБОТКА НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
ПРИДАНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ БИОЦИДНЫХ
СВОЙСТВ И ЗАЩИТЫ ОТ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОГО
ИЗЛУЧЕНИЯ**

Специальность 05.19.02

«Технология и первичная обработка текстильных материалов и сырья»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Москва – 2016

Работа выполнена на кафедре химической технологии волокнистых материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет дизайна и технологии»

Научный руководитель:

Сафонов Валентин Владимирович, доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Строганов Борис Борисович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технологии тканей и трикотажа»
ФГБОУ ВО «МГУТУ имени К. Г. Разумовского», г. Москва
Санжеева Елена Батуевна, кандидат технических наук, начальник отдела новых технологий ЗАО «ФПП Энергоконтракт», г. Москва

Ведущая организация:

ОАО «Научно-исследовательский институт текстильных материалов», г. Москва

Защита диссертации состоится 15 декабря 2016 года в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 212.144.06 при Московском государственном университете дизайна и технологии по адресу: 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д.33, стр.1, ауд. 156.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет дизайна и технологии» и на официальном сайте www.mgudt.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 2016 года

Учёный секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор



Е. А. Кирсанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Технологии, обеспечивающие возможность придания текстильным материалам биоцидных свойств и защиты от сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения, играют важную роль при получении тканей с комплексом защитных функций. Внедрённые в структуру волокна наночастицы металлов открывают новые перспективы для использования наноматериалов в различных областях науки, в том числе, для синтеза новых материалов. Применение содержащих серебро материалов в травматологии и ортопедии позволяет придать перевязочному материалу существенный лечебный и обеззараживающий эффект. Серебро стало одним из главных объектов медико-биологических исследований в рамках нанотехнологии. В форме наночастиц этот металл обладает значительно более выраженными и устойчивыми антимикробными свойствами по сравнению с его ионами. Проведённый в настоящей работе анализ устойчивости биоцидных свойств к стиркам с использованием микробиологических способов доказал эффективность предложенной технологии. Результаты исследования позволяют решить проблему расширения ассортимента медицинского назначения путём внедрения текстильных материалов с наночастицами серебра.

В роли защитного фактора при воздействии СВЧ излучения используются текстильные материалы, которые содержат металлические нити и волокна. Для получения необходимых защитных свойств часто используют металлизацию текстильных материалов, включая текстиль с защитным покрытием, которое формируют способом вакуумного напыления. Тем не менее, напыление покрытия на хлопок таким методом является проблематичным в связи с характерными особенностями поверхности материала. В связи с этим задача разработки методов металлизации тканей из натуральных волокон для российских производителей выглядит весьма актуально. Металлизированные ткани по своим свойствам более универсальны, чем плёнки из металла, они способны пропускать через себя водяные пары и воздух, хорошо драпироваться, прекрасно облегать любые выступы и впадины покрываемых поверхностей, устойчивы к физико-механическим воздействиям и, наконец, они намного долговечнее плёнок.

Применение наночастиц висмута позволяет создать новую технологию отделки тканей для защиты от СВЧ излучения и внести существенный вклад в расширение существующего ассортимента.

Целью настоящей работы является разработка нанотехнологических способов отделки текстильных материалов для защиты от воздействия

микроорганизмов и СВЧ излучения с применением наночастиц серебра и висмута.

Достижение этой цели потребовало решения следующих задач:

- выполнить анализ методов, технологий изготовления и характеристик текстильных материалов, модифицированных наночастицами;
- разработать принципы и предпосылки моделирования жидкофазной технологии модифицирования текстильных материалов наночастицами металлов;
- разработать оптимальный способ восстановления серебра на ткани в форме наночастиц и изучить механизм их внедрения в структуру материала;
- разработать технологию модифицирования текстильного материала наночастицами серебра для защиты от микроорганизмов;
- проанализировать устойчивость биоцидных свойств хлопчатобумажных материалов к стиркам;
- разработать технологию модифицирования текстильного материала наночастицами висмута для защиты от СВЧ излучения;
- оценить влияние модификации поверхности текстильных материалов на их противорадиационные свойства.

Научная новизна результатов диссертационной работы состоит в следующих основных достижениях:

- исследованы концентрационные закономерности процессов восстановления серебра на ткани в форме наночастиц, определена оптимальная концентрация наночастиц серебра для придания материалам биоцидных свойств;
- изучена зависимость стойкости к воздействию плесневых грибов хлопчатобумажных материалов, содержащих наночастицы серебра, от природы реагентов, применявшихся в процессе восстановления металла на образцах ткани;
- впервые получены образцы хлопчатобумажной ткани, содержащие различное количество наночастиц серебра, находящееся в зависимости от степени подготовки материала;
- разработан способ получения наночастиц висмута из водного раствора на текстильном материале;
- определена зависимость значений коэффициента экранирования СВЧ излучения от типа использованных в процессе отделки восстановителей и режимов обработки тканей наночастицами висмута;
- исследованы закономерности влияния структуры тканей, содержа-

щих наночастицы висмута, на эффективность экранирования СВЧ излучения.

Практическая значимость работы. На основании полученных экспериментальных данных:

- разработана технология процесса отделки текстильных материалов наночастицами металлов в водной среде, которая позволяет придать тканям длительные защитные свойства, сохраняющиеся после стирок;

- определено оптимальное содержание металла на ткани, что позволяет повысить качество изделий, устойчивых к внешним воздействиям и обеспечить создание инновационной текстильной продукции.

Общая характеристика методов исследования. Теоретические и экспериментальные исследования проводились с использованием физико-химических и физико-механических методов (рентгеновская дифракция (XRD), трансмиссионная электронная микроскопия (ТЕМ), исследования на спектрофотометре, атомно-силовая микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, динамическое рассеяние света), методов оценки грибостойкости тканей, СВЧ воздействия на текстильные материалы на приборах (Solver P-47, рН-410, модульная установка воздействия сверхвысокочастотного излучения на исследуемые объекты с регулировкой уровня СВЧ мощности РМ-3-1), позволяющих получать достоверные результаты. Процессы отделки осуществлялись при помощи современного оборудования. Все расчёты и обработка экспериментальных данных в работе проведены с использованием ПЭВМ.

Апробация работы. Основные положения диссертации и результаты работы представлены в докладах на 8-ми региональных, всероссийских и международных конференциях (список приведён в перечне публикаций).

Публикации. Основные положения диссертационной работы опубликованы в 16 статьях, из которых 6 – в журналах, включённых в перечень ВАК и тезисах докладов, опубликованных в сборниках трудов научно-технических конференций.

Объём и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 158 страницах машинописного текста, состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы. Работа содержит 37 таблиц и 71 рисунок. Библиография включает 125 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, определена цель и сформулированы задачи, отмечены основные положения научной новизны и практической значимости.

В первой главе проанализирована научно-техническая информация о перспективах развития биоцидной отделки текстильных материалов и производства тканей для защиты от излучения. Особое внимание уделено рассмотрению возможности применения наночастиц металлов, используемых для придания защитных свойств текстильным материалам. Определены основные направления экспериментальных исследований по решению существующих проблем заключительной отделки тканей с помощью совершенствования методики обработки текстильных материалов.

Во второй главе описана характеристика объектов экспериментальных исследований (текстильных материалов, реагентов, содержащих серебро и висмут, а также вспомогательных реактивов), методики проведения опытов, обработки данных и оценки качества получаемых результатов.

В третьей главе разработана технология производства текстильных материалов для защиты от излучения и воздействия микроорганизмов, отражены экспериментальные методы модификации и исследования комплекса свойств текстильных материалов с наночастицами металлов.

Сравнительный анализ полноты восстановления серебра (рис. 1), показал, что наиболее высокие показатели были достигнуты при использовании дигидрохверцетина.

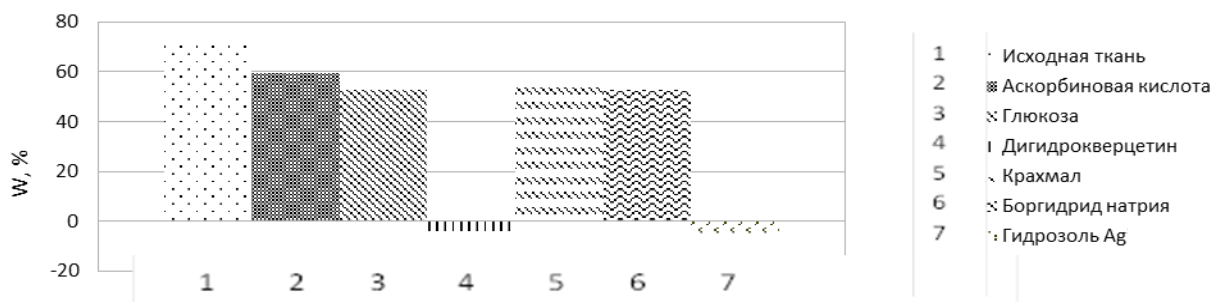


Рисунок 1. Сравнительный анализ полноты восстановления серебра

По расположению дифракционных пиков на рис.2 можно утверждать, что наноосадок представлен металлическим серебром.

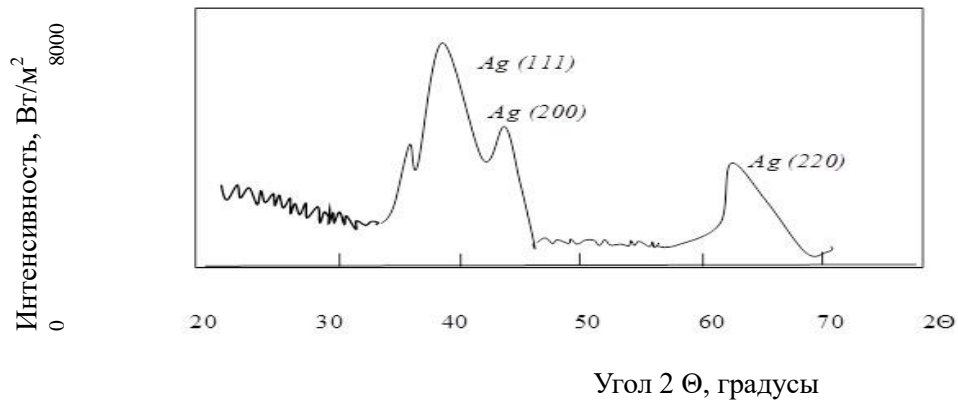


Рисунок 2. Дифрактограмма наночастиц серебра. Рентгеновский дифрактометр ДРОН-7М

Проведённые исследования по восстановлению ионов серебра в хлопчатобумажном материале позволили впервые получить образцы, содержащие различную концентрацию серебра в зависимости от вида используемого материала. Содержание металла колеблется в диапазоне от 0.7 до 2.2 масс. %. Для того, чтобы определить, насколько прочно удерживаются наночастицы серебра в структуре тканей, проведено испытание материалов по определению доли потерянных в процессе стирки наночастиц.

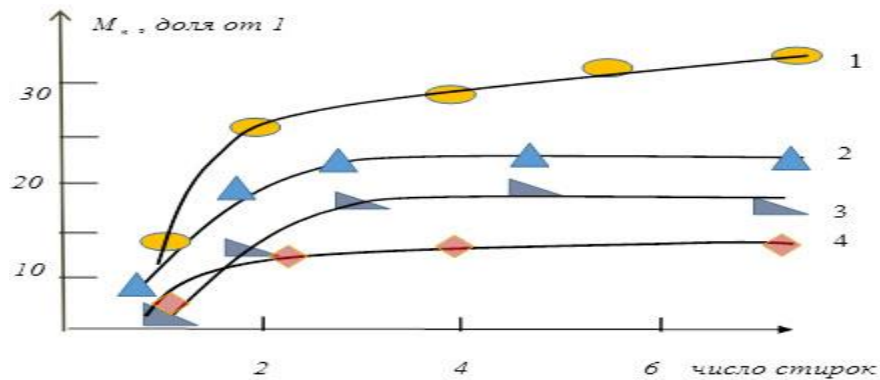


Рисунок 3. График зависимости доли потерянных наночастиц серебра (по массе) в зависимости от числа стирок образцов: 1- Гидрозоль Ag = 0,15 г/л; 2- AgNO₃: глюкоза = 0,025: 0,028 г/л; 3- AgNO₃: NaBH₄ = 0,1: 0,05 г/л; 4 - AgNO₃: дигидрокверцетин = 0,15: 0,08 г/л

Для оценки фунгицидности обработанных образцов ткани проводили испытания с определением степени подавления роста грибов:



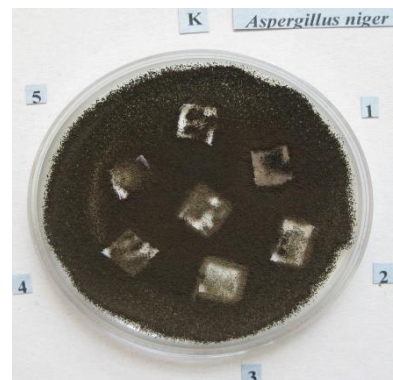
а



б



в



г



д

Рисунок 4, а — д. Состояние образцов в чашке Петри на десятые сутки тестирования. *Тест-культуры*: а - *Chaetomium globosum*, б - *Aspergillus niger*, в - *Penicillium chrysogenum*, г - *Ulocladium atrum*, д - *Alternaria alternata*. *Обозначения образцов х/б ткани*: К – контроль, 1 – нитрат серебра + дигидрокверцетин, 2 – нитрат серебра + крахмал, 3 - нитрат серебра + глюкоза, 4 – нитрат серебра + боргидрид натрия, 5 – гидрозоль серебра, б - нитрат серебра + аскорбиновая кислота. *Порядок расположения образцов*: контрольный образец расположен в верхней части чашки, образцы 1-5 следуют от него по часовой стрелке, образец б находится в центре.

Таблица 1. Результаты анализа хлопчатобумажных тканей на биоцидность на 10-е сутки испытаний

Образцы	Тест-культуры				
	Chaetomium globosum	Alternaria alternata	Aspergillus niger	Penicillium chrysogenum	Ulocladium atrium
Контроль (х/б)	5	5	5	5	5
1	4 б/с	2	4	3	0
2	5	3	4	4	1
3	4 б/с	3	4	4	5
4	4 б/с	3	4	3	3
5	5	4	4	5	3
6	4 б/с	4	4	4	4

Примечание: б/с – без спороношения.

Для того, чтобы определить насколько прочно наночастицы висмута закреплены в модифицированных тканях, проведены исследования доли потерянных наночастиц висмута (по массе) в зависимости от числа стирок (рис. 5).

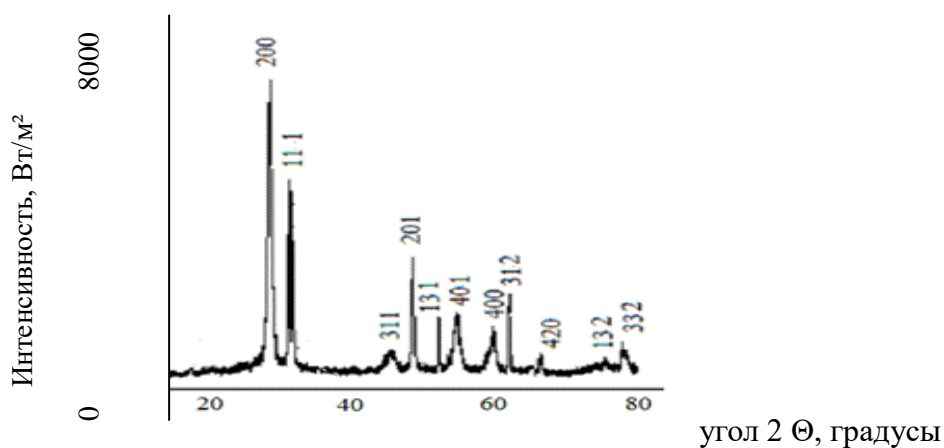


Рисунок 5. Дифрактограмма наночастиц висмута

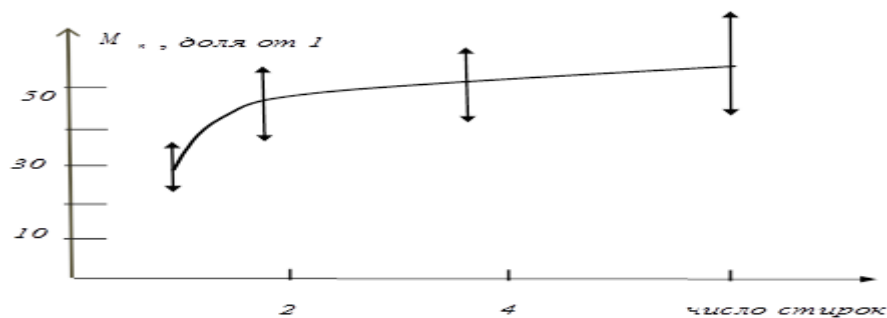


Рисунок 6. График зависимости доли потерянных наночастиц висмута в зависимости от числа стирок

На рис. 7 представлен график, на котором отражена зависимость средней массовой доли восстановленного металла в образце материала от поверхностной плотности.

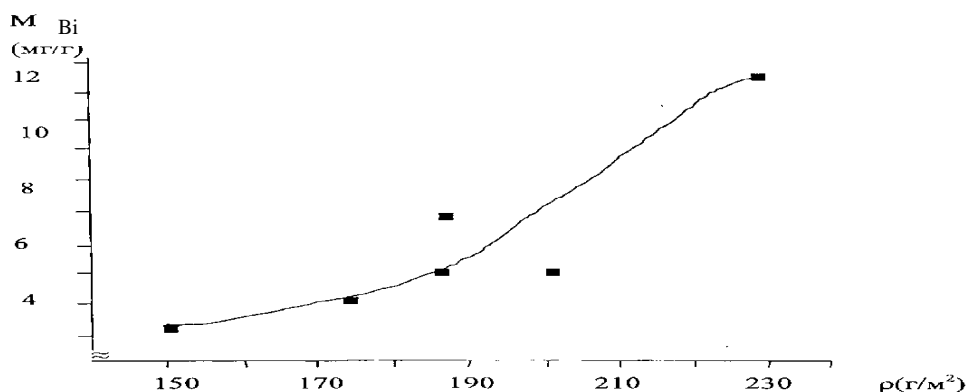


Рисунок 7. Зависимость средней массовой доли висмута в образце ткани от поверхностной плотности

На следующем этапе было проведено испытание на стойкость к воздействию СВЧ излучения модифицированных текстильных материалов с наночастицами висмута, полученных по разным технологиям.

Таблица 2. Коэффициент пропускания ЭМИ тканей, дБ.

Количество стирок	Ткани									
	1		2		3		4		5	
	Частота излучения									
	1 ГГц	10 ГГц	1 ГГц	10 ГГц	1 ГГц	10 ГГц	1 ГГц	10 ГГц	1 ГГц	10 ГГц
Коэффициент пропускания ЭМИ тканей, дБ										
0	28,5	27,9	28,5	13,8	12,6	7,3	17,3	8,5	15,4	9,5
1	29,5	29,4	29,5	14,5	13,5	8,5	18,6	9,8	16,4	11,5
5	30,9	30,5	30,9	15,3	14,6	9,3	19,5	10,2	17,4	12,4
10	31,5	31,8	31,5	16,7	15,8	10,5	20,5	11,8	18,6	13,1
25	33,9	32,8	33,9	17,8	17,8	11,7	22,8	12,6	19,9	13,9
50	34,7	33,7	34,7	18,8	18,5	12,6	23,7	13,5	22,5	14,5

Примечание. 1- нитрат висмута + хлорид серебра, 2 - нитрат висмута + хлорид серебра + стеариновая кислота, 3 - нитрат висмута + боргидрид натрия, 4 - нитрат висмута + стеарат натрия, 5 - Нитрат висмута + хлорид серебра + трилон Б.

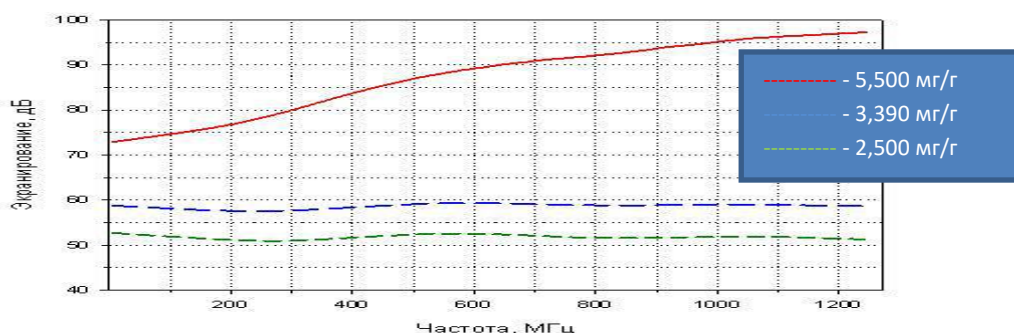


Рисунок 8. Коэффициент экранирования хлопчатобумажных тканей, обработанных нитратом висмута и боргидридом натрия, с различным содержанием металла

Из результатов испытаний видно, что лучший коэффициент экранирования среди модифицированных тканей с одинаковым содержанием висмута имеет материал, обработанный солью висмута и боргидридом натрия. С целью исследования влияния типа текстильного материала на коэффициент экранирования были подготовлены образцы различных типов модифицированных тканей и определены коэффициенты экранирования различных тканей.

Таблица 3. Зависимость коэффициента экранирования от типа ткани

Параметр		Уровни ППЭ, мВт/см ²			K _э , дБ		
		900	1800	2450	900	1800	2450
Частота, МГц		900	1800	2450	900	1800	2450
ткань	1 - лен	1,60	2,60	2,20	51	90	89
	2 - фланель	1,50	2,60	2,00	79	90	130
	3 - шерсть	1,50	3,00	2,20	79	28	89
	4 - ситец	1,60	3,20	2,40	51	10	51
	5 - капрон	1,50	2,90	2,30	79	43	70
	6 - шелк	1,60	2,90	2,50	51	43	33
	7 - саржа	1,50	3,00	2,30	79	28	70

Из результатов исследования видно, что фланелевая ткань имеет наиболее высокое значение коэффициента экранирования при частоте 2450 МГц.

ВЫВОДЫ

1. Исходя из результатов определения значений окислительно-восстановительного потенциала, показано, что наиболее эффективные восстановительные способности по отношению к нитрату серебра проявили боргидрид натрия и дигидрохверцетин.
2. На основании исследования степени белизны тканей показано, что наиболее полно реакция восстановления серебра на ткани прошла при ис-

пользовании в качестве восстановителя дигидрохлорокверцетина.

3. Определено, что жидкофазная технология модификации текстильных материалов наночастицами металлов позволяет придать текстильным материалам биоцидные свойства и использовать обработанные ткани для защиты от СВЧ излучения.

4. Установлено, что содержание металла в полученных хлопковых материалах имеет прямую зависимость от используемой ткани и типа восстановителя серебра.

5. Показано, что фунгицидность образцов, обработанных наночастицами серебра, в результате испытаний тест-культурами плесневых грибов имеет наибольшую стойкость в случае использования в процессе обработки системы «нитрат серебра-дигидрохлорокверцетин». Данное свойство позволяет использовать дигидрохлорокверцетин в качестве эффективного восстановителя серебра на ткани.

6. Определено, что полученные материалы, содержащие наночастицы серебра, иммобилизованные на поверхности тканей, обладают высокими биоцидными свойствами и могут быть использованы для защиты текстильных материалов из волокон различных типов от биологических повреждений грамположительной и грамотрицательной микрофлорой при нанесении на материал в минимальном количестве 0,1 % масс.

7. Показано, что из водного раствора на текстильном материале были получены агломераты наночастиц висмута, которые имеют размеры 52 ± 18 нм.

8. Определено, что наиболее высокий коэффициент экранирования среди модифицированных тканей с одинаковым содержанием висмута показал материал, обработанный солью висмута и боргидридом натрия. Данный образец обладает высокими защитными характеристиками на каждой из пяти рассматриваемых частот.

9. Установлено, что тип ткани, содержащей наночастицы висмута, оказывает определённое воздействие на коэффициент экранирования. Сравнительный анализ результатов воздействия СВЧ излучения на различные материалы с наночастицами висмута показал, что фланелевая ткань по сравнению с другими исследованными материалами имеет наиболее высокое значение коэффициента экранирования при частоте 2450 МГц.

10. Показано, что при уменьшении длины волны электромагнитного излучения наблюдается увеличение потерь на рассеяние; потери увеличиваются с ростом количества наночастиц висмута в текстильном материале; данный эффект возрастает с увеличением толщины ткани.

11. Исходя из оценки механических параметров исходных образцов тканей и образцов с наночастицами висмута, показано, что все материалы соответствуют предъявляемым требованиям. Воздействие, которому подвергались ткани в результате обработки, не приводит к заметным изменениям. При этом основные потребительские свойства остаются практически неизменными.

Список публикаций по теме диссертации:

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК

1. Торшин А. С., Третьякова А. Е., Сафонов В. В. Применение наночастиц серебра в биоцидной отделке текстильных материалов // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2014. – №2. – С. 79 – 82.

2. Торшин А. С., Третьякова А. Е., Сафонов В. В. Получение и применение наночастиц металлов с целью придания защитных свойств текстильным материалам // Дизайн и технологии. – 2014. – № 42. – С. 49 – 55.

3. Торшин А. С., Сафонов В. В., Буслаева Е. Ю., Губин С. П. Применение наночастиц висмута для защиты текстильных материалов от СВЧ-излучения. // Безопасность в техносфере. – 2015. – №2. – С. 56 – 61.

4. Торшин А. С., Третьякова А. Е., Сафонов В.В., Губин С. П. Разработка текстильных материалов для защиты от воздействия СВЧ-излучения с применением наночастиц висмута. // Химические волокна. – 2015. – №5. – С. 68 – 69.

5. Торшин А. С., Третьякова А. Е., Сафонов В.В. Производство тканых полотен с применением наночастиц висмута для защиты от воздействия СВЧ-излучения // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2016. – №1. – С. 180 – 182.

6. Торшин А. С., Третьякова А. Е., Сафонов В. В., Губин С. П. Текстильные материалы с наночастицами висмута для защиты от воздействия СВЧ-излучения // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т.39. №8. – С. 124 – 126.

Прочие статьи, тезисы докладов и материалы конференций

7. Торшин А.С., Сафонов В.В. Защита текстильных материалов от СВЧ-радиации с применением висмута в форме наночастиц // Сб. науч. тр. асп. Вып.20. – М.: ФГБОУ ВПО «МГУДТ». – 2014. – С. 48 – 50.

8. Торшин А.С., Третьякова А.Е., Сафонов В.В. Защита текстильных материалов от СВЧ-радиации // Прогресс в отделке тканей: Сборник научных трудов / Под ред. проф. В.В. Сафонова. – М.: ФГБОУ ВПО «МГУДТ». – 2014. – С. 98 – 100.

9. Торшин А. С., Третьякова А. Е., Сафонов В.В. Использование наночастиц серебра в фунгицидной отделке текстильных материалов.// Сборник материалов международной научно-технической конференции «Современные наукоёмкие технологии и перспективные материалы текстильной и лёгкой промышленности» (ПРОГРЕСС-2013). В 2 ч. Ч. 1 (секции 1 — 4, 11). - Иваново, 2013. – С. 184 – 186.

10. Торшин А. С., Третьякова А. Е., Сафонов В.В. Разработка технологии биоцидной отделки текстильных материалов наночастицами ноль-валентного серебра. // «Молодые ученые – развитию текстильной и легкой промышленности» (ПОИСК - 2013): сборник материалов межвузовской научно-технической конференции аспи-

рантов и студентов. Часть 1. – Иваново: Текстильный институт ФГБОУ ВПО «ИВГПУ». – 2013. – С. 93 – 95.

11. Торшин А. С., Третьякова А. Е., Сафонов В.В. Разработка эффективной технологии получения текстильных материалов, модифицированных серебром. // «Студенты и молодые ученые КГТУ — производству»: материалы 65-й юбилейной межвузовской научно-технической конференции молодых ученых и студентов. В 2 т. Т. 2. Секции 4–8 / Костромской гос. технол. ун-т. — Кострома: Изд-во Костром. гос. технол. ун-та. – 2013. – С. 86.

12. Торшин А. С., Третьякова А. Е., Сафонов В.В. Использование наночастиц металлов для придания защитных свойств текстильным материалам. // Тезисы докладов Международной научно-технической конференции «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности» – М.: ФГБОУ ВПО «МГУДТ». – 2013. – С. 143 – 144.

13. Торшин А. С., Третьякова А. Е., Сафонов В.В. Применение наночастиц серебра и висмута с целью придания защитных свойств текстильным материалам. // Материалы докладов международной научно-технической конференции «Новое в технике и технологии текстильной и легкой промышленности» – Витебск: Учреждение образования «Витебский государственный технологический университет» . – 2013. – С. 83 – 84.

14. Торшин А. С., Третьякова А. Е., Сафонов В.В. Получение текстильных наноматериалов с защитными свойствами. // Молодые ученые – развитию текстильно-промышленного кластера (ПОИСК-2014): сборник материалов межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов с международным участием. Ч. 1. – Иваново: Иванов. гос. политехн. ун-т. – 2014. – С. 101 – 102.

15. Торшин А.С., Третьякова А.Е., Сафонов В. В., Губин С. П. Применение нанотехнологий для получения текстильных материалов с защитными свойствами // Инновационные технологии в текстильной и легкой промышленности: Материалы докладов международной научно-технической конференции, 26-27 ноября 2014 г. /УО «ВГТУ». – Витебск. – 2014. – С. 98 – 99.

16. Торшин А. С., Третьякова А. Е., Сафонов В. В., Губин С. П. Применение нанотехнологий для получения текстильных материалов с защитными свойствами // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сб. материалов IV Всерос. конф. – Чебоксары: ООО Издательский дом ПЕГАС. – 2014. – С. 170 – 171.

Усл.-печ. 0,875 п.л. Тираж 80 экз.

Редакционно-издательский отдел МГУДТ
117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр.1
Отпечатано в РИО МГУДТ