

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ДИЗАЙНА
И ТЕХНОЛОГИИ»

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

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Сафонов В. В.

Москва – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
Список сокращений.....	6
Введение.....	7
Глава 1. Анализ методов, технологий изготовления и характеристик текстильных материалов, модифицированных наночастицами металлов.....	12
1.1. Методы модификации текстильных материалов наночастицами.....	13
1.2. Жидкофазные методы восстановления наночастиц серебра на ткани.....	21
1.2.1. Жидкофазные методы получения наночастиц серебра.....	23
1.2.2. Жидкофазные методы модификации текстильных материалов наночастицами серебра.....	30
1.3. Анализ методов и технологий изготовления текстильных материалов, модифицированных наночастицами висмута, с функциями защиты от СВЧ излучения.....	35
1.3.1. Защитные экраны и радиопоглощающие материалы.....	36
1.3.2. Перспективы использования наночастиц висмута в текстильных материалах для защиты от СВЧ излучения.....	40
1.4. Принципы и предпосылки моделирования жидкофазной технологии модифицированных текстильных материалов с наночастицами.....	44
1.5. Обоснование целей и задач работы.....	47
1.6. Выводы по главе 1.....	48
Глава 2. Методы, материалы и аппаратура экспериментальных исследований.....	49
2.1. Методы, материалы и аппаратура в технологии биоцидной отделки с применением наночастиц серебра.....	49
2.1.1. Используемые реактивы и виды текстильных материалов	49
2.1.2. Методы исследования.....	50
2.1.3. Определение биоцидных свойств.....	52
2.1.4. Метод атомно-силовой микроскопии.....	54

2.2. Методы, материалы и аппаратура в технологии модифицирования текстильных материалов наночастицами висмута с целью защиты от СВЧ излучения.....	56
2.2.1. Используемые реактивы, вспомогательные материалы и ткани.....	56
2.2.2. Определение содержания висмута на ткани.....	59
2.3. Метод определения степени эффективности защиты текстильного материала от влияния СВЧ излучения.....	60
2.3.1. Метод исследования нетеплового модифицирующего СВЧ излучения на текстильный материал.....	62
2.3.2. Метод исследования воздействия стирок на физико-механические свойства тканей.....	65
2.4. Методика подготовки поверхности текстильных материалов перед нанесением композиции для получения наночастиц.....	66
2.5. Разработка метода оценивания степени удержания и закрепления наночастиц в структуре текстильных материалов.....	74
2.6. Метод определения размерных параметров наночастиц.....	78
2.7. Выводы по главе 2.....	84
Глава 3. Экспериментальные методы модификации и исследования комплекса свойств текстильных материалов с наночастицами металлов.....	85
3.1. Отработка методов подготовки поверхности текстильных материалов перед нанесением композиции для получения наночастиц.....	85
3.2. Реализация методов модификации текстильных материалов наночастицами серебра для придания биоцидных свойств.....	86
3.2.1. Обоснование выбора восстановителя нитрата серебра.....	86
3.2.2. Исследование условий достижения необходимого уровня выхода металлического серебра по реакции восстановления.....	90
3.2.3. Исследование характеристик хлопчатобумажной ткани, содержащей	

наночастицы серебра.....	102
3.2.4. Оценка содержания наночастиц серебра в текстильном материале по степени восстановления серебра на ткани.....	104
3.2.5. Исследование биоцидных свойств хлопчатобумажной ткани, модифицированной наночастицами серебра.....	105
3.2.6. Антимикробная отделка различных типов текстильных материалов.....	110
3.2.7. Оценка зависимости устойчивости различных типов текстильных материалов к микробиологическому разрушению от количества проведённых стирок.....	112
3.3. Методы и технологии модифицирования текстильного материала наночастицами висмута для защиты от СВЧ излучения.....	116
3.3.1. Модифицирование текстильных материалов наночастицами висмута.....	117
3.3.2. Изучение свойств текстильных материалов различных типов, содержащих наночастицы висмута	123
3.3.3. Экспериментальные исследования влияния СВЧ излучения на хлопчатобумажный материал.....	125
3.3.4. Испытание модифицированного хлопчатобумажного материала с наночастицами висмута на воздействие СВЧ излучением.....	127
3.3.5. Анализ результатов воздействия СВЧ излучения на модифицированные материалы с различным содержанием наночастиц висмута.....	130
3.3.6. Сравнительная характеристика результатов воздействия СВЧ излучения на модифицированные материалы с наночастицами висмута, полученные по разной технологии.....	134
3.3.7. Исследование радиозащитных свойств металлизированных текстильных материалов. Изучение зависимости рассеивающей способности металлизированных тканей в СВЧ диапазоне от типа материала.....	137
3.3.8. Определение физико-механических характеристик материала с наночастицами висмута.....	139
3.4. Выводы по главе 3.....	143

Выводы.....	145
Список литературных источников.....	147

Список сокращений

- АСМ – атомно-силовая микроскопия
- ВЧ – высокочастотный
- ВЧЕ – высокочастотный емкостной
- ДЭС – двойной электрический слой
- МТМ – модифицированный текстильный материал
- НВ – нановисмут
- НС – наносеребро
- НЧ – наночастицы
- ПАВ – поверхностно-активное вещество
- ПВП – поливинилпирролидон
- ПВС – поливиниловый спирт
- ППЭ – плотность потока энергии
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- СВЧ – сверхвысокочастотный
- СИЗ – средство индивидуальной защиты
- СКИ – сверхкритический изопропанол
- ТМ – текстильный материал

Введение

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. Таким образом, эти ткани позволяют придать новый вектор лечебному воздействию существующих материалов и позволяют увеличить срок их службы.

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. В промышленных условиях с этой целью используются спецкостюмы. Основную защитную функцию костюмов выполняют особые ткани. 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 металлизированные плёнки, производство которых давно ведётся в России и за рубежом. Известно, что плёнки не могут использоваться для изготовления одежды и других изделий. В то же время ткани 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.

Цель диссертационной работы:

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, содержащих 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.

Личный вклад автора состоял в поиске и анализе литературных источников по теме диссертации, постановке целей и задач, выполнении экспериментальных исследований, анализе и обобщении результатов, написании публикаций.

Публикации. Основные результаты диссертации изложены в 16 печатных работах, в том числе в 6 статьях в журналах, включённых в перечень ВАК, 10 статьях в сборниках трудов конференций.

Апробация работы. Основные положения диссертации и результаты работы были представлены на Межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов «Молодые ученые – развитию текстильной и легкой промышленности» («ПОИСК – 2013») (Иваново, 2013), 65-й межвузовской научно-технической конференции молодых учёных и студентов «Студенты и молодые учёные КГТУ — производству» (Кострома, 2013), Международном научном форуме «Прогресс-2013» (Иваново, 2013), Международной научно-технической конференции «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности» (Москва, 2013), Международной научно-технической конференции «Новое в технике и технологии текстильной и лёгкой промышленности» (Витебск, Белоруссия, 2013), Межвузовской научно-технической конференции с международным участием «Молодые учёные – развитию текстильно-промышленного кластера» («ПОИСК - 2014») (Иваново, 2014), международной научно-технической конференции «Инновационные технологии в текстильной и лёгкой промышленности» (Витебск, Белоруссия, 2014), IV Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, 2014).

Объём и структура диссертации.

Диссертационная работа изложена на 158 страницах машинописного текста,

состоит из введения, литературного обзора, методического раздела, экспериментального раздела, выводов, списка литературы. Работа содержит 37 таблиц и 71 рисунок. Библиография включает 125 наименований.

Глава 1. Анализ методов, технологий изготовления и характеристик текстильных материалов, модифицированных наночастицами металлов

Применение антибактериальных текстильных материалов с наночастицами серебра. В настоящее время серебро рассматривается как важнейший элемент с точки зрения медицины [1]. Согласно современным представлениям, серебро представляет собой микроэлемент, необходимый для благоприятного функционирования внутренних систем и органов, а также для повышения иммунитета и активно воздействующее на болезнетворные бактерии и вирусы.

Сообщается об использовании препаратов, содержащих серебро для лечения вирусных инфекций, для создания антибактериальных и фунгицидных средств на минеральных и полимерных носителях. Известно, что в отличие от действия антибиотиков препараты, содержащие этот уникальный металл, имеют широкий антибактериальный спектр, не подавляют иммунную систему [2, 3].

Придание текстильным материалам (ТМ) антибактериальных свойств преследует две основные цели: защиту от действия микроорганизмов и от действия патогенной микрофлоры объектов, соприкасающихся с текстильными материалами.

О биоцидных свойствах металлического серебра и его соединений известно с давних пор.

В небольших концентрациях металл является безопасным для человеческих клеток, но губительно действует на подавляющее большинство бактерий и вирусов, поэтому получило широкое распространение в борьбе с инфекциями при лечении людей. В настоящее время уже можно сказать, что уникальные антимикробные и противовирусные свойства различных соединений серебра всесторонне изучены.

Эффективные антибактериальные свойства серебра актуальны в настоящий момент в связи с появлением большого количества новых опасных

штаммов болезнетворных бактерий, устойчивых к антибиотикам узкого действия и представляющих серьёзную угрозу для жизни и безопасности людей.

В настоящее время можно говорить о широкой гамме модифицированных текстильных материалах (МТМ) с наночастицами серебра (НС).

Имеются многочисленные свидетельства того, что волокнистые материалы с НС обладают антибактериальными свойствами.

Так, волокна X-static с тонким слоем чистого серебра (Noble, США) демонстрируют ярко выраженные антибактериальные свойства (уничтожение до 99,9% патогенной микрофлоры за час) [4]. Нанесение серебра на полную поверхность текстильного материала приводит к получению волокон, содержащих большое количество серебра. Такой показатель связан с большим значением отношения площади поверхности волокна к его объёму.

Компрессионное бельё «Native®» с НС (Компания «Дирекция фонда «МГИ»» г. Москва) используется для восстановления пациентов с ожоговыми повреждениями [5].

Есть достаточное число подтверждений того, что системы МТМ-НС обладают антибактериальными и фунгицидными свойствами. Эти вопросы будут рассмотрены в главах 2 и 3 настоящей работы.

1.1. Методы модификации текстильных материалов наночастицами

В плане решения задач настоящей работы представляет интерес рассмотрение вопроса анализа существующих методов и технологий модификации текстильных материалов наночастицами с целью придания новых свойств и характеристик. Цель такого рассмотрения состоит в обосновании выбора метода модификации текстильных материалов с использованием наночастиц серебра. Указанная проблема включает:

- выработку базового технологического решения (схемы) модификации текстильного материала с использованием наночастиц;
- отработку метода формирования наночастиц серебра (висмута) из предшественника.

Идея придания текстильным материалам новых свойств и характеристик с использованием предельно малых частиц актуальна в связи с тем, что вещества в форме предельно малых частиц (наноразмеров) имеют особые свойства-огромную удельную поверхность, и обусловленную этим высокую поверхностную активность; сорбционные свойства; магнитные свойства; сверхпроводимость и др.

Однако практическая реализация этих преимуществ связана с преодолением ряда проблем, связанных нестабильностью нанодисперсных частиц вещества, склонных к агломерации, окислению, засорению поверхности нежелательными веществами и др. Тем самым, достоинства нанодисперсных материалов ограничены их же преимуществами.

Как модифицирующие добавки нанодисперсные вещества могут быть введены в текстильные материалы в двух вариантах- объемном и поверхностном. В случае поверхностной модификации можно ожидать максимально полного использования преимуществ наночастиц, однако осуществление технологии такой модификации требует использования тщательной проработки методов и параметров технологии.

В настоящее время находят применение разнообразные методы и технологии модификации текстильных материалов и придания им модернизированных свойств и характеристик [6-14]. Более узкую группу составляют модификации текстильных материалов наночастицами [10-13].

В табл. 1 приведены наиболее распространённые методы и технологии модификации текстильных материалов.

Таблица 1. Методы и технологии модификации текстильных материалов

Наименование метода	Состав методов	Придаваемые свойства и характеристики
Технологии поверхностной и объемной модификации текстильных материалов [6]	Физические методы: акустические, плазмохимические и лазерные методы, высокочастотное (ВЧ) и сверхвысокочастотное (СВЧ) воздействие [6,7]. Синтез волоконобразующих полимеров, химическая модификация волоконобразующего полимера, применение наполнителей, нанесение антистатических покрытий, комбинация различных способов	Повышение антистатических свойств
Модификация синтетических волокон и нитей [8]	Химические, физические, композитные методы. Особо выделен плазменный метод.	Повышение сорбционных характеристик и физико-механических свойств
Поверхностная модификация текстильных материалов гидрофильными эмульсионными составами [9]	Использование составов на основе полиэтиленгликоля и гидроксилсодержащих соединений с поверхностно-активными свойствами	Улучшение переработки основных нитей в процессе ткачества и повышение качества вырабатываемых тканей.
Модификация синтетических волокон и нитей плазменной обработки ВЧЕ (высокочастотным емкостным) разрядом пониженного давления [10]	Модификация поверхностного нанослоя с образованием внутренних атомов плазмообразующего газа и изменением конформации макромолекул полимера, образующего волокно	Регулирование поверхностных, физико-механических и термических свойств
Модификация волокнистых нетканых материалов биологически активными наноструктурными препаратами [11]	Для внесения биологически активных веществ в структуру материала использовали метод пропитки	Придание антимикробных и защитных свойств материалов на нетканых волокнистых носителях
Модификация хлопковых материалов бельевого ассортимента основе с устойчивым антисептическим эффектом при влажно-тепловой обработке [12]	Метод фиксации наночастиц серебра с использованием окунания ткани в раствор на основе гидрозоля серебра, стабилизированного желатином	Повышение антисептической устойчивости: биоцидной, бактерицидной и бактериостатической

Модификация свойств поверхности хлопковых и синтетических волокон за счёт регулирования содержания примесей [13]	Снижение содержания в хлопковых волокнах нецеллюлозных примесей за счет использования жидкого аммиака	Повышение физико-механических характеристик пряжи
Электрофизическая обработка волокон (радиационная, электромагнитная и др.) [8]	Методами электрофизической обработки достигается изменение структурных и физических параметров волокон.	Повышение механических свойств, химической стойкости и др.

Классификация методов модифицирования волокон может быть построена по признакам:

- по локализации зоны воздействия относительно волокна- поверхностная и объемная модификация;
- по типу воздействия: химические методы; физические методы; смешанные методы;
- по масштабам зоны воздействия: наноуровень; микро- и макроуровень;
- по достигаемому эффекту: повышение антистатических свойств сорбционных характеристик, физико- механических свойств и др.

В настоящей работе рассмотрены два вида модифицирующих части- серебра и висмута. Использование модификации текстильных материалов с помощью наночастиц серебра в последние годы становится распространенным решением, что позволяет проследить определенные тенденции в развитии этого метода. В данном разделе эти методы стали предметом анализа. Вопросы модификации текстильных материалов с помощью наночастиц висмута носят более специальный характер, и будут представлены позднее.

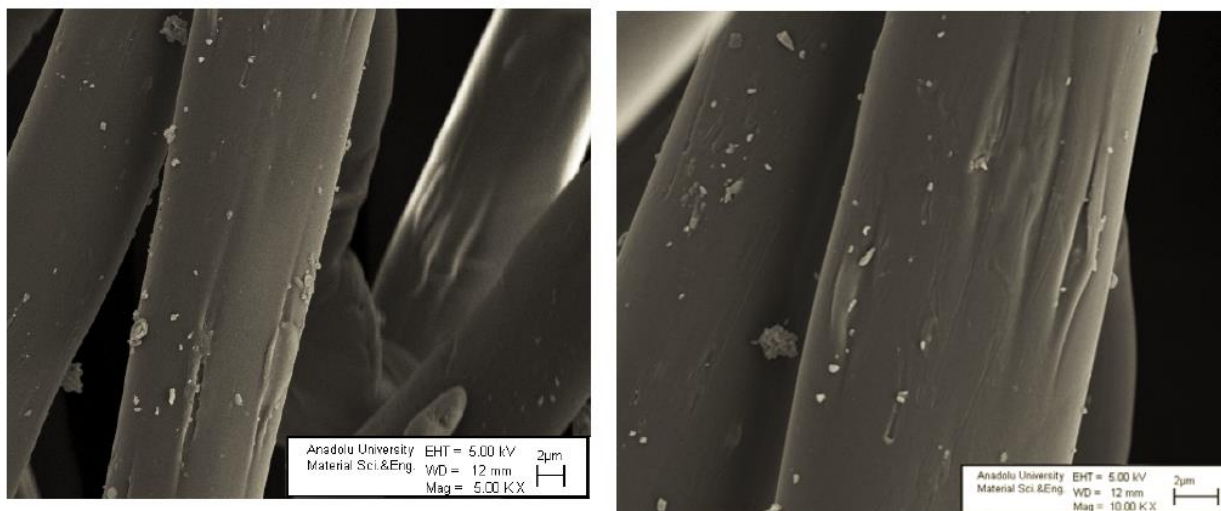
Методы модификации текстильных материалов наночастицами серебра представляют собой одно из частных решений из системы технологии модификации текстильных материалов, приведенных в табл.1.

Состав и сопоставление достоинств и недостатков известных методов модификации текстильных материалов наночастицами серебра приведено в табл.2 [14].

Таблица 2. Методы модификации текстильных материалов наночастицами серебра.

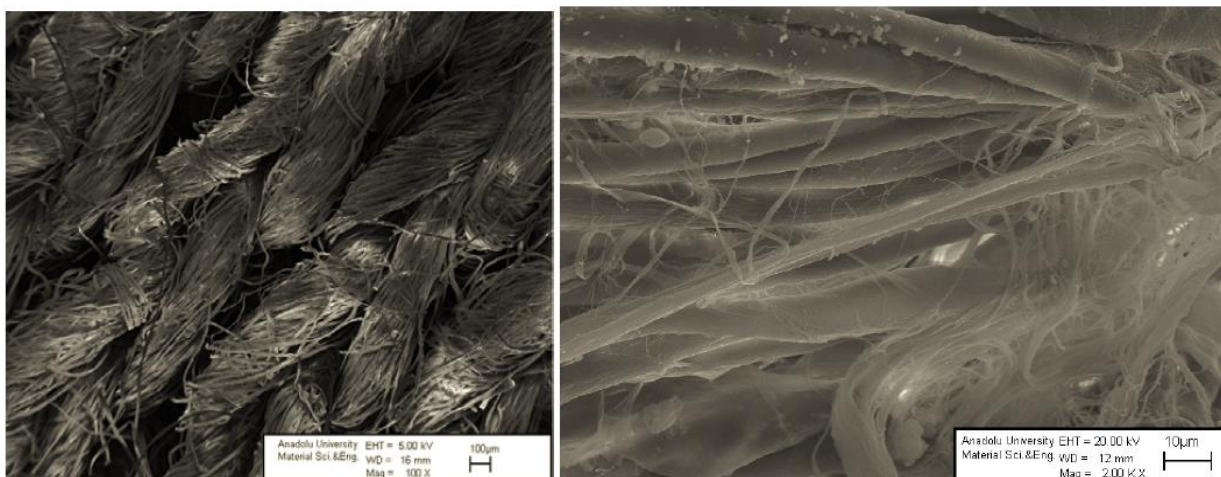
Наименование метода	Достоинства методов	Недостатки методов
Модификация трикотажных материалов наночастицами серебра плазменной обработкой [14]	Достигается устойчивый антибактериальный эффект, и высокий уровень закрепления наночастиц металла в структуре трикотажных материалов	Необходимо специализированное оборудование
Введение на стадии синтеза и формования серебросодержащих веществ в волокнообразующий полимер [14]	Простота технологического решения. Устойчивость к вымыванию биоцидного реагента с поверхности материала в процессе его эксплуатации и сохранение биоцидных свойств волокон.	Высокая вероятность возникновения агломераций наночастиц серебра при их образовании в волокнообразующем расплаве, снижение антибактериальной активности волокон
Восстановление металла из водного раствора нитрата серебра (водный раствор таннина) [15]	Высокая устойчивость модифицированного текстиля к влажным обработкам в процессе эксплуатации.	Существуют экологические риски
Обработка текстильных материалов водной дисперсией частиц серебра выдерживания этой смеси при 50-95°C [16]	Отсутствие сложных химических обработок и экологических рисков.	Трудно обеспечить достаточную устойчивость наночастиц на поверхности волокон.
Нанесение антибактериального вещества на материал при крашении [17]	Простота технологической реализации метода.	Невысокая стойкость антибактериальных покрытий

В качестве иллюстрации на рис. 1 приведены микрофотографии волокон с наночастицами серебра и текстильных материалов из этих волокон [18].



a

б



в

г

Рисунок 1. Микрофотографии волокон с наночастицами серебра и текстильных материалов из этих волокон. Сканирующий электронный микроскоп.

a, б – SeaCell- волокна, увеличение 5,000 and 10,000;

в, г – материал из хлопковых волокон, до и после 20-кратной стирки

Из числа нанометодов можно указать на использование таких решений как газофазные процессы- плазменная обработка ВЧ- разрядом пониженного давления и жидкофазные методы (пропитка, окунание). Газофазные процессы широко применяются при осаждении на подготовленные подложки совершенных

эпитаксиальных структур для микроэлектроники. Вместе с тем, такие методы требуют дорогой аппаратуры, и пока не используются для обработки тканей.

Жидкофазные методы в силу широких возможностей в плане многообразия составов предшественников и методов выделения из предшественников наночастиц серебра использованы в настоящей работе как базовые технологии.

Следует отметить, что жидкофазные методы в технологии обработки волокнистых материалов имеют ряд ограничений, которые необходимо учитывать при их использовании. Так, значительные затруднения возникают при удалении избыточной жидкости на стадии конденсации осадка и его закреплении на волокнах. Сам предшественник содержит относительно небольшие количества полезного вещества, и поэтому удалять приходится большие количества лишних веществ. Кроме того, достаточно сложно организовать взаимодействие между жидкой композицией и волокнами на стадии совмещения композиции и текстильного материала. Этот процесс имеет физико-химическую природу и регулируется эффектами смачивания композицией волокон. При плохом смачивании композиция не сможет удерживаться на волокнах и будет перемещаться из внутренних областей волокнистого материала к наружным (высаливание). При высокой адгезии композиции и волокон есть опасность того, что толщина жидкого слоя (или локальных жидких областей на поверхности волокон) будет слишком большой, что затруднит образование наночастиц.

При этом сам процесс конденсации протекает по определенной химической реакции, контроль которой представляет собой самостоятельную и непростую задачу. Процесс закрепления осадка необходимой морфологии и размеров также требует исполнения ряда условий- учета активных поверхностных групп на поверхности волокон и осадка, а также других факторов. Таким образом, возникает задача управления процессами:

- образования наночастиц заданного состава и размеров;
- удаления растворителя и побочных продуктов реакции;
- предотвращения агломерирования наночастиц до неприемлемых размеров;
- закрепления и удержания наночастиц до уровней служебной устойчивости.

Следует отметить, что в ходе удаления растворителя и побочных продуктов реакции имеют место активные процессы перестройки структуры осадка – массоперенос в направлении от поверхности волокон к периферии, а также сокращение объема осадка. Процессы интенсивного массопереноса не способствуют качественному закреплению наночастиц на поверхности волокон. Указанные обстоятельства обуславливают необходимость тщательной технологической проработки жидкофазных методов.

Можно отметить, что за последние годы методы нанотехнологий выходят на качественно более высокий уровень, переходя из стадии поисковых исследований к технологическому и опытному масштабу.

Для решения второй задачи – отработки метода формирования наночастиц серебра из предшественника – могут быть использованы данные работы [19], в которой показано, что методы получения наночастиц серебра разделяются на несколько групп:

- физические методы синтеза, которые основаны на формировании наночастиц путем физических законов;
- химические методы синтеза, когда процесс формирования наночастиц происходит за счёт химических реакций;
- биотехнологические методы, при которых происходит восстановление соединений благородных металлов веществами, содержащимися в живых организмах.

На основании вышеизложенного для решения задач настоящей работы наиболее подходящим является методы жидкофазной переработки с применением предшественников наночастиц серебра.

Таким образом, на основе анализа существующих методов и технологий составлена систематизация методов модификации текстильных материалов наночастицами.

В результате выполнено обоснование выбора метода модификации текстильных материалов с использованием наночастиц серебра, и показано, что наиболее перспективным представляется использование жидкофазной химической

переработки соединений – предшественников серебра.

1.2. Жидкофазные методы восстановления наночастиц серебра на ткани

На рис. 2 представлена схема процесса жидкофазной переработки текстильного материала с целью модификации материала наночастицами, разработанная на основе обобщения данных раздела 1.1.



Рисунок 2. Схема процесса жидкофазной переработки текстильного материала с целью модификации материала наночастицами

Приведенная схема имеет предварительный характер, и подлежит уточнению в плане конкретного содержания каждой стадии. Разработка детальной схемы

представляет собой задачу создания технологии модифицирования текстильного материала наночастицами. В настоящей главе рассматриваются известные жидкофазные методы получения наночастиц серебра с тем, чтобы сузить и уточнить задачу для экспериментальных исследований.

Упомянутые выше жидкофазные методы получения наночастиц серебра могут быть реализованы в двух вариантах:

- жидкофазные методы получения наночастиц нульвалентного серебра (вне текстильного материала);
- жидкофазные методы модификации текстильных материалов наночастицами серебра с целью придания им качественно новых свойств.

Разница между жидкофазными методами получения наночастиц серебра как таковых и в качестве модифицирующих текстильные материалы систем состоит в том, что первые технологии представляют собой более широкую совокупность, и могут быть использованы для выбора химических композиций, перспективных для модификации текстильных материалов.

Основной сложностью жидкофазных методов модификации текстильных материалов наночастиц серебра представляется совмещение задач - химическая обработка образцов ТМ с композицией – предшественником реагентом-восстановителем с временной выдержкой, удаление избытка влаги, формирование частиц серебра наноразмеров и удержание и закрепление наночастиц на поверхности волокон.

Задачи формирования частиц серебра наноразмеров и удержания и закрепления наночастиц на поверхности волокон относятся к числу системных, поскольку от качества исполнения этих задач зависят основные характеристики модифицированного материала.

В связи с этим, задача анализа жидкофазных методов получения наночастиц серебра как таковых может быть детализирована в плане отбора тех методов, которые имеют перспективу решения указанных выше системных задач.

1.2.1. Жидкофазные методы получения наночастиц серебра

Как указывалось ранее, жидкофазные методы получения наночастиц серебра безотносительно к ТМ представляют собой более самостоятельную совокупность методов. Эта совокупность характеризуется более широкими возможностями изготовления наночастиц серебра, чем в случае модификации ТМ, поскольку нет ограничений, связанных с необходимостью выполнения системных задач по привязке технологии синтеза наночастиц (НЧ) серебра (НС) к ТМ.

В настоящее время существует большое число жидкофазных методов синтеза НЧ как таковых (табл.3), представленных в работах обзорного плана [19, 20], а также в ряде других источников [21-27].

Один из методов синтеза НС состоит в химическом восстановлении серебра в водных растворах глюкозы, аскорбиновой кислоты, боргидрида натрия [21]. Способ восстановления солей серебра тетрагидридоборатом (боргидридом) натрия относится к числу наиболее распространённых в процессах синтеза наночастиц серебра, что связано с его высокой реакционной способностью (в сравнении с цитратом натрия и углеводами), удобством в эксплуатации и невысокой токсичностью.

Синтез состоит в восстановлении водного раствора AgNO_3 , охлажденного до 0°C , 6-кратным молярным избытком раствора NaBH_4 при сильном перемешивании. Диаметр образующихся наночастиц находился в диапазоне 1-10 нм, в то время как в спектре поглощения определялась полоса с $\lambda = 400$ нм.

Сообщается о синтезе наночастиц серебра, которые подверглись стабилизации поливиниловым спиртом (ПВС). Для реализации поставленной задачи проводилось восстановление AgNO_3 в водном растворе избытком NaBH_4 в смеси с ПВС.

Также известно о получении коллоидных частиц металлов с применением метода лазерного облучения [22]. Представляет интерес процесс фотолиза с

использованием лазерного возбуждения, который также используют для получения наночастиц металла в коллоидных растворах [23].

Таблица 3. Жидкофазные методы получения наночастиц серебра как таковых (вне текстильного материала)

Наименование метода	Состав методов	Особенности метода, перспективы для использования при модификации ТМ
Химическое восстановление серебра с помощью глюкозы, аскорбиновой кислоты, боргидрида натрия [21]	Способ восстановления солей серебра тетрагидридоборатом (боргидридом) натрия относится к числу наиболее распространённых	Сложно обеспечить устойчивость наночастиц серебра, необходимы стабилизаторы. Перспективен для модификации ТМ.
Цитратный метод [24]	Восстановление металла гидроксильными радикалами, которые получают <i>in situ</i> гамма-излучением в растворе пропанола в оксида азота и перхлората серебра	Размер наночастиц и дисперсия размеров зависит от концентрации цитрат-иона и др. факторов. Перспективен для модификации ТМ.
Органические восстановители [25]	Наночастицы получают по реакции: $[Ag(NH_3)_2] + (aqua) + RCHO(aqua)$ $Ag(s) + RCOOH(aqua)$, где RCHO- альдегид/углевод.	Сложность отработки синтеза НС заданных размеров и устойчивости. Есть экологические ограничения для модификации ТМ.
Синтез в обратных мицеллах [26]	Создание мицелл в реакционной среде мицеллообразующими ПАВ, выполняющих функции микро- и нанореакторов	Возможность получения НС в широком диапазоне размеров, управление размером НС достигается варьированием соотношения вода/ПАВ, задающего размер мицелл. Перспективен для модификации ТМ.
Метод лазерной абляции [27]	С использованием минимального количества реагентов и метода лазерной абляции получают НЧ серебра	Метод находится в стадии отработки базовых параметров. Недостаточно данных для оценки перспектив модификации ТМ.

Полиольный синтез [28]	Восстановление солей одновалентного серебра двухатомными спиртами (обычно этиленгликолем) в присутствии поливинилпирролидона (ПВП) различной молекулярной массы (от 10 до 1000 кДа) при высоких температурах.	Позволяет получать одномерные наноструктуры серебра (наностержни, нанопроволоки и т.п.)
------------------------	---	---

На рис. 3 приведены электронные микрофотографии частиц серебра.

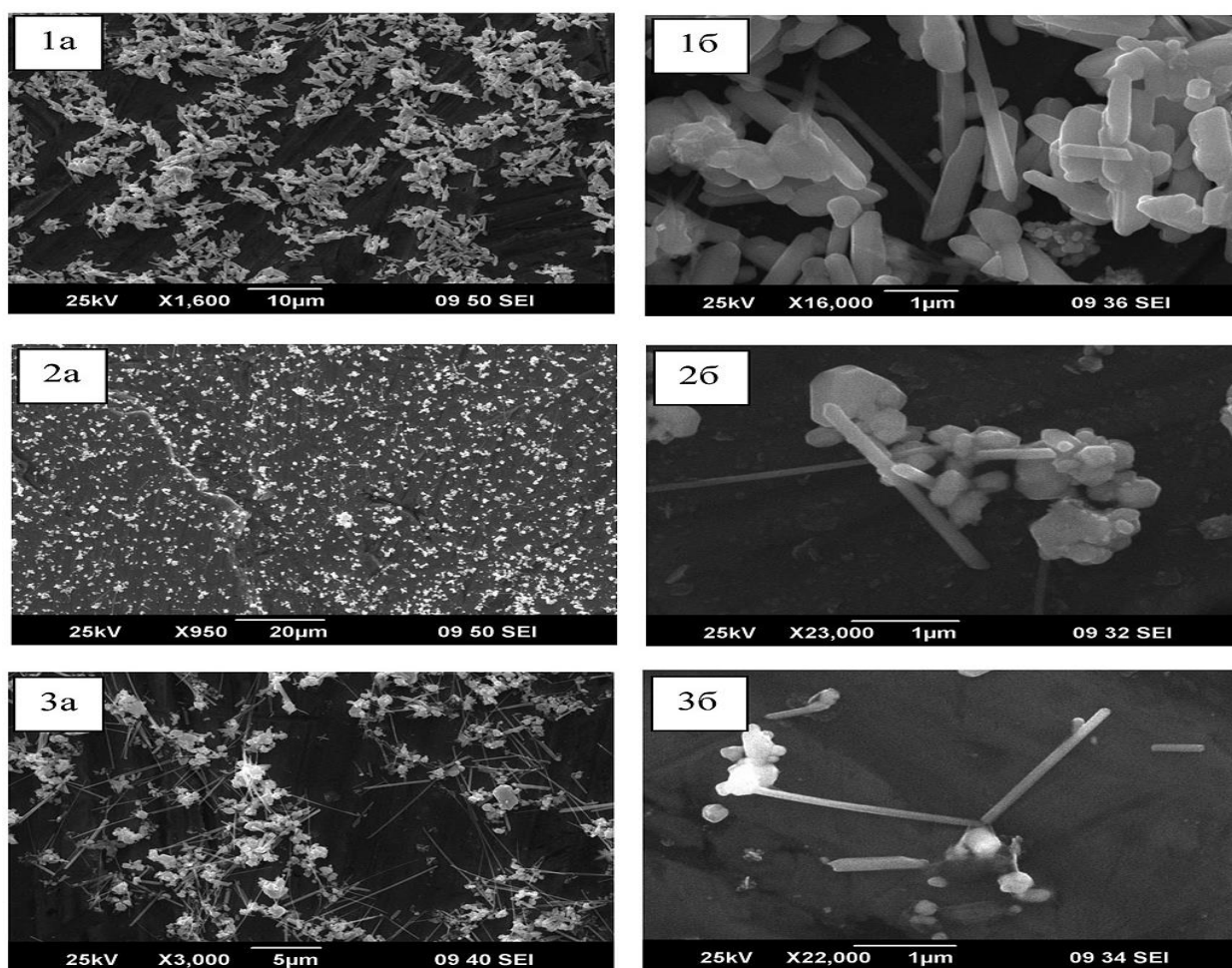


Рисунок 3. Сканирующие электронные микрофотографии частиц серебра, полученных в условиях полиольного синтеза, молекулярная масса ПВП 1 – 10000, 2 – 40000, 3 – 55000 дальтон, 1а, 2а, 3а – общий вид продукта, 1б, 2б, 3б – те же образцы при большом увеличении.

К одной из главных особенностей описанных жидкофазных методов получения наночастиц серебра относится невозможность получения высоких

концентраций наночастиц металла в результирующих растворах, что обусловлено малой агрегативной устойчивостью этих систем.

Анализ перспектив, представленных в табл. 3 методов, с точки зрения их возможностей для модификации ТМ достаточно сложен в связи с тем, что технология модификации ТМ пока еще не проработана настолько, чтобы можно было сформулировать требования к указанным методам.

В предварительном плане можно сказать, что боргидратный метод имеет некоторые преимущества перед другими методами, поскольку опирается на хорошо отработанную экспериментальную базу.

На рис. 4 и 5 представлены спектры поглощения золя серебра, полученных боргидридным методом и цитратным методами [29].

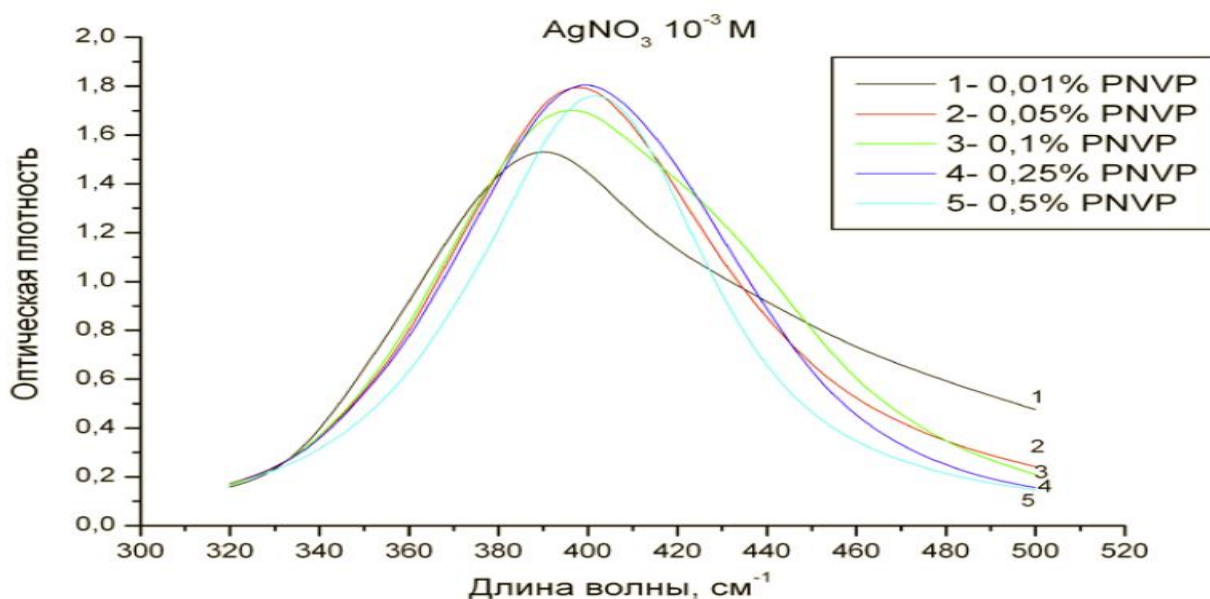


Рисунок 4. Спектр поглощения золя серебра, концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, полученного боргидридным методом, с концентрацией PNV: 1 – 0,01%; 2 – 0,05%; 3 – 0,1%; 4 – 0,25%; 5 – 0,5%

Как видно из рис.4, с увеличением концентрации стабилизатора (поливинилпирролидона) наблюдается некоторое смещение максимума поглощения.

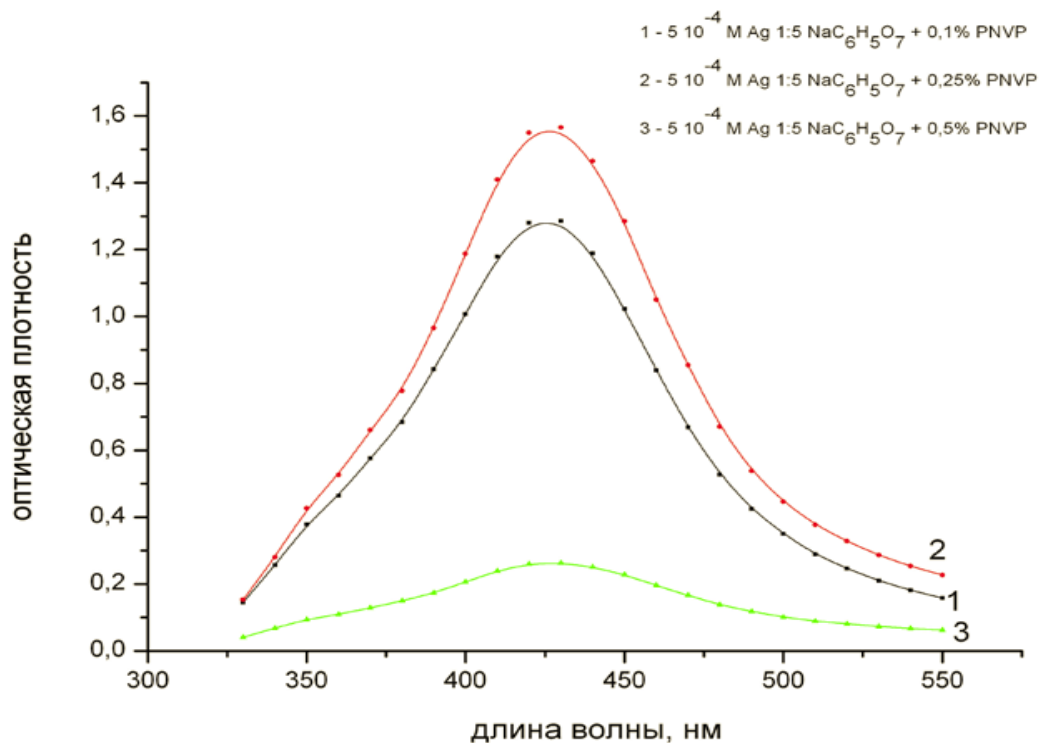


Рисунок 5. Спектр поглощения золя серебра концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Цитратный метод, соотношение $\text{Ag}^{3+} : \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} = 1:5$ с добавлением стабилизатора PNVP концентрацией: 1 – 0,1%; 2 – 0,25%; 3 – 0,5 %

Из рис. 5 видно, что с ростом концентрации стабилизатора происходит уширение кривой распределения, особенно значительное при концентрации стабилизатора 0,5 %, что означает широкое распределение наночастиц по размеру. Неоднородные по размеру наночастицы мало перспективны для использования для модификации ТМ.

На рис. 6 представлено распределение по размерам частиц серебра в золе, полученных боргидридным методом.

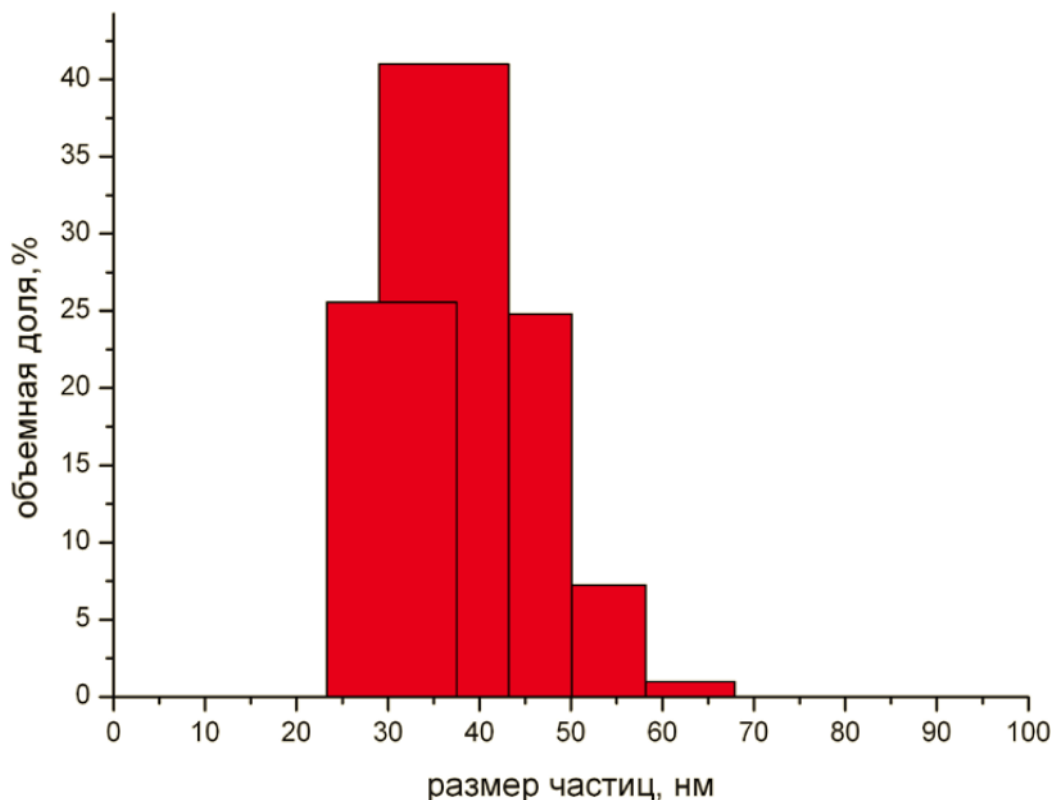


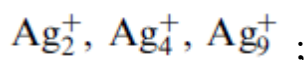
Рисунок 6. Распределение по размерам частиц серебра в золе, определенное по методу динамического светорассеяния. Боргидридный метод, концентрация серебра в золе $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Анализ выполнен через 3 недели после приготовления раствора.

Сопоставление данных на рис.6 с аналогичными данными по размерам частиц серебра в золе, определенное сразу после приготовления золя, показывает, что размер частиц меняется незначительно что говорит о стабильности системы. Значительный интерес представляет анализ представлений о механизмах процессов образования наночастиц серебра [19,20].

На рис. 7 представлены схемы механизмов роста наночастиц серебра, которые были стабилизированы цитрат-анионом [20].

Процессы возникновения и роста наночастиц металла по цитратному методу включают несколько стадий:

- на начальной стадии происходит возникновение кластеров



- в момент образования кластеры Ag_x взаимодействуют с цитратом с образованием более крупных частиц $Ag_{x(cit)} + Ag_{x(cit)} \longrightarrow Ag_{2x(cit)}$ и т.д. ;
- по достижению критического размера рост кластеров по механизму конденсации прекращается, и при небольших концентрациях цитрата возможна агрегация кластеров с формированием крупных НЧ.

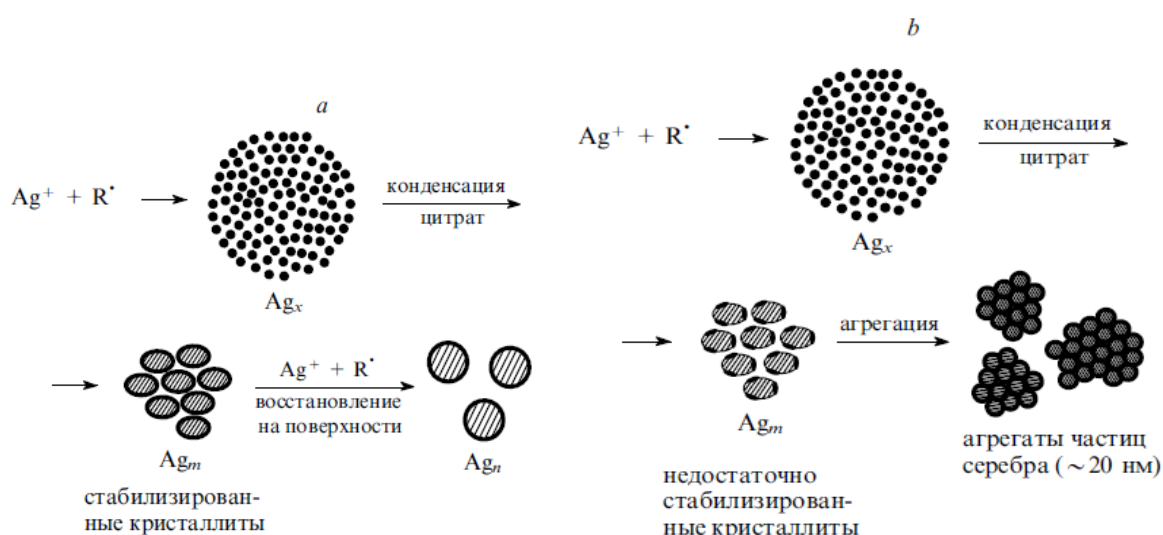


Рисунок 7. Схема механизмов увеличения наночастиц серебра, подвергшихся стабилизации цитрат-анионом.

Ag_x - серебряные кластеры (< 1 нм), Ag_m - первичные частицы, которые были стабилизированы цитратом ($\square 1$ нм), Ag_n – итоговые частицы, R^* - восстанавливающиеся радикалы. Содержание цитрата - $5 \cdot 10^{-5}$ или $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль*л⁻¹ (a), $5 \cdot 10^{-4}$ моль*л⁻¹ (b).

На рис. 8 представлена примерная схема механизма формирования наночастиц серебра в обратных микроэмульсиях [20].

Указано на 4 стадии формирования НЧ:

- слияние водных ядер сталкивающихся мицелл;
- химическое взаимодействие компонентов солюбилизированных растворов;
- нуклеация;
- внутримицеллярный рост образовавшейся наночастицы по модели Мариана Смолуховского.

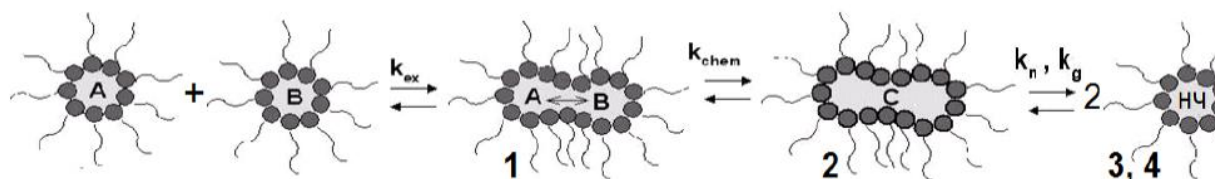


Рисунок 8. Схема механизма формирования наночастиц серебра в обратных микроэмульсиях

Вместе с тем, можно отметить, что уровень понимания механизмов формирования НЧ серебра в жидкофазных методах синтеза наночастиц серебра пока еще не позволяет сделать обоснованные суждения относительно предпочтительных способах модификации ТМ наночастицами серебра.

В связи с этим, перспективным представляется развитие экспериментальных подходов.

1.2.2. Жидкофазные методы модификации текстильных материалов наночастицами серебра

В табл. 4 приведены данные по жидкофазным методам модификации ТМ наночастицами серебра.

Таблица 4. Жидкофазные методы модификации ТМ наночастиц серебра

Наименование метода	Состав методов	Характеристики модифицированных ТМ
Восстановление металла из водного раствора нитрата серебра (водный раствор таннина) [15]	Восстановление серебра из раствора нитрата серебра восстановителем- раствор таннина, и закреплении дубильного вещества на ТМ путем пропитки в водном растворе антимонилартрата калия	Достоинства- устойчивость к мокрым обработкам.
Химическое восстановление серебра из водного раствора нитрата серебра (пат. США №6979491, Кл. 428-361 от 27.12.2005)	Восстановители: глюкоза, аскорбиновая кислота (витамин С), гидразин или гидразингидрат. После осаждения частиц серебра на пряже проводили дегидратацию и сушку при 120-160°C в течение 40-60 мин.	Достоинства- антибактериальный эффект относительно бактерий, грибов. Недостаток- невысокая прочность удержания наноразмерных частиц на ТМ.
Ультразвуковая инициация химической реакции [30]	Одностадийный процесс: раствор нитрата серебра в смеси воды и этиленгликоля при добавлении гидроксида аммония; обработка ТМ ультразвуком	Достоинства- повышенная прочность связи НЧ с волокнами. Недостаток- ярко выраженная серая окраска ТМ.
Послойное нанесение наночастиц серебра на волокна [31]	Последовательное погружение волокон нейлона или шёлка в растворы полидиаллилдиметиламмония хлорида с наночастицами серебра и полиметакриловой кислотой.	Достоинства- возможность регулирования характеристик наночастиц. Недостаток- не достаточно отработана технология.
Ткани с широким спектром антибактериального действия (Chinese Patent №921092881)	Пропитка материала аммиачным раствором нитрата серебра с последующим восстановлением его глюкозой и термообработкой пропитанной ткани при глажении утюгом или вращающимся барабаном	Недостаток- использование токсичного аммиака.

Анализ представленных в табл. 4 методов показывает, что по составу используемых химических композиций указанные методы близки к рассмотренным ранее жидкофазным методам изготовления наночастиц серебра как таковых (вне текстильного материала). Основная проблема модификации ТМ

наночастицами серебра состоит в решении задачи удержания и закрепления наночастиц на поверхности волокон, а также обеспечение малых размеров наночастиц и предотвращение их агломерации. В плане решения задач настоящей работы по разработке технологии изготовления ТМ с наночастицами серебра упор должен быть сделан на экспериментальных методах отработки технологии с учетом задачи удержания и закрепления наночастиц на поверхности волокон.

Задача удержания и закрепления наночастиц на поверхности волокон имеет физико-химический аспект, состоящий в управлении механизмами связывания пограничных фаз – НЧ и волокна. Указанное взаимодействие определяется наличием и характером активных групп на поверхности указанных фаз. Рассмотрим модельные представления о механизмах закрепления НЧ на поверхности волокон, в которых представлены адгезионные и химические варианты закрепления, рис.9 [32].

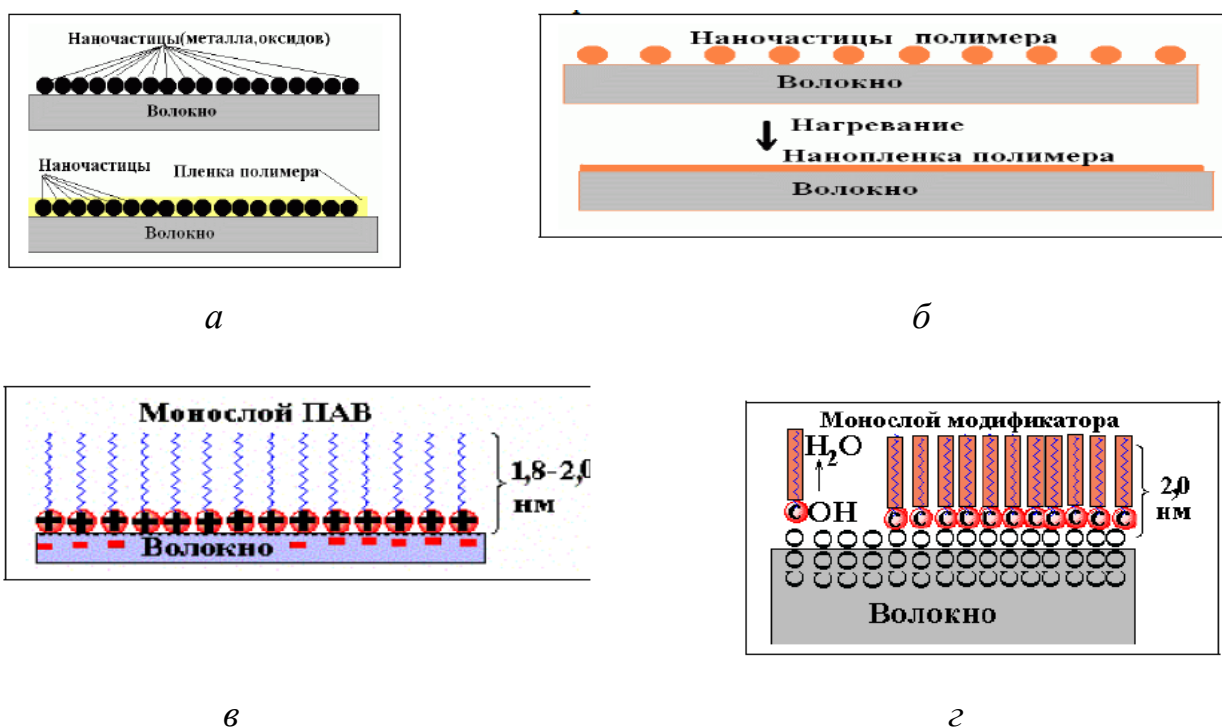


Рисунок 9. Варианты закрепления наноструктур на поверхности волокна:
 а- формирование адгезионного слоя частиц; б- формирование модифицирующей пленки полимера; в - образование молекулярного адсорбционного слоя ПАВ;
 г- образование молекулярного слоя модификатора с химическим закреплением.

В растворах поверхностно-активных веществ в зависимости от концентрации образуются различные по морфологии и размерам нанодисперсные структуры-мицеллы. Схема их формирования изображена на рисунке 10.

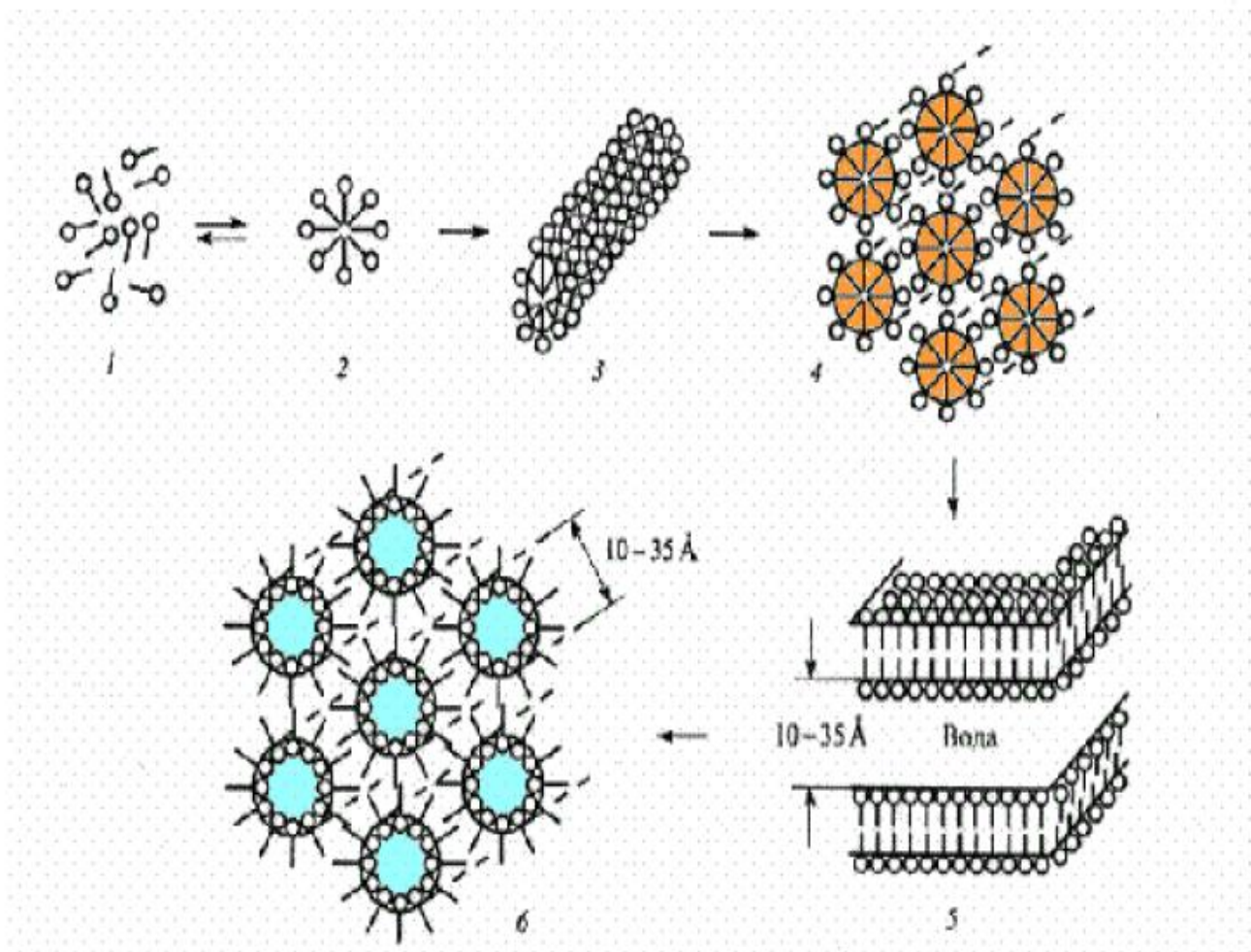


Рисунок 10. Схема формирования наноразмерных самоорганизованных структур в растворах ПАВ.

Обозначения:

- 1 - молекулы (ионы) ПАВ,
- 2 - сферические мицеллы,
- 3- цилиндрические мицеллы,
- 4 - гексагонально организованные агрегаты цилиндрических мицелл,
- 5- ламеллярные мицеллы,
- 6 - мицеллы в неводной среде

С точки зрения физической химии взаимодействия между частицами коллоидной системы можно описать в параметрах силы связи и энергии сцепления.

Сила f_c и энергия E_c взаимодействия в контактах между частицами зависят от вида (природы) контактов (рис. 11):

- непосредственных (атомных), возникающих в высокодисперсных системах ($f_c \sim 10^{-8} - 10^{-7}$ Н, энергия сцепления $E_c \sim 10^{-17} - 10^{-16}$ Дж);
- коагуляционных, возникающих в пастах (суспензиях) или эмульсиях через тонкую прослойку жидкости ($f_c \sim 10^{-10} - 10^{-8}$ Н, $E_c \sim 10^{-19} - 10^{-18}$ Дж);
- прочных, так называемых фазовых контактов, характерных для конденсационных структур дисперсных материалов ($f_c 10^{-7} - 10^{-6}$ Н, $E_c 10^{-17} - 10^{-16}$ Дж) [33].

Основные виды контактов между частицами в дисперсных системах представлены схематически на рис. 11.

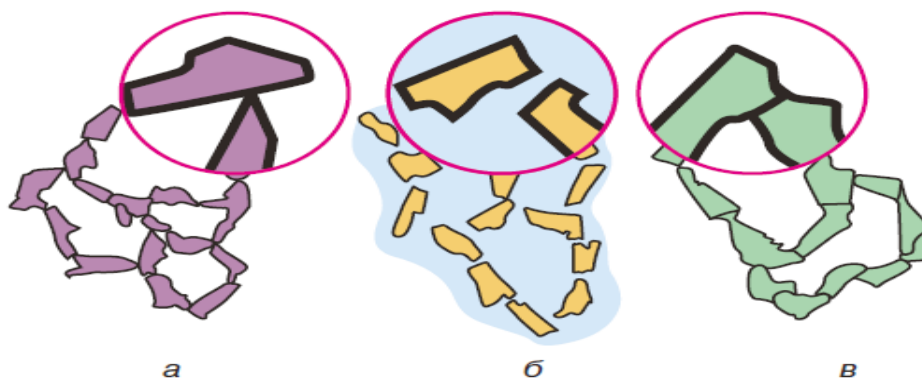


Рисунок 11. Основные виды контактов между частицами в дисперсных системах (по П. А. Ребиндеру): а – атомный; б- коагуляционный; в- фазовый.

Можно предположить, что в системах МТМ- НС имеют место коагуляционные взаимодействия, и задачей технологии создания МТМ- НС является организация оптимальных параметров такого взаимодействия, обеспечивающих

эксплуатационную устойчивость наночастиц на протяжении всего периода эксплуатации.

С точки зрения методологии и технологии изготовления нановолокнистых материалов с надежно закрепленными наночастицами должна быть поставлена задача разработки определения характеристик состояния поверхности волокон и методов подготовки поверхности с целью организации химических взаимодействий на границе волокно-наночастица.

Таким образом, составлена классификация методов модификации текстильных материалов с видением подгруппы жидкофазных методов модификации текстильных материалов наночастиц серебра.

Разработана схема процесса жидкофазной переработки текстильного материала с целью модификации материала наночастицами с указанием на системные задачи:

- формирования частиц серебра наноразмеров определенного размера;
- удержания и закрепления наночастиц на поверхности волокон.

Показано, что на сегодняшний день уровень понимания механизмов формирования НЧ серебра в жидкофазных методах синтеза наночастиц серебра пока еще не позволяет сделать обоснованные суждения относительно предпочтительных способах модификации ТМ наночастицами серебра.

1.3. Анализ методов и технологий изготовления текстильных материалов, модифицированных наночастицами висмута, с функциями защиты от СВЧ излучения

Задачи защиты от СВЧ излучения многофункциональны:

- защита человека от вредного воздействия СВЧ-излучения на организм;
- решения проблем электромагнитной совместимости радиоэлектронных устройств;

- защиты компьютерных систем, обрабатывающих информацию от незаконного доступа;
- снижение радиолокационной заметности объектов военного и гражданского назначения.

1.3.1. Защитные экраны и радиопоглощающие материалы

Влияние СВЧ излучения на организм человека. Наибольшую опасность для человека представляет СВЧ излучение в диапазоне высокой и сверхвысокой частот. Основная количественная характеристика электромагнитных полей СВЧ диапазона – плотность потока энергии которая проходит через единицу площади, находящейся перпендикулярно направлению распространения излучения в единицу времени [34].

Гигиеническая оценка СВЧ излучения состоит в сравнении ППЭ на рабочих позициях или в местах потенциального нахождения персонала с предельно допустимой плотностью ($ППЭ_{нд}$). Определяют плотность потока энергии в контрольной точке ($ППЭ_{кт}$), исходя из следующего соотношения:

$$ППЭ_{кт} = \frac{P_{cp} \cdot N}{\eta \cdot Sg}, \text{ мкВт/см}^2$$

где: P_{cp} – среднее значение мощности, мкВт (Вт);

N – величина ослабления аттенюатора источника СВЧ излучения (при выведенном аттенюаторе $N=1$);

η – коэффициент полезного действия (КПД) термисторной головки измерительного моста (0,95);

Sg – эффективная площадь антенны измерителя мощности СВЧ излучения

(51см²).

Предельно допустимое значение плотности потока энергии (ППЭПД) вычисляют из соотношения:

$$ППЭ_{ПД} = K \cdot \frac{ЭН_{ППЭнд}}{T}, \text{ мкВт/см}^2, (\text{Вт/м}^2)$$

Воздействие СВЧ излучения с уровнями, которые превышают допустимые, приводит к изменениям функционального состояния сердечно-сосудистой и центральной нервной системы, а также нарушению обменных процессов.

Защитные меры от воздействия СВЧ излучения сводятся, как правило, к применению защитного экранирования, удалённого управления устройствами, излучающими электромагнитные волны, а также использованию средств индивидуальной защиты (СИЗ). Защитные экраны имеют две разновидности:

- отражающие излучение;
- поглощающие излучение.

К первому типу можно отнести сплошные металлические экраны, устройства из металлической сетки, а также из металлизированной ткани. В то же время ко второму типу относятся экраны, сконструированные из радиопоглощающих материалов. К средствам индивидуальной защиты относят спецодежду, выполненную из металлизированной ткани: защитные халаты, фартуки и накидки с капюшоном.

Кроме того, в разряд СИЗ входят перчатки, щитки, а также защитные очки, у которых стёкла покрыты большим слоем полупроводниковой окиси олова, или сетчатые очки в форме масок, сконструированные из медной или латунной сетки.

Радиозащитные материалы. Защитный эффект при воздействии зависит от вида материала [35].

На рис. 12 приведены зависимости экранного ослабления различных металлических листов от частоты.

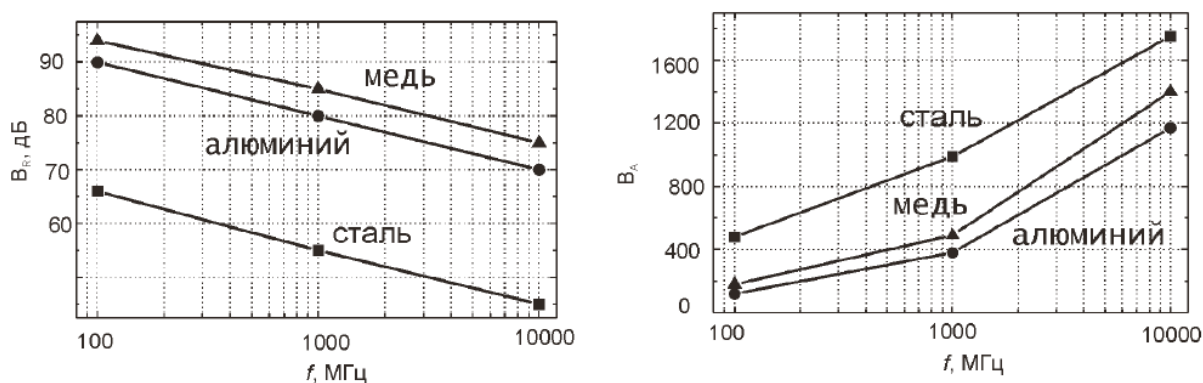


Рисунок 12. Частотные зависимости энергетических коэффициентов отражения и поглощения сигналов для различных металлов (толщина листа 0,05мм).

На рис. 13 приведены экспериментальные зависимости дифракционного затухания от параметра ν , определяемого через расстояния от экрана до источника и облучаемого объекта, длину волны и расстояние между краем экрана и оптической осью «источник – кромка облучаемого объекта»:

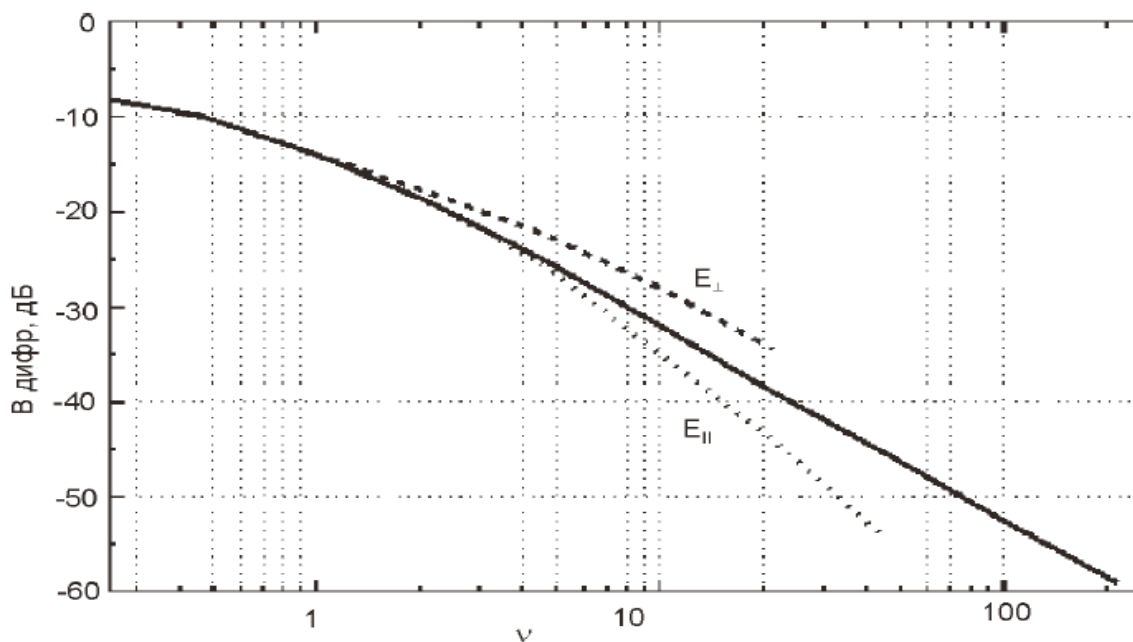


Рисунок 13. Зависимость дифракционного затухания от параметра ν .

Из рис. 13 видно, что, эффективной защиты перспективны не сплошные материалы, а более совершенные формы и структуры (сетки, пленки, тонкие или перфорированные листы), что обеспечивает достижение эффекта при экономии материала и стоимости.

В этом плане представляют интерес текстильные материалы с наночастицами, в которых может быть обеспечен интегральный эффект от использования волокнистой основы, как рациональной пространственной структуры, и распределенных по поверхности волокон наночастиц как предельно малых по размерам материальных элементов с максимально развитой поверхностью.

В работе [36] представлены наноструктурированные тонкопленочные радиопоглощающие материалы для СВЧ диапазона от 1 до 300 ГГц.

В предлагаемой технологии используется материал на основе ферромагнитных наночастиц на пленках аморфного гидрогенизированного углерода, нанесенного на гибкую подложку из арамидной ткани.

На рис. 14 приведены частотные зависимости модуля коэффициента отражения многослойного радиопоглощающего покрытия в СВЧ-диапазоне от 1 до 78 ГГц,



Рисунок 14. Графики частотной зависимости модуля коэффициента отражения образца радиопоглощающего покрытия при двух взаимно перпендикулярных поляризациях падающей электромагнитной волны в диапазоне частот 1,0–37,5 ГГц.

1.3.2. Перспективы использования наночастиц висмута в текстильных материалах для защиты от СВЧ излучения

С позиции электродинамики эффективное поглощение СВЧ излучения может быть обеспечено материалами с высокими значениями мнимых частей диэлектрической и /или магнитной проницаемости.

В этом смысле наиболее эффективным поглощением обладают идеальные проводники – металлы, в частности, висмут. В настоящее время нет сравнительных данных по эффективности использования наночастиц тех или иных металлов применительно к задаче защиты от СВЧ излучений. Из этого следует, что обосновать использование наночастиц висмута для модификации ТМ с перспективой защиты от СВЧ излучения можно только по косвенным данным. К числу таких данных относится уровень проработки методов изготовления наночастиц висмута, и некоторые другие аспекты, изложенные ниже.

Методы изготовления наночастиц висмута и текстильных материалов. Наиболее отработаны как в аппаратурном, так в методическом плане методы изготовления наночастиц висмута с помощью восстановления солей и оксидных соединений висмута, находящихся в межсферических пустотах опаловой матрицы, сверхкритическим изопропанолом [37].

Аппаратурные решения представлены двумя вариантами, один из которых показан на рис.15.

По этому методу использовали метод запаянных ампул, в соответствии с которым порошок оксида металла и спирт запаивали в ампулу. В автоклав заливали изопропанол с таким расчетом, чтобы при рабочей температуре давление внутри автоклава было приблизительно на одном уровне с давлением внутри ампул.

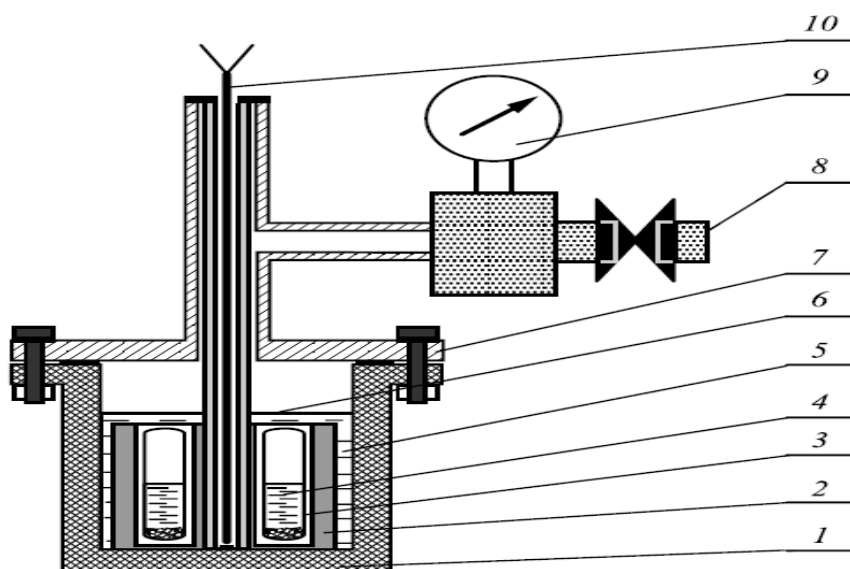
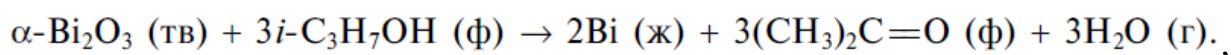


Рисунок 15. Автоклав для работы с запаянными ампулами:

1- автоклав; 2- кассета для ампул; 3- заваренная ампула; 4- оксид металла с изопропанолом; 5- дополнительный изопропанол; 6 - карман для внутренней термопары; 7 - фланцевый затвор; 8 - вентиль; 9 - манометр; 10 - термопара.

Металлический висмут образуется в ампуле с изопропанолом при температуре 250- 270 °С по реакции:



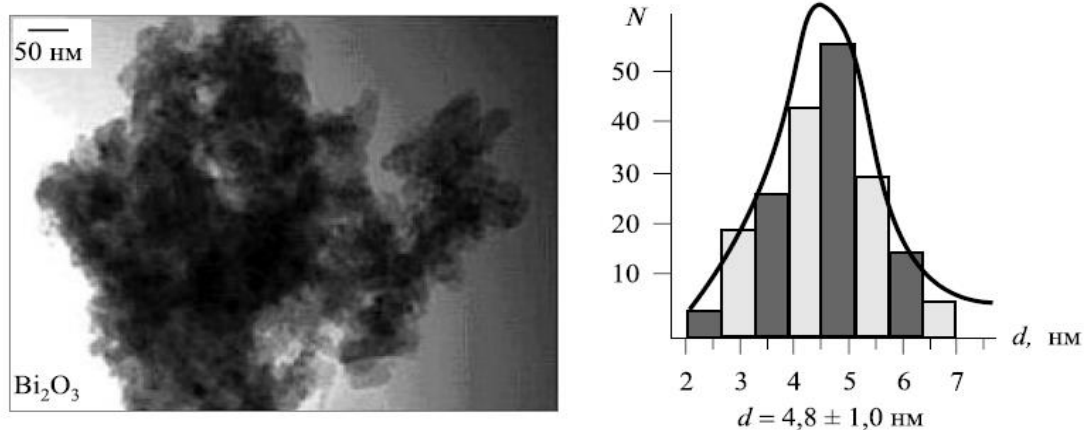
где индекс (ф) означает, что вещество находится в состоянии сверхкритического флюида.

Средние размеры металлосодержащих частиц как до, так и после взаимодействия с сверхкритическим изопропанолом характеризуются малыми наноразмерами и узкой гистограммой распределения частиц по диаметру, табл.5, рис.16.

Таблица 5. Средние размеры металлосодержащих частиц до и после взаимодействия с сверхкритическим изопропанолом.

Прекурсоры	Состав исходных наночастиц	Средние размеры исходных наночастиц (нм)	Средние размеры наночастиц после СКИ
$\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	Bi_2O_3	$7,0 \pm 1,5$	$7,5 \pm 2,0$
$\text{Bi}(\text{OH})_3$	Bi_2O_3	5 ± 1	$6,5 \pm 1,5$
$\text{BiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	BiOCl	5 ± 2	$6,0 \pm 1,5$
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	PbO	13 ± 2	14 ± 3
$\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	HgO	22 ± 3	23 ± 3

Перед обработкой СКИ



После обработки СКИ

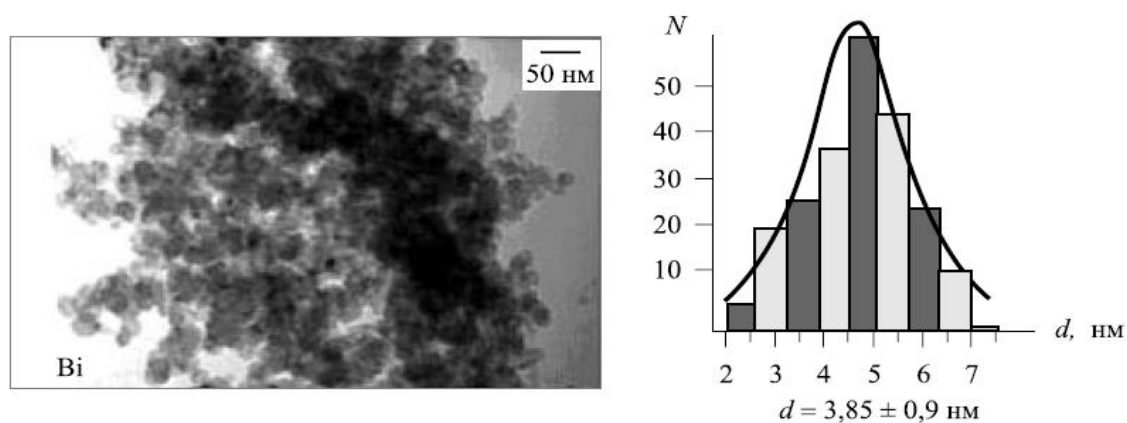


Рисунок 16. Микрофотографии наночастиц (ПЭМ) и гистограммы распределения частиц по диаметру до и после взаимодействия с сверхкритическим изопропанолом.

Можно отметить, что описанный выше метод не может быть использован для модифицирования ТМ в силу высоких температур и сложности аппаратного решения, тем не менее этот метод представляет интерес как комплексное и высокотехнологическое системное решение.

Из других методов изготовления наночастиц висмута можно указать на жидкофазные технологии, включающие концентрирование методами экстракции прекурсоров полупроводников из водных растворов с последующим их восстановлением. В качестве экстрагентов используют s-алкилизотиуроний галогениды [38].

Имеются примеры создания ТМ с наночастицами висмута с радиозащитными качествами.

Стивен Д. Джонсоном (США) разработан технологический процесс изготовления стойкой к радиации защитной одежды с использованием наночастиц висмута [39]. Процесс состоит из ряда последовательных операций, включающих обработку ТМ цитратом висмута с последующим облучением.

Применяется группа реактивов: раствор непрозрачной соли, модификаторов для ее распада, ПАВ (сурфактанта) для смягчения волокна и фиксаторы наноосадка.

Жидкофазные методы модификации ТМ с функцией защиты от СВЧ-излучения применяли и другие разработчики [40].

В сравнении с ранее рассмотренными антибактериальными текстильными материалами с наночастицами серебра (ТМ-НС) текстильные материалы наночастицами висмута (ТМ-НВ) с функциями защиты от СВЧ-излучения можно отметить следующее:

- методология создания ТМ-НС и ТМ-НВ принципиально близки, что дает основание применить основные разработанные положения технологи ТМ-НС к ТМ-НВ;
- методы и технологии ТМ-НС разработана намного более полно, чем ТМ-НВ;

- как было показано ранее, наиболее перспективным представляется использование жидкофазной химической переработки соединений – предшественников серебра, и представляется целесообразным эту же технологию применить для изготовления ТМ-НВ с функциями защиты от СВЧ-излучения.

Таким образом, на основе анализа методов и технологий изготовления текстильных материалов, модифицированных наночастицами висмута, с функциями защиты от СВЧ излучения показано, что перспективным представляется использование жидкофазной химической переработки. К системным задачам ТМ-НВ, как и для ТМ-НС относятся:

- формирование частиц серебра наноразмеров определенного размера;
- удержание и закрепление наночастиц на поверхности волокон.

1.4. Принципы и предпосылки моделирования жидкофазной технологии модифицированных текстильных материалов с наночастицами

Цель моделирования жидкофазной технологии МТМ-НЧ состоит в установлении механизмов фазовых и структурных превращений в системе ТМ-предшественник НЧ на протяжении всех этапов до формирования конечной системы МТМ-НЧ.

Решение указанной задачи позволит создать научно-методическую основу технологии, что в свою очередь обеспечит условия создания МТМ-НЧ со стабильно высокими и устойчивыми характеристиками.

Следует отметить, что в сформулированном выше варианте проблема технологии МТМ-НЧ не ставилась, и поэтому имеет пионерский характер.

В общем подходе жидкофазной технологии МТМ-НЧ представляет собой последовательность высокоинтенсивных процессов:

- массопереноса на этапе совмещения жидкого предшественника с ТМ;

- массопереноса на этапе удаления избытка жидкости;
- физико- химических процессов растекания- смачивания- адгезии на указанных этапах совмещения- удаления избытка жидкости;
- химических взаимодействий на этапе образования (синтеза) наночастиц в результате восстановительных или иного плана реакций;
- удержания и закрепления наночастиц на поверхности волокон с целью обеспечения равномерного распределения наночастиц по ТМ.

На рис. 17 представлена схема золь-гель процессов как один из вариантов технологии МТМ- НЧ [41].



Рисунок 17. Схема золь-гель процессов создания нанокompозитов

На рис. 18 показаны характерные варианты взаимодействия жидкой композиции- предшественника с волокном на этапе совмещения композиции с ТМ.

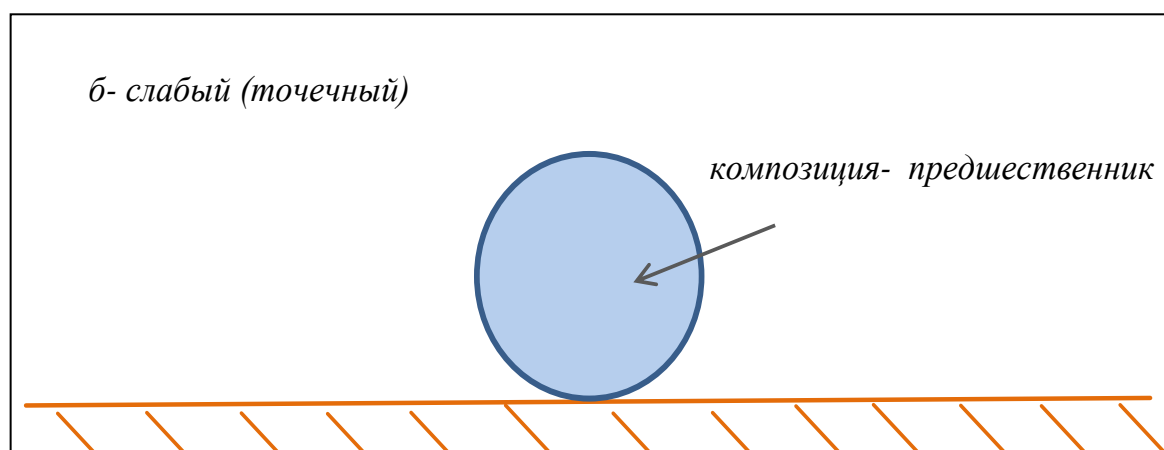
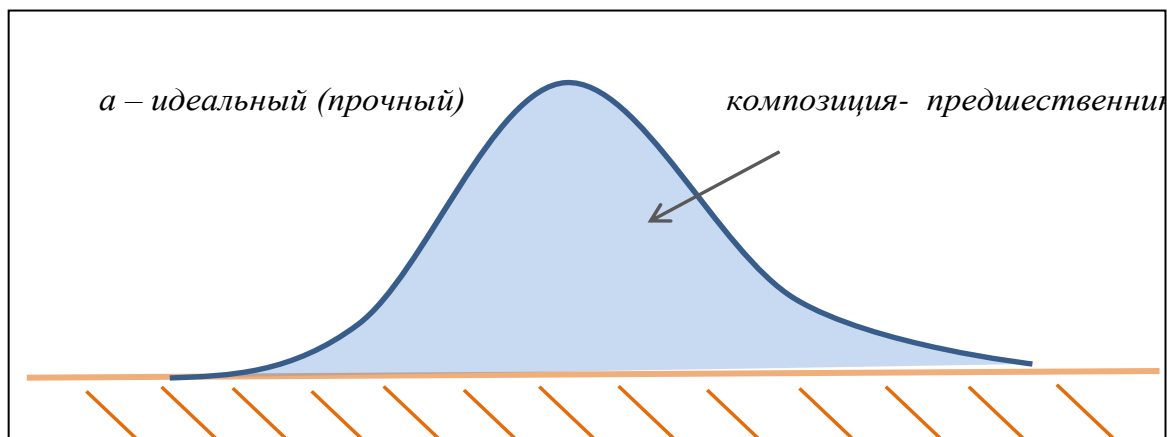


Рисунок 18. Характерные варианты взаимодействия жидкой композиции-предшественника с волокном на этапе совмещения композиции с ТМ:
а- прочный контакт, б- слабый контакт.

В случае плохого смачивания площадь контакта на границе композиции-предшественник- волокно мала, что при дальнейших технологических операциях (удаление избытка жидкости, химическое выделение наночастиц из композиции-предшественника) может привести к удалению наночастиц из ТМ.

Масштабные процессы массопереноса имеют место при удалении избытка жидкости из ТМ. Обычно для этого используется сушка при температуре выше точки кипения растворителя.

На рис. 19 схема процесса выноса жидкой композиции- предшественника при удалении растворителя в случае слабого закрепления дисперсии композиции в

ТМ. Этот процесс называется высаливание, которое приводит к переносу композиции из внутренних областей материала к поверхности, где может формироваться корка из композиции.

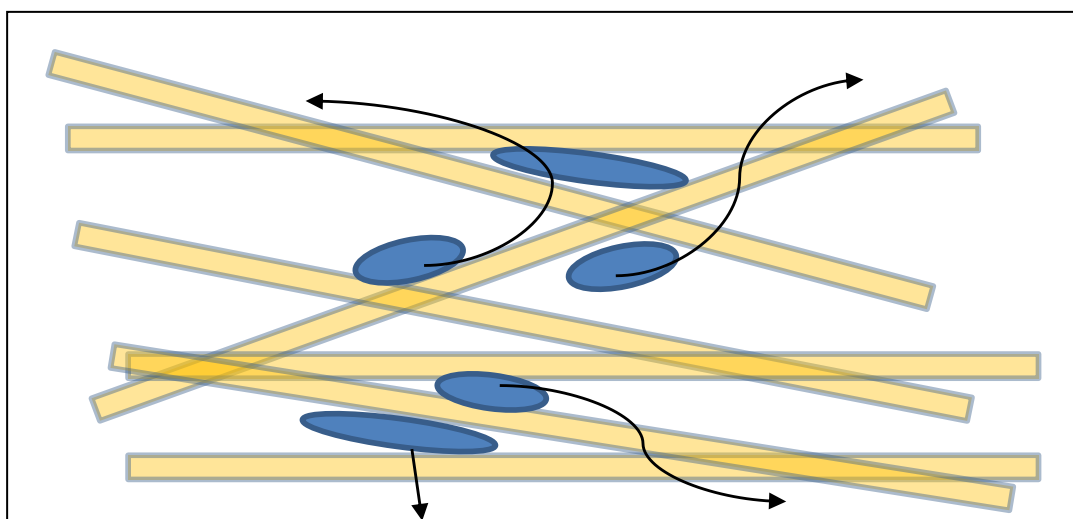


Рисунок 19. Схема выноса жидкой композиции- предшественника при удалении растворителя в случае слабого закрепления дисперсии композиции в ТМ

Задача недопущения высаливания и равномерного закрепления композиции по объему ТМ относится к числу системных в технологии создания МТМ- НЧ.

Таким образом, разработаны принципы и предпосылки моделирования жидкофазной технологии МТМ- НЧ, и показано, что задача недопущения высаливания и равномерного закрепления композиции по объему ТМ относится к числу системных.

1.5. Обоснование целей и задач работы

Целью настоящей работы является разработка нанотехнологических способов отделки текстильных материалов для защиты от воздействия микроорганизмов и СВЧ излучения с применением наночастиц серебра и висмута.

Задачи настоящей работы:

- выполнить анализ методов, технологий изготовления и характеристик текстильных материалов, модифицированных наночастицами;
- разработать принципы и предпосылки моделирования жидкофазной технологии МТМ-НЧ;
- разработать технологические методы модифицирования текстильного материала наночастицами серебра с целью придания биоцидных свойств;
- разработать технологические методы модифицирования текстильного материала наночастицами висмута противорадиационного назначения.

1.6. Выводы по главе 1

1. На основе анализа существующих методов и технологий составлена систематизация методов модификации текстильных материалов наночастицами.
2. Составлена классификация методов модификации текстильных материалов с введением подгруппы жидкофазных методов модификации текстильных материалов наночастиц серебра.
3. Разработана схема процесса жидкофазной переработки текстильного материала с целью модификации материала наночастицами с указанием на системные задачи:
 - формирования наночастиц серебра определенных размеров;
 - удержания и закрепления наночастиц на поверхности волокон.
4. Разработаны принципы и предпосылки моделирования жидкофазной технологии МТМ-НЧ, и показано, что задача недопущения высаливания и равномерного закрепления композиции по объему ТМ относится к числу системных.
5. Сформулированы цели и задачи работы.

Глава 2. Методы, материалы и аппаратура экспериментальных исследований.

В настоящей главе рассмотрены вопросы двух уровней:

- вопросы методического сопровождения экспериментальных исследований с описанием характеристик известных методов, аппаратуры и материалов;
- разработки новых методов, имеющих значение в плане решения задач настоящей работы.

Постановка задачи разработки новых методов непосредственно вытекает из данных главы 1, где обоснованы и сформулированы цели и задачи работы.

2.1. Методы, материалы и аппаратура в технологии биоцидной отделки с применением наночастиц серебра.

2.1.1. Используемые реактивы и виды текстильных материалов.

В табл. 6 представлены реактивы, которые применялись для получения биоцидных материалов. В таблицах 6 и 7 указаны характеристики использованных тканей.

Таблица 6. Характеристика использованных реактивов.

Название реактивов	Структурная формула	Молекулярная масса	ГОСТ
Нитрат серебра	AgNO_3	170	ГОСТ 1277-75
Боргидрид натрия	NaBH_4	38	ТУ 1-92-162-90
Дигидрокверцетин	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_7$	304	ГОСТ Р 52791-2007
Гидроксиметилсульфинат натрия	NaH_3CSO_3	118	ТУ 6-09-3066-78

Диоксид тиомочевины	CH ₄ N ₂ O ₂ S	108	ГОСТ 6344-73
Гидрозоль серебра	Ag	108	ГОСТ 6836-2002

Таблица 7. Характеристика ткани.

Ткань	Волокно, артикул	Ширина, см	Поверхностная плотность, г/м ²
Ситец	Хлопок, арт. 19	80	101
Велюр	Шерсть, арт. 3511	80	140
Вискоза	Вискоза, арт. 50790	150	125
Диацетат	Диацетат, арт. 3785	45	170
Полипропилен	Полипропилен, арт. 10109	105	400

2.1.2. Методы исследования

Наночастицы металла в водных растворах получали методом восстановления ионов серебра с помощью глюкозы, аскорбиновой кислоты, боргидрида натрия. Реакцию восстановления проводили в различных условиях [42 – 44].

В ходе исследования применялись следующие методы получения наночастиц серебра:

- химические: в растворных системах с помощью боргидрида натрия, (в частности, восстановление азотнокислого серебра боргидридом натрия в

присутствии четвертичных солей дисульфида аммония в широком диапазоне pH), дигидрохверцетина и других соединений);

- биоминерализационные (применение в качестве восстановителей сахаридов: глюкозы, фруктозы).

Полученные модифицированные ТМ с наночастицами серебра изучали методом атомно- силовой микроскопии в полуконтактной моде с применением мультимодового сканирующего зондового микроскопа Solver P-47 (НТ-МДТ, Москва) в нормальных условиях на воздухе при комнатной температуре.

Для осуществления процесса восстановления серебра в водном растворе гелеобразного крахмала Линтнера необходимы реагенты:

- водорастворимый крахмал — индикатор «Химмед»;
- AgNO_3 (х. ч.), полученная растворением металлического серебра в концентрированной азотной кислоте с последующим его осаждением;
- однократно перегнанная вода.

Навеску 6 г крахмала растворяли в 400 мл воды при интенсивном перемешивании в течение 15 минут при температуре 55 — 80 С (температурная область клейстеризации крахмалов) до получения однородной системы. Затем полученный раствор оставляли при комнатной температуре на 15 ч, в течение которых происходило его разделение на две фракции. Использовали верхнюю, наиболее стабильную фракцию крахмала, которая без визуальных признаков седиментационного процесса могла храниться на воздухе в течение двух недель. Отбирали 2 мл раствора и заливали его в квадратную кварцевую кювету размером 1*1 см общим объёмом 4 мл, помещённую в термостатируемую камеру спектрофотометра. По достижении необходимой температуры к этому объёму с целью оптимизации процесса приливали при интенсивном перемешивании в течение 15 с от 0, 009 до 0,18 мл 0,028 моль/л раствора AgNO_3 с тем, чтобы концентрация раствора по соли составляла от $1,24 * 10^{-4}$ до $2,4 * 10^{-3}$ моль/л соответственно.

Концентрация крахмала в водном растворе — 1,5%, концентрация AgNO_3 - $0,13 * 10^{-3}$ — $2,5 * 10^{-3}$ моль/л.

При использовании каждого из перечисленных ранее восстановителей обработка образцов проводилась в соответствии с традиционными, официально принятыми производственными процессами обработки материалов из натуральных волокон, применяемых в отделочном производстве [45]. Использовался периодический способ обработки тканей. Материал пропитывали раствором нитрата серебра, обрабатывали раствором восстановителя при температуре 80 °С и высушивали.

Несмотря на необычность и новизну данного вида отделки, сам технологический процесс обработки не является сложным и заключается, как правило, в правильном введении необходимого препарата в последнюю промывную ванну или в плюсовку с отделочным раствором. Проводился процесс отделки наносеребром по периодическому и непрерывному способу.

Для приготовления раствора в технологическую воду при перемешивании добавляли смачиватель, затем – остальные ТВВ (такие, как продукты для улучшения пошивочных свойств, грифа, фторорганические вещества, огнезащитные средства и др.). Последним при помешивании добавляется наносеребро. Раствор желательно использовать в течение смены. Наночастицы серебра при переработке нечувствительны к солям жесткости и температуре. Сам продукт не зависит от значения рН и может использоваться в широком интервале рН от сильной кислоты до нейтральной среды.

При непрерывном способе продукт можно наносить при любых условиях отжима. Количество продукта в ванне из-за его субстантивности не должно быть очень большим.

Осуществляется сушка при температуре до 180°С. Продукт не требует термофиксации.

2.1.3. Определение биоцидных свойств

ГОСТ 9.802-84 устанавливает метод исследовательских испытаний для лабораторий на грибостойкость тканей и изделий (штучные изделия, пряжа,

нитки, шпагат, шнуры, верёвочные изделия, текстильно-галантерейные изделия) бытового, технического и специального назначения из натуральных, искусственных, синтетических волокон и их смесей с обработкой и без обработки антибактериальными агентами [46].

Для проведения испытаний отбирают точечные пробы: для тканей — по ГОСТ 20566 — 75 и ГОСТ 21768 — 76 с дополнением: точечной пробой служит отрезок ткани во всю ширину и длиной (150 ± 10) мм [47, 48].

Аппаратура, материалы и реактивы по ГОСТ 9.048-89 с дополнением [49]:

- камера, обеспечивающая поддержание температуры (29 ± 2) °С и относительную влажность воздуха не менее 90%;
- эксикатор стеклянный с фарфоровой вставкой;
- рамка из органического стекла толщиной $(2,5 \pm 0,5)$ мм, внешний размер: длина и ширина (50 ± 1) мм, внутренний размер: длина и ширина (40 ± 1) мм;
- секундомер;
- линейка металлическая с ценой деления 1 мм.

При подготовке к испытанию готовят элементарные пробы, размер каждой из которых должен быть:

для тканей, лент и тесьмы шириной 50 мм и более — длиной и шириной (50 ± 3) мм.

При проведении испытания элементарные пробы размещают на вставках для эксикатора. Расстояние между пробами и от края — не менее 20 мм. Суспензия спор грибов готовится в дистиллированной воде. Поверхность проб заражают суспензией в стерильном боксе равномерным нанесением её пульверизатором. Суспензия наносится в количестве 1,0 — 1,5 куб. см на элементарную пробу. Для оседания капель суспензии пробы выдерживают в боксе не менее 15 мин. Вставки для эксикатора с пробами помещаются в камеру или эксикатор, на дне которого находится вода. Эксикатор помещают в термостат. Элементарные пробы без обработки биоцидами испытывают в отдельной камере. Одновременно для контроля жизнеспособности спор грибов в термостат

помещают чашки Петри со средой Чапека-Докса, заражённой суспензией спор грибов.

После окончания испытания пробы вынимают из камеры/эксикатора и осматривают при освещении дневным светом со стороны севера, либо световым источником мощностью не менее 600 лк. При отсутствии роста грибов, видимых невооружённым глазом, продолжается осмотр при увеличении 56 — 60х в рассеянном свете при освещении 2000 — 3000 лк.

За результаты испытания принимают высший балл, который устанавливается как минимум для трёх элементарных проб.

Образцы тканей, прошедшие выдержку на фунгицидность, оценивают по специальной шкале с точки зрения интенсивности развития плесневых грибов. Ткани считают грибостойкими (фугицидными) при оценке от 0 до 3 баллов, где:

0 баллов присваивается текстильному материалу в случае, если плесневые грибы не наблюдаются при номинальном, приблизительно 50-кратном увеличении;

1 балл — плесневых грибов не видно или едва видно невооружённым глазом, но ясно видно под микроскопом;

2 балла — плесневые грибы отчётливо видны невооружённым глазом, но покрывают менее 25% испытываемой поверхности;

3 балла — плесневые грибы отчётливо видны невооружённым глазом и при этом покрывают более 25% испытываемой поверхности.

Если оценка выше 3-х баллов, то ткань не считается грибостойкой.

2.1.4. Метод атомно-силовой микроскопии

За основу работы атомно-силового микроскопа (АСМ) положено силовое взаимодействие между поверхностью и зондом. Для регистрации этой силы используются специальные зондовые датчики, состоящие из упругой консоли, имеющей острый зонд на окончании (рис. 20). В результате регистрации

величины изгиба можно осуществлять контроль силы взаимодействия зонда с поверхностью текстильного материала [50].

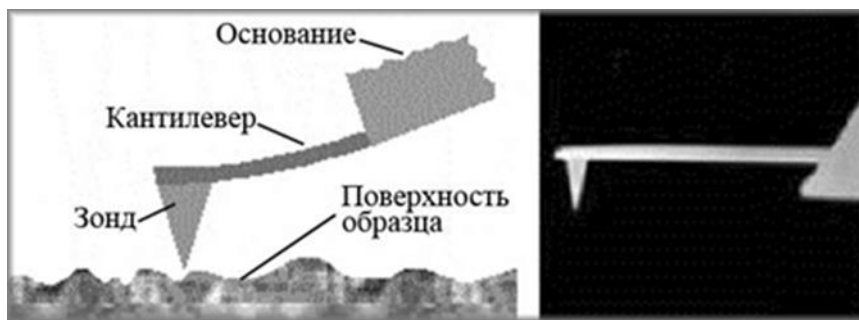


Рисунок 20. Схематическое изображение и микрофотография кантилевера с зондом.

Силовое взаимодействие окончания зонда с рассматриваемым наноразмерным объектом вызывает изгиб кантилевера, который, как правило, определяется в результате работы оптической системы, созданной по схеме оптического рычага. В данной схеме изгиб кантилевера способствует перемещению пятна отражаемого лазерного луча на фотодиоде, состоящем из четырёх секций. Это перемещение позволяет изменить соотношение фототоков от нескольких секций, которое можно вычислить, используя электронные схемы.

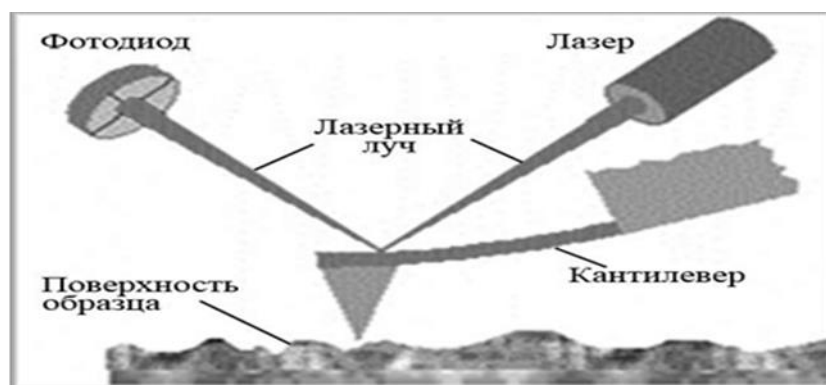


Рисунок 21. Схема системы выявления изгиба кантилевера микроскопа оптической системой.

Наиболее доступным режимом работы АСМ является измерение наноразмерного рельефа изучаемой поверхности. При этом образец ткани перемещается под зондом согласно указанной траектории, а оптическая система

детектирования позволяет измерить изгиб кантилевера, а также непосредственно силу взаимодействия между концом зонда и наноразмерным участком поверхности. Пространственное разрешение атомно-силового микроскопа зависит от размеров кантилевера микроскопа и кривизны формы его острия. АСМ функционирует вне сверхвысокого вакуума и вполне может работать в стандартной воздушной или жидкой среде, что позволяет проводить анализ биологических объектов.

АСМ позволяет не только изучать расположение и форму атомов на поверхности образца, но и модифицировать саму структуру поверхности. Для этого используется физическое взаимодействие зонда с поверхностью. Зонд позволяет запустить электрохимическое окисление поверхности или, применяя взаимодействие между поверхностными атомами и зондом, механически перемещать их из одной точки в другую. Таким образом осуществляется литографический процесс на наноразмерном уровне.

В экспериментальных исследованиях использовали атомно-силовой микроскоп в полуконтактной моде, модель Solver P-47 (Компания-разработчик: ЗАО «Нанотехнология МДТ», г. Москва), рис. 3 [51].

2.2. Методы, материалы и аппаратура в технологии модифицирования текстильных материалов наночастицами висмута с целью защиты от СВЧ излучения

2.2.1. Используемые реактивы, вспомогательные материалы и ткани

В работе использовались реактивы, представленные в таблице 11, а также вспомогательные материалы и ткани.

Таблица 11. Характеристика реактивов.

Название реактивов	Структурная формула	Молекулярная масса	ГОСТ
Нитрат висмута	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	395	ГОСТ 4110-75
Азотная кислота, 6 моль/л	HNO_3	63	ГОСТ 4461-77
Гидроксид натрия, 5 моль/л	NaOH	40	ГОСТ 4328-77
Хлорная кислота	HClO_4	100	ГОСТ 6552-80
Каприловая кислота	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$	144	ТУ 6-09-529-75
Этиленгликоль	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62	ГОСТ 19710-83
Аммиак водный технический, 25%	NH_3	17	ГОСТ 9-92
Стеариновая кислота	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	284	ГОСТ 6484-96
Боргидрид натрия	NaBH_4	38	ТУ 1-92-162-90
Гидроксостаннит натрия	$\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$	233	ГОСТ 860-75
Нитрат серебра	AgNO_3	170	ГОСТ 1277-75
Этилендиаминтетраацетат натрия	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2$ * $2\text{H}_2\text{O}$	336	ГОСТ 10652-73

Таблица 12. Характеристика тканей.

Ткань	Волокно, артикул	Ширина, см	Поверхностная плотность, г/м ²
Ситец	Хлопок, арт. 19	80	101
Фланель	Хлопок, арт. 3038	50	190
Рогожка	Лён, арт. 06243	45	170
Велюр	Шерсть, арт. 3511	80	140
Шотландка	Искусственный шёлк, арт. 42029	150	125
Саржа	Хлопок и полиэфир, арт. 3155	45	170
Капрон	Полиамид, арт. 2163	105	400
Мешочная ткань	Лён, арт. 06243	80	231
Брезент	Хлопок и лён, арт. 55806	50	187
Лавсан	Лавсановая	45	151
Лавсан	Лавсановая	80	176
Лавсан	Лавсановая	150	186
Лавсан	Лавсановая	45	201

2.2.2. Определение содержания висмута на ткани

Для определения количества висмута на ткани использовали качественные реакции на металл [52].

Количественное определение. Одним из наиболее эффективных является весовой метод. Согласно методу соли висмута переводятся в соединения, которые при прокаливании оставляют осадок окиси висмута Bi_2O_3 , который взвешивают; в некоторых солях допускается непосредственно прокалывание до Bi_2O_3 , в других процесс осуществляется после предварительной обработки.

1. Для расчёта содержания окиси висмута в основном нитрате висмута и в карбонате висмута точные навески указанных солей перемещают во взвешенный фарфоровый (не платиновый) тигель и на первом этапе осторожно нагревают на малом огне, затем подвергают прокаливанию. После охлаждения определяют массу.

2. Для расчёта содержания оксида металла в основном салицилате висмута, дерматоле (или основном галлате висмута) или таннате висмута точные навески указанных препаратов во взвешенном фарфоровом тигле медленно нагревают на малом огне до начала тления массы, после чего удаляют горелку.

После того, как тление прекращается, тигель ставят на водяную баню, к остатку добавляют по каплям дымящуюся азотную кислоту до растворения, а затем досуха выпаривают. Тигель вначале нагревают на медленном открытом огне, а затем прокалывают. Остаток взвешивают после его охлаждения.

3. Для определения содержания оксида висмута в айроле, представляющем собой основной йодо-галлат висмута, точную навеску соли металла в специально приготовленном фарфоровом тигле или чашечке обрабатывают концентрированной азотной кислотой. Нужно добиться прекращения выделения

паров йода и оксидов азота.

На следующей стадии добавляют ещё 5 мл концентрированной азотной кислоты, проводят выпаривание на водяной бане досуха, покрывают чашку или тигель часовым стеклом, а затем нагревают вначале медленно на малом огне до тех пор, пока не произойдёт прекращение выделения бурых паров, затем прокаливают и взвешивают.

4. Для того, чтобы определить содержание оксида висмута в ксероформе (основном трибромфеноляте висмута) к 1-трибромфенолу добавляют едкий натр (до образования трибромфенолята натрия) и остаток висмутовой соли прокаливают до оксида висмута.

Формируют точную навеску препарата и нагревают с 5 мл 8%-ного раствора гидроксида натрия и 5 мл воды в течение 10 минут до появления слабого кипения. Полученную смесь разбавляют 15 мл воды, после чего отстаивают.

Полученную жидкость медленно и осторожно декантируют непосредственно на заранее приготовленный беззольный фильтр.

Далее осадок таким же образом обрабатывают повторно, жидкость декантируют на тот же фильтр и количественно переносят осадок, который промывают до тех пор, пока промывная жидкость не будет больше реагировать с щелочной реакцией на лакмус.

После этого осадок вместе с фильтром высушивают и осторожно проводят озоление.

Остаточное вещество обрабатывают на водяной бане азотной кислотой, выпаривают до сухого состояния, осторожно проводят нагрев на открытом огне, после чего прокаливают и после охлаждения взвешивают.

2.3. Метод определения степени эффективности защиты текстильного материала от влияния СВЧ излучения

Спектр электромагнитных колебаний меняется в обширных пределах по длине и частоте [53].

Таблица 13. Характеристики электромагнитных волн разной частоты

Диапазон	Длина волны	Диапазон частот	Частота	Классификация волн	
				Название диапазона	Номер
Длинные волны (ДВ)	10-1 км	Высокие частоты (ВЧ)	3 - 300 кГц	Низкие (НЧ)	5
Средние волны (СВ)	1км-100м		0,3 – 3 МГц	Средние (СЧ)	6
Короткие волны (КВ)	100-10м		3 - 30 МГц	Высокие (ВЧ)	7
Ультракороткие волны (УКВ)	10- 1 м	Высокие (УВЧ)	30 - 300 МГц	Очень высокие (ОВЧ)	8
Микроволны: дециметровые (дм); сантиметровые (см); миллиметровые (мм)	1м-10см	Сверхвысокие частоты (СВЧ)	0,3 - 3 ГГц	Ультравысокие (УВЧ) Сверхвысокие (СВЧ) Крайне высокие (КВЧ)	9
	10-1см		3 - 30 ГГц		10
	1см - 1мм		30 - 300 ГГц		

В роли технических средств при изучении гипотезы о нетепловом воздействии СВЧ излучения на физико-механические свойства целлюлозных тканей применялись современные приборы. Сверхвысокочастотное воздействие на

целлюлозные ткани проводилось в специально подготовленной камере со стоячей волной, магнетрон функционировал на частоте 2450 МГц (мощность 700 Вт). Время воздействия измерялось при помощи электронного секундомера, для измерения температуры тканей применялись термометр и набор термопар, массу тканей определяли на специальных электронных весах.

2.3.1. Метод исследования нетеплового модифицирующего СВЧ излучения на текстильный материал

Для проведения опытных исследований нетеплового модифицирующего сверхвысокочастотного излучения на диэлектрики создана модульная конвейерная СВЧ установка, имеющая функцию регулировки уровня мощности и длительности процесса.



Рисунок 22. Схема расположения образца ткани в специальной СВЧ камере со стоячей волной: а – горизонтальное, б – вертикальное (1 – СВЧ камера, 2 – балластная нагрузка, 3 – образец ткани, 4 – диэлектрическая подставка).

Для проведения подробных исследований влияния модифицирующего СВЧ воздействия на диэлектрики, в том числе на текстильные материалы, применялась специальная модульная установка СВЧ воздействия, представленная на рис. 23.

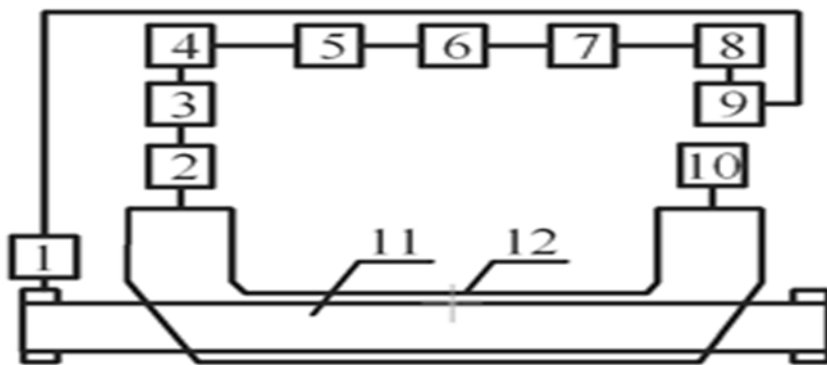


Рисунок 23. Структурная схема модульной универсальной конвейерной установки СВЧ воздействия: 1 – электропривод, 2 – измеритель отраженной мощности; 3 – измеритель падающей мощности; 4 – повороты; 5 – переменный аттенюатор; 6 – ферритовый вентиль; 7 – СВЧ-генератор; 8 – источник питания СВЧ генератора; 9 – блок управления; 10 – измеритель прошедшей мощности; 11 – транспортная лента; 12 – рабочая камера

Для оценки влияния СВЧ воздействия на текстильные материалы, содержащие наночастицы висмута, использовали измерительную установку, схема которой представлена на рисунке 24.

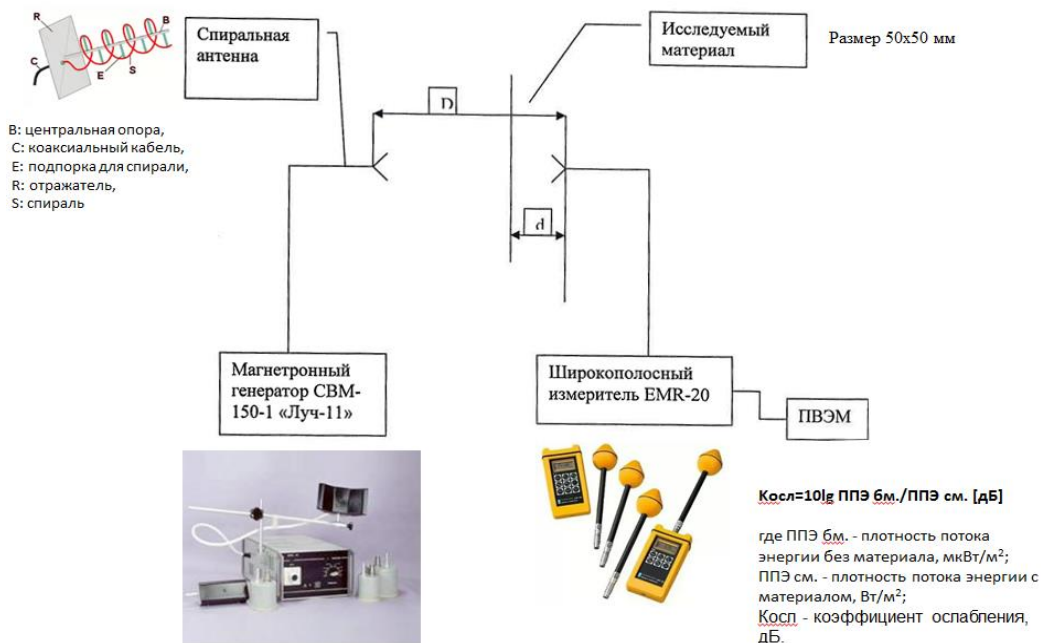


Рисунок 24. Схема измерительной установки для оценки влияния СВЧ воздействия на текстильные материалы, содержащие наночастицы висмута

С целью получения наиболее достоверных результатов для каждого образца проводили как минимум три измерения на каждом из трёх уровней мощности.

Схема лабораторного стенда, используемого при воздействии излучения разной частоты, представлена на рисунках 25 и 26.

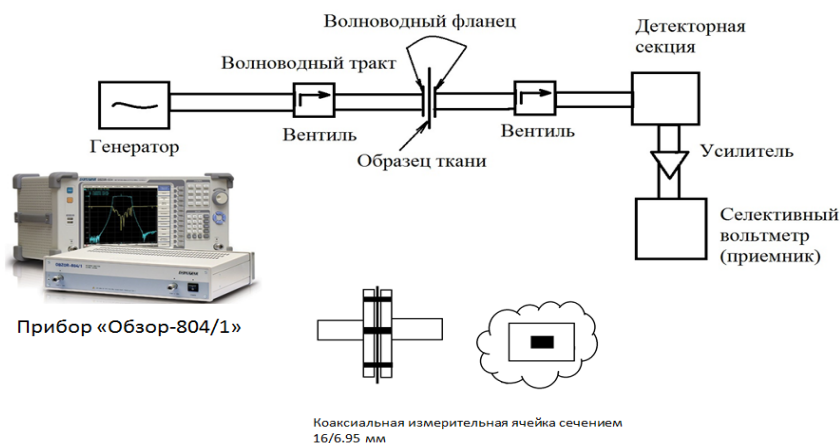


Рисунок 25. Схема измерительной установки (частота до 1ГГц)

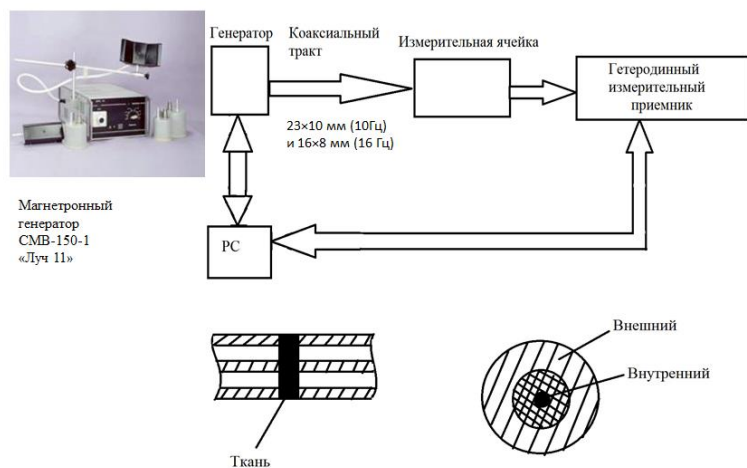


Рисунок 26. Схема измерительной установки (частота выше 1ГГц)

Примечательно, что данный метод используется для измерения коэффициента ослабления различных тканей, которые применяются для защиты

от электромагнитных излучений, в радиочастотной области спектра при значении эффективной частоты волны 2,45 ГГц.

2.3.2. Метод исследования воздействия стирок на физико-механические свойства тканей

Проводилось исследование влияния многократных стирок на физико-механические свойства тканей для защиты от ЭМИ.

Объектами исследований являлись электропроводящие ткани, содержащие наночастицы висмута.

Каждый из представленных образцов тканей обладает электропроводностью, позволяющей проводить экранирование электромагнитного излучения высокочастотного и сверхвысокочастотного диапазонов. Это утверждение подтверждается величинами коэффициентов ослабления в широком диапазоне частот (300 кГц...15 ГГц).

Режим испытания тканей к стиркам выбирали в соответствии с требованиями, предъявляемыми к полотну, в соответствии с ГОСТ 30157.1-95 «Полотна текстильные. Методы определения изменения размеров после мокрых обработок или химической чистки. Режимы обработок» [54].

С учётом типа выбранного режима испытания определяют массу каждой из элементарных проб с учётом погрешности не более 2 г, либо общую массу заранее подготовленных элементарных проб. При этом общее количество элементарных проб должно обеспечивать заданный модуль ёмкости. В случае, если общая масса элементарных проб меньше необходимой, то приходится добавлять балласт, который соответствует по своему сырьевому составу и линейным размерам испытуемым пробам, для того, чтобы обеспечить необходимую массу. Для хлопчатобумажных и смешанных тканей рекомендуемым режимом испытания является машинная стирка. Применяются следующие параметры: модуль ванны находится в соотношении 1:30, температура воды равна 60⁰С, частота вращения барабана 55 мин⁻¹, масса

синтетического моющего средства 3 г/дм³, продолжительность обработки с механическими воздействиями – по программе машины.

2.4. Методика подготовки поверхности текстильных материалов перед нанесением композиции для получения наночастиц

В технологии тонкой модификации текстильных материалов наночастицами исключительное значение имеют методы подготовки поверхности волокон. От того, как подготовлена поверхность волокон ТМ зависит качество связи на границе волокно-НЧ, а также характеристики системы МТМ-НЧ. Технология жидкофазной переработки предопределяет значение физико-химических процессов при изготовлении МТМ-НЧ. Без использования методов управления указанными процессами невозможно изготовить волокнистый материал с требуемыми свойствами.

Сложность задачи подготовки поверхности волокон ТМ перед нанесением композиции- предшественника НЧ состоит в том, что:

- наночастицы имеют предельно малые физические размеры, что означает крайне малую площадь контакта между волокном и наночастицами;
- необходимая поверхностная связь должна быть организована сначала на этапе взаимодействия композиции-предшественника и волокон ТМ, а затем после удаления избытка жидкости на границе волокна-наночастицы;
- волокна ТМ и металлические наночастицы представляют собой разнородные системы, и отличаются друг от друга по признакам- химическому составу, структуре, свойствам поверхностей и др.

Задачи подготовки поверхности волокон ТМ перед нанесением композиции- предшественника НЧ:

- устранение с поверхности волокон инородных элементов, способных затруднить взаимодействие на границе соприкосновения композиции-предшественника и поверхности волокон;
- привитие на поверхность волокон функциональных групп, способствующих установлению прочной связи между волокнами и наночастицами.

К видам и источникам загрязнений ТМ относят [55]:

- природные примеси в волокнах;
- технологические препараты, используемые при предшествующих стадиях текстильного производства (прядение, ткачество);
- случайные инородные вещества.

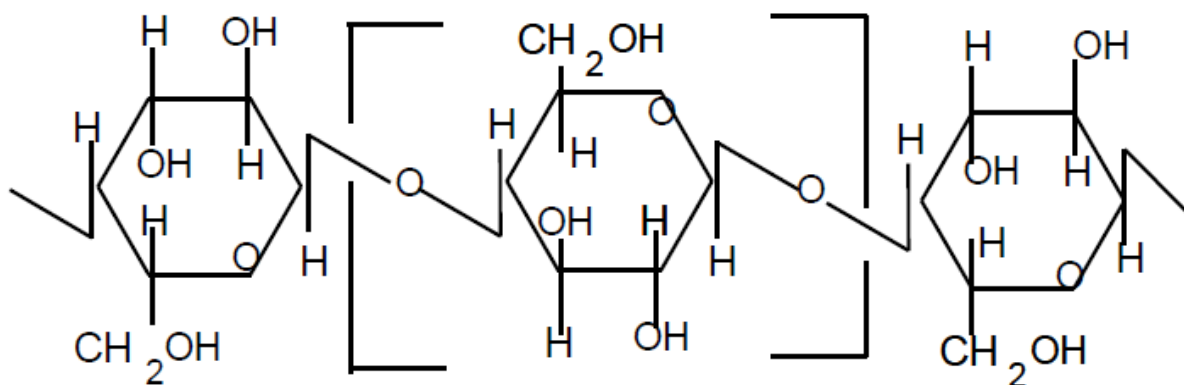
При тонком управлении поверхностными состояниями волокон необходимо учитывать и адсорбционные процессы, при которых волокна удерживают некоторое количество влаги на своей поверхности (табл. 14). Адсорбированная вода способна изменить поверхностное состояние и химическую активность волокон при взаимодействии с композицией-предшественником.

Таблица 14. Гигроскопичность волокон [56].

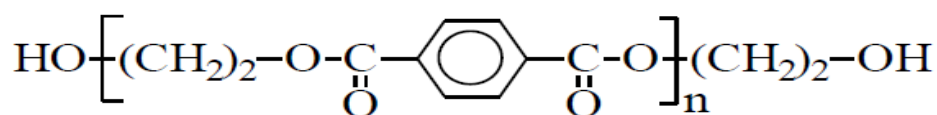
Волокно	Гигроскопичность в % при отн. влажности воздуха	
	65%	95%
Хлопок	6	20
Вискоза	13	30
Полиамидное	4	6
Полиэфирное	0,5	0,8

О наличии на поверхности волокон искусственного и природного происхождения активных групп можно судить, исходя из структурного состава полимерной основы этих волокон.

На рис. 27 показаны элементарные звенья целлюлозных (а) и полиэфирных (б) волокон, в которых значительная роль принадлежит гидроксильным группам [57].



a



б

Рисунок 27. Элементарные звенья целлюлозных (а) и полиэфирных (б) волокон

В поверхностных взаимодействиях значительная роль принадлежит электростатическим и электрокинетическим явлениям. Предполагают, что эти явления могут быть связаны с присутствием функциональных групп, обладающих высоким дипольным моментом.

В настоящее время отрицательный заряд на поверхности растительных волокон и производных целлюлозы не вызывает сомнений, однако причина отрицательного поверхностного заряда остается дискуссионной.

В природной целлюлозе отрицательный поверхностный заряд могут создавать ионогенные гидроксильные, карбоксильные группы и другие функциональные группы [58].

Механизм электрокинетических явлений имеет в своем основании представление о разделении зарядов на границе раздела фаз в виде двойного электрического слоя (ДЭС). Образование ДЭС имеет место в результате установления адсорбционного равновесия в системе, что сопровождается формированием на поверхности слоя потенциалопределяющих ионов и электростатически связанных с ними противоионов.

Структура ДЭС может иметь многослойный характер, как в случае немодифицированных целлюлозных волокон (рис. 28).

Такая сложная структура ДЭС возможна в случае, если функциональные группы имеют высокий дипольный момент, например, в чистой целлюлозе могут обеспечивать гидроксильные группы.

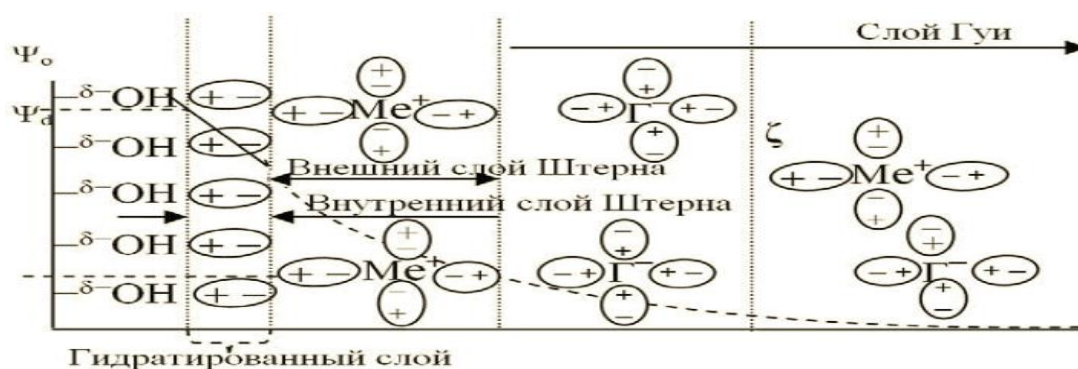


Рисунок 28. Альтернативное строение ДЭС на поверхности немодифицированных целлюлозных волокон

В работе [59] разработаны методы определённого изменения поверхностных свойств хлопковых и полиэфирных волокон, благодаря регулируемому удалению из них, соответственно, не содержащих целлюлозу примесей и олигомеров полиэтилентерефталата, а помимо этого адсорбции текстильных вспомогательных веществ.

Показано, что поверхностная обработка волокон разными препаратами значительно меняет характеристики волокнистого материала.

Представленные данные по поверхностной модификации волокон показывают, что от метода поверхностной обработки зависят базовые характеристики текстильных материалов, при этом может иметь место как улучшение, так и снижение показателей.

В плане решения задачи разработки метода подготовки поверхности волокон ТМ перед нанесением композиции-предшественника НЧ принципиальное значение имеет определение структуры указанного метода (рис. 29).

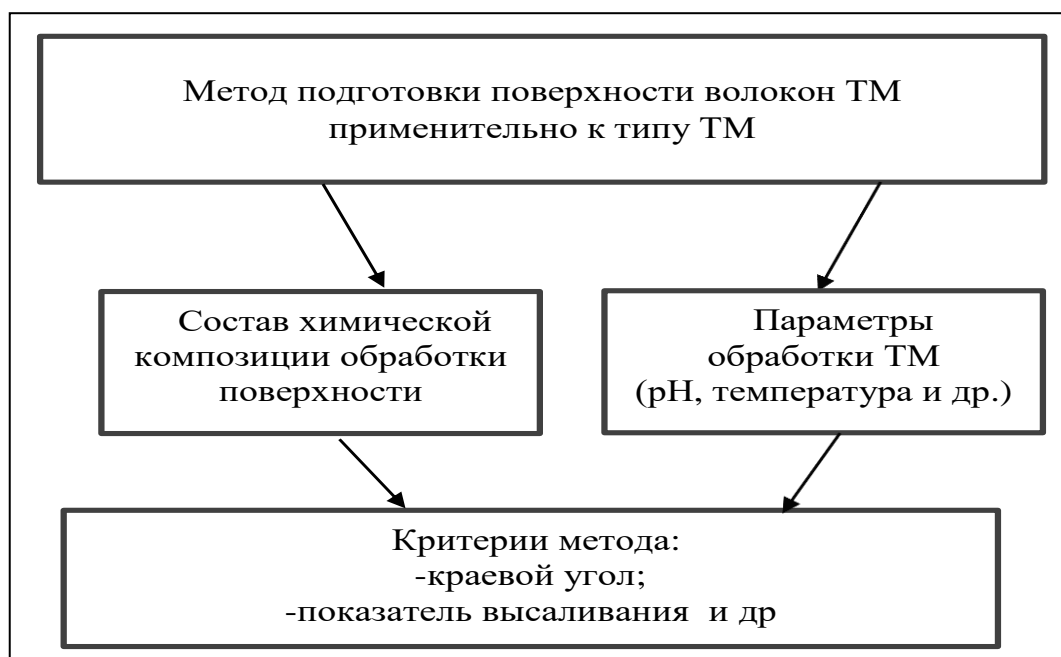


Рисунок 29. Схема метода подготовки поверхности волокон ТМ перед нанесением композиции-предшественника НЧ

Представленный на рис. 29 метод подготовки поверхности волокон ТМ перед нанесением композиции- предшественника НЧ реализуется в зависимости от типа ТМ и особенностей химического жидкофазного процесса конденсации наночастиц на волокна. Оработка этих методов происходила на этапе экспериментальных исследований.

В качестве критериев и контрольных параметров метода подготовки поверхности волокон использовали:

- краевой угол смачивания композицией- предшественником волокон;
- показатель высаливания и др.

Краевой угол смачивания определяли по схеме, представленной на рис. 30 [60], с использованием оптического микроскопа Axio Imager A2m (рис.31) [61].

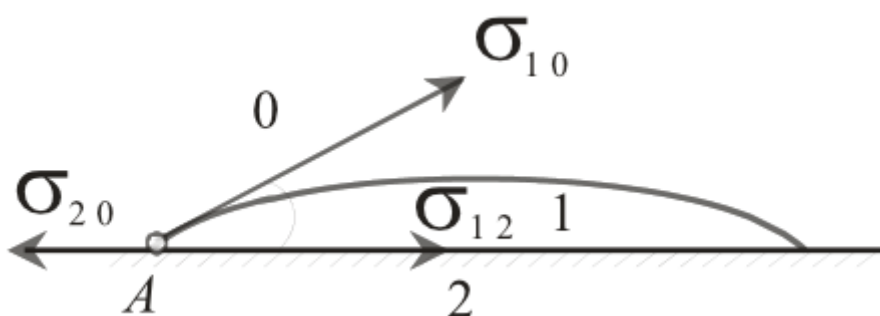


Рисунок 30. Определение краевого угла смачивания

В случае взаимодействия трех фаз- твердой, жидкой и газообразной- условия равновесия будут определяться соотношением адгезии этих фаз. В точке А (рис. 14) приложены три силы- сила поверхностного натяжения на границе жидкость-газ σ_{10} , сила поверхностного натяжения на границе твердое-газ σ_{20} , сила поверхностного натяжения на границе твердое - жидкость σ_{12} .

В состоянии равновесия отвечает минимуму энергии системы.

При этом:

$$\sigma_{12} - \sigma_{20} + \sigma_{10} \cos \theta = 0$$

Или в соответствии с уравнением Юнга:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{20} - \sigma_{12}}{\sigma_{10}} = B$$

На рис. 31 показан оптический микроскоп Axio Imager A2m, применявшийся в экспериментальных исследованиях.



Рисунок 31. Оптический микроскоп Axio Imager A2m

В табл.15 приведены технические характеристики оптического микроскопа Axio Imager A2m.

Таблица 15. Технические характеристики оптического микроскопа Axio Imager A2m.

Технические характеристики

Общее увеличение микроскопа	12.5x-1500x
Типы объективов отражённого света Типы объективов проходящего света Типы объективов длиннофокусные	EC EPIPLAN, EC Epiplan-NEOFLUAR, EC Epiplan-APOCHROMAT N-ACHROPLAN, EC Plan-NEOFLUAR, Plan-APOCHROMAT, C-APOCHROMAT, FLUAR LD EPIPLAN, LD EC Epiplan-NEOFLUAR
Блок дополнительного увеличения Optovar	1.25x, 1.6x, 2.5x, 4.0x
Увеличение окуляров и поле зрения	PL 10, E-PL 10 (поле зрения 23мм/25мм)
Револьвер для крепления объективов	6-и или 7-и позиционный
Револьвер для смены рефлекторов	6- или 10- позиционный быстросъёмный
Методы контраста отражённого света Методы контраста проходящего света	светлое/тёмное поле, ДИК, круговой ДИК, поляризация, флуоресценция светлое/тёмное поле, ДИК, фазовый контраст, поляризация
Менеджер света	встроенный
Осветители отражённого света Осветители проходящего света	HAL 100 (галогеновый), самонастраиваемые ртутные HBO 100 HAL 100 (галогеновый), LED (светодиодный), Colibri (светодиодный)

Образцы ТМ с нанесенной композицией- предшественником НЧ высушивали в течении 2 ч при 100 °С, и затем изучали в оптическом микроскопе на предмет обнаружения композиции в разных областях ТМ- на поверхности и внутри. Экспертную оценку равномерности распределения композиции по объему ТМ вели на полуколичественном уровне по балльной системе:

- в случае равномерного распределения композиции по объему ТМ высаливание отсутствовало – 0 баллов;
- в случае умеренного обеднения внутренних областей ТМ композицией – 0,5 балла;
- в случае полного обеднения внутренних областей ТМ композицией – 1 балл.

Таким образом, разработаны принципы и критерии метода подготовки поверхности волокон ТМ перед нанесением композиции- предшественника НЧ.

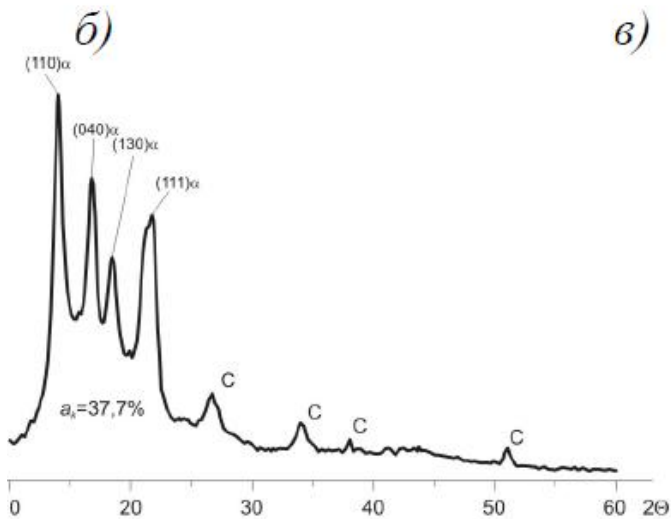
2.5. Разработка метода оценивания степени удержания и закрепления наночастиц в структуре текстильных материалов

Как было показано ранее (глава 1), задача удержания и закрепления наночастиц на поверхности волокон ТМ относится к числу системных проблем работы. В рамках указанной задачи необходимо рассмотреть вопрос оценивания степени удержания и закрепления наночастиц на поверхности волокон ТМ.

О значимости проблемы закрепления наночастиц на поверхности волокон указано в исследовании [62], где предложен подход к формированию и закреплению высокодисперсных металлосодержащих частиц на поверхности полипропиленового волокнистого носителя с использованием поля СВЧ-излучения.

Проблема закрепления наночастиц решается в результате использования последовательных процедур (рис. 32, а).

а)



в)

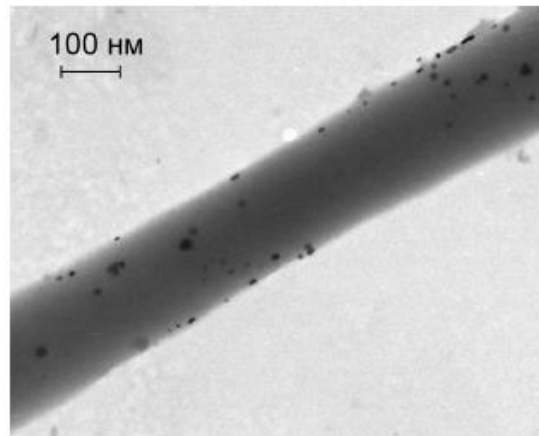


Рисунок 32. Формирование и закрепление наночастиц на полипропиленовом волокнистом носителе: а – схема; б – дифрактограмма носителя, модифицированного наночастицами; в – микрофотография носителя с наночастицами

Использование анализа инфракрасных спектров и дифрактограмм показало, что закрепление наночастиц происходит в результате образования

хелатного комплекса, который координируется ионом металла посредством донорных атомов кислорода.

Методология исследования межфазовых взаимодействий в системе волокно-наночастица включает помимо упомянутых выше ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа такие методы как Оже-спектроскопия, методы физической и коллоидной химии и ряд других методов.

Способы организации прочной и устойчивой связи в системе волокно-наночастицы могут быть как экспериментальными, так и научно обусловленными. В первом случае результат прочной связи достигается за счет тщательной отработки технологических параметров изготовления модифицированного материала. Во втором случае тот же результат обеспечивается сочетанием научных подходов и экспериментальных исследований. В настоящей работе использован второй вариант.

Принципиальное значение имеет выбор критерия оценки степени удержания и закрепления наночастиц на поверхности волокон ТМ.

Представляется разумным в качестве такого критерия выбрать долю потери наночастиц при обработках ТМ, имитирующих эксплуатационные воздействия в их наиболее сложной фазе. Например, в случае, если в качестве такой обработках ТМ используется стирка, то тогда критерием оценки степени удержания и закрепления наночастиц на поверхности волокон ТМ доля потерянных наночастиц (по массе) в зависимости от числа стирок.

На рис. 33 представлен модельный график зависимости доли потерянных наночастиц (по массе) M_n в зависимости от числа стирок.

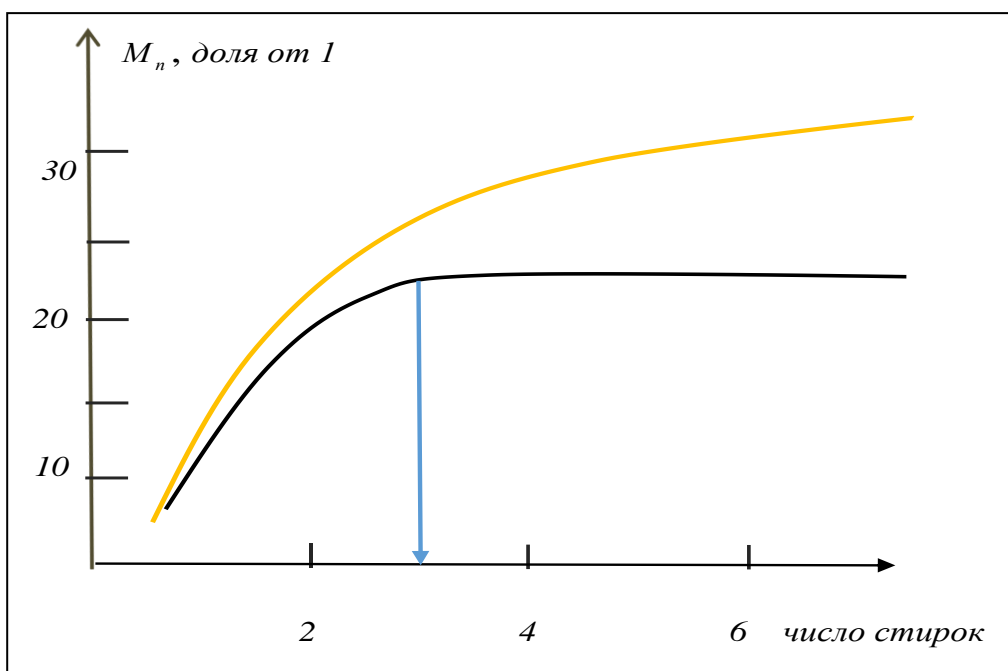


Рисунок 33. Модельный график зависимости доли потерянных наночастиц (по массе) в зависимости от числа стирок.

Количественное определение серебра может быть выполнено аналитическими методами: титрованием, потенциометрией (табл. 12) и др.

В соответствии с рис. 33 имеют место два вида кривых, отображающих неустоявшийся и устоявшийся процессы:

- при неустоявшемся процессе имеет место монотонное возрастание доли потерянных наночастиц;
- при устоявшемся процессе происходит потеря наночастиц при малом числе стирок, а затем наступает насыщение и потери прекращаются.

При неустоявшемся процессе можно говорить о слабом закреплении наночастиц, а в случае устоявшегося процесса, напротив, технология закрепления надежна и устойчива во времени. В качестве показателя степени закрепления наночастиц на поверхности волокон ТМ может быть использовано число стирок, при котором наступает насыщение на зависимости доли потерянных наночастиц (по массе) в зависимости от числа стирок.

2.6. Метод определения размерных параметров наночастиц

Задача определения размеров наночастиц относится к числу сложных и трудоемких [63-70].

Сложность этой задачи определяется специфическими качествами объекта исследований – наночастиц, а именно их крайне малыми размерами, высокой склонностью к агломерированной, высокой удельной поверхностью и химической активностью, а также рядом других свойств.

К настоящему времени существует большое число методов определения.

Так, в нормативном документе ГОСТ Р 8.698-2010 [71] для определения параметров наночастиц предложено использовать метод малоуглового рентгеновского рассеяния.

В [72] составлен перечень методов определения размеров наночастиц, табл.16.

Таблица 16. Методы определения размеров наночастиц металлов

Методы анализа	Явления и процессы, лежащие в основе данного метода
Электронная микроскопия	Анализ образца с помощью пучка ускоренных электронов
Просвечивающая электронная микроскопия	Просвечивание образца пучком электронов с определением размера и внутренней структуры частиц
Сканирующая (растровая) электронная микроскопия	Сканирование поверхности образца пучком электронов с одновременной регистрацией вторичных электронов и получение объемного изображения
Сканирующая зондовая микроскопия	Анализ с помощью зонда рельефа поверхности образца
Сканирующая туннельная микроскопия	Анализ рельефа токопроводящих поверхностей путем фиксирования величины туннельного тока, возникающего между острием зонда и поверхностью образца
Атомно-силовая микроскопия	Анализ рельефа и механических свойств поверхностей путем фиксирования величины Ван-дер-Ваальсовых сил, возникающих между острием зонда и поверхностью образца
Светорассеяние (метод статистического рассеяния света)	Определение размера частиц по интенсивности рассеянного света
Фотонная корреляционная спектроскопия	Определение размера частиц по

(метод динамического рассеяния света)	коэффициенту диффузии, определяемого путем интенсивности и частотных характеристик рассеянного света
Малоугловое рассеяние (рентгеновских лучей и нейтронов)	Оценка размера частиц по угловой зависимости интенсивности диффузного рассеяния (в области малых углов)
Дифракционные методы	Дифракция излучения на кристаллической решетке образца с получением дифрактограммы и оценка размеров кристаллов по величине уширения дифракционных максимумов
Седиментация	Определения размера частиц по скорости их оседания
Адсорбционный метод (БЭТ)	Определение удельной поверхности (размера частиц) образца путем измерения величины низкотемпературной адсорбции инертных газов (азота)

Анализ методов определения размеров наночастиц показывает, что их можно разделить на прямые и косвенные:

- методы электронной микроскопии относятся к числу прямых, поскольку эти методы позволяют непосредственно изучать наночастицы непосредственным наблюдением;
- к числу косвенных методов относятся все остальные методы, поскольку в них изучаются определенное множество наночастиц, и необходимы эталонные образцы, и программы пересчета фиксируемого сигнала или параметра в усредненную величину, характеризующую размерные параметры наночастиц как системы.

Для иллюстрации последнего положения рассмотрим метод БЭТ.

Для измерения площади поверхности твердых материалов широко используется метод Brunauer- Emmett-Teller или BET. Данный метод описывается следующим уравнением [73]:

$$\frac{1}{\left(\left(\frac{P_0}{P}\right) - 1\right)} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{C-1}{W_m \cdot C} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

где W – вес газа после адсорбции при относительном давлении P/P_0 ,
 W_m – вес образующегося адсорбированного вещества, покрывающего всю поверхность монослоя,
 C – константа BET, имеющая отношение к энергии адсорбции в первом адсорбированном слое, значение которой является ведущим показателем магнитуды взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом.

Из величины удельной поверхности объекта- совокупности наночастиц можно определить средний диаметр наночастиц:

$$d_{cp} = \frac{6}{\rho S_n}$$

где d_{cp} – средний размер частиц;

ρ – плотность образца;

S_n – удельная поверхность.

Прямые методы позволяют получать не только среднее значение, но и распределение частиц по размерам.

Для примера на рис. 34 представлена микрофотография наночастиц AgNPs, просвечивающий электронный микроскоп ((X200000 увеличение) [74].

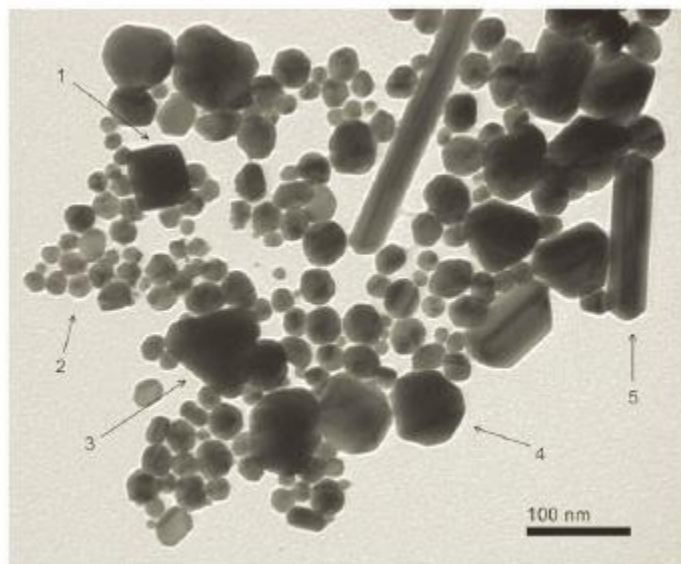


Рисунок 34. Наночастицы AgNPs, просвечивающий электронный микроскоп ((X200000 увеличение)

Вместе с тем, наночастицы при прямом исследовании требуют сложных процедур приготовления образцов, что в ряде случаев представляет значительные трудности и занимает много времени.

Более производительны методы рентгеновской дифракции [75-78]. Этот метод может применяться как на качественном, так и на количественном уровне. На качественном уровне по расположению дифракционных пиков можно идентифицировать фазовый состав наночастиц, например, в случае дифрактограммы серебра, рис. 35.

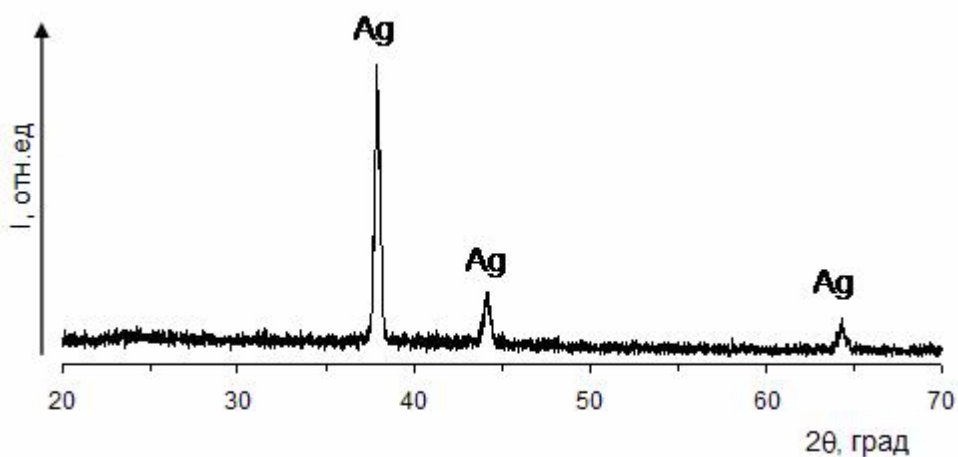


Рисунок 35. Дифрактограмма серебра.

На количественном уровне можно определять размер наночастиц с использованием метода, основанного на измерении полуширины дифракционной линии [79-81].

Данный метод лежит в основе того факта, что ширина дифракционной линии (HKL), согласно формуле Селякова – Шеррера, находится в зависимости от среднестатистического размера области когерентного рассеяния (ОКР) в направлении нормали в сторону плоскости $(hkl) \langle D \rangle_{hkl}$:

$$(\beta_{HKL})_D = \frac{k\lambda}{\langle D \rangle_{hkl} \cos \theta},$$

где k — коэффициент, зависящий от формы ОКР, обычно равен 1 ($k = 1$); θ — дифракционный угол отражения (HKL).

При определении размера наночастиц висмута и серебра использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-7 М с $\text{Cu K}\alpha$ - излучением ($\lambda=1,54187\text{\AA}$), рис.20.



Рисунок 36. Рентгеновский дифрактометр ДРОН-7 М

В табл. 17 приведены технические характеристики ДРОН-7 М.

Таблица 17. Технические характеристики ДРОН-7 М.

Гониометр		
Тип	Горизонтальный 2θ - θ	
Рентгенооптическая схема	Брэгга-Брентано/Дебая-Шеррера/параллельно-лучевая	
Радиус R, мм	200	
Диапазоны углов, град	2θ	от -100 до 165
	θ	от -180 до 180
Режимы сканирования	пошаговый/непрерывный	
Методы сканирования	θ - 2θ , 2θ , θ , 2θ - Ω	
Минимальный шаг сканирования, град	0.001	
Скорость сканирования, град/мин	от 0.1 до 50	
Воспроизводимость, град	± 0.0025	
Транспортная скорость, град/мин	720	
Система регистрации (базовая):		
Тип детектора	сцинтилляционный NaI (Tl)	
Скорость счета, имп/с	до 500 000	

2.7. Выводы по главе 2

1. Описаны характеристики методов и аппаратуры для модифицирования текстильных материалов наночастицами металлов.
2. Разработаны принципы и критерии метода подготовки поверхности текстильных материалов перед восстановлением наночастиц металлов.
3. Разработан метод оценивания степени удержания и закрепления наночастиц на поверхности текстильных материалов.
4. Показано, что в качестве метода определения размерных параметров наночастиц целесообразно использовать рентгеноструктурный метод уширения дифракционных линий.

Глава 3. Экспериментальные методы модификации и исследования комплекса свойств текстильных материалов с наночастицами металлов

3.1. Отработка методов подготовки поверхности текстильных материалов перед нанесением композиции для получения наночастиц

Как было показано ранее (глава 2), решение задачи тонкого модифицирования ТМ наночастицами предполагает использование подготовки поверхности волокон ТМ перед нанесением композиции-предшественника НЧ. Критерием качества исполнения подготовки поверхности волокон ТМ определён краевой угол смачивания. Методы и технологии подготовки поверхности волокон ТМ строго индивидуализированы по отношению к виду волокон и технологии модифицирования ТМ наночастицами.

Обработка поверхности ТМ широко применяется при разных технологических операциях [82-91]. Используются как жидкофазные, так и газофазные технологии подготовки поверхности тканей [92].

Применительно к задачам настоящей работы наиболее перспективны жидкофазные технологии.

В жидкофазных технологиях используются такие методы как щелочно-пероксидные обработки; окислительная варка, хлоритная обработка; обработка восстанавливающими агентами и другие.

При обработке ситцевых волокон используется мерсеризация – кратковременная обработка ткани концентрированным раствором едкого натра с последующей промывкой её горячей и холодной водой.

Для выбора оптимальной технологии подготовки поверхности образцов ситцевой суровой ткани перед нанесением композиции-предшественника наночастиц серебра проводили опробование обработкой ткани раствором едкого натра с концентрациями 0,1; 0,2; 0,3 н. После подготовки поверхности волокон ТМ оценивали краевой угол смачивания (табл. 20).

Параметры угла смачивания и показателя высаливания определяли по методам, описанным в главе 2.

Таблица 18. Угол смачивания при разных концентрациях NaOH

Показатель качества обработки	Концентрация NaOH, н.		
	0,1	0,2	0,3
Угол смачивания, град.	35±12	30±10	27±7

Из данных таблицы следует, что с ростом концентрации NaOH снижается угол смачивания, что позволяет проводить эффективную обработку материалов. Таким образом, оптимальные характеристики обработки поверхности волокон ситцевых образцов достигаются при использовании раствора едкого натра с концентрацией 0,3 н.

3.2. Реализация методов модификации текстильных материалов наночастицами серебра для придания биоцидных свойств

3.2.1. Обоснование выбора восстановителя нитрата серебра

В настоящей работе задача модификации текстильных материалов наночастицами серебра решалась с использованием методов жидкофазной переработки соединений-предшественников, в качестве которого применяли концентрированные водные растворы нитрата серебра.

Отработку методов и технологий модификации текстильных материалов наночастицами серебра проводили последовательно в несколько этапов:

- обоснование выбора реагента-восстановителя с помощью лабораторного исследования эффектов взаимодействия реагента-восстановителя с раствором нитрата серебра;
- исследование условий достижения необходимого уровня выхода металлического серебра по реакции восстановления;
- отработка модифицированной технологии жидкофазной переработки текстильных материалов.

Этапы технологии жидкофазной модифицирующей нанопереработки текстильных материалов, на основе определенных ранее состава и условий в системе текстильный материал-химическая композиция (раствор нитрата серебра-реагенты-восстановители):

- подготовка поверхности волокон ТМ перед нанесением композиции-предшественника НЧ;
- приготовление раствора нитрата серебра;
- нанесение (пропитка) раствора на образцы тканей;
- химическое восстановление металлического серебра из раствора нитрата серебра выполняли путем обработки образцов тканей соединениями-восстановителями;
- удаление избыточной влаги;
- регулирование размеров конденсируемых частиц серебра до наноразмеров и закрепление осадка на поверхности волокон;
- испытание (на фунгицидность) и контроль параметров модифицированных текстильных материалов (размер наночастиц, показатели удержания частиц при обработках и др.).

Выбор водного раствора нитрата серебра обусловлен доступностью и высокой растворимостью этого реактива (предшественника), а также хорошей адгезионной связью раствора с поверхностью волокон, что представляет собой

необходимое условие для удержания и закрепления частиц серебра на поверхности волокон.

В случае отсутствия необходимого технологического уровня взаимодействия реактива- предшественника наблюдается высаливание раствора на поверхность ткани, и удержание и закрепление частиц серебра по всей ткани становится невозможным.

Наночастицы серебра в водных растворах получали путем восстановления соли серебра с помощью различных реактивов.

На первом этапе экспериментальных исследований выполняли оценку эффектов, имеющих место при смешении раствора нитрата серебра с добавлением реагентов-восстановителей. Цель работ состояла в определении условий конденсации осадка, и визуальной оценке качества осадка.

В качестве приоритетного восстановителя применяли боргидрид натрия, обладающий многими существенными достоинствами: высокой реакционной способностью (в сравнении с цитратом натрия и углеводами), комфортным использованием (в этом заключается преимущество перед газообразным водородом и физическими методами) и малой степенью токсичностью (в сравнении с гидразином и гидроксиламином).

Существенным и основным недостатком большинства приведённых в литературном обзоре методов синтеза в водной среде является невозможность получения достаточно высоких концентраций наночастиц серебра в итоговых растворах (не более $<10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$), что в первую очередь связано с такими процессами как кинетика зародышеобразования, агрегативная неустойчивость др. [93-95].

Использовали химические и биоминерализационные методы получения наночастиц серебра. Все образцы ТМ были подвергнуты предварительной поверхностной обработке раствором едкого натра с концентрацией 0,3 н.

При обработке ткани нитратом серебра и боргидридом натрия перелили охлаждённый NaBH₄ в колбу с AgNO₃ и быстро перемешивали, энергично встряхивая колбу, что способствовало образованию монодисперсных частиц.

При использовании крахмала в качестве восстановителя при комнатной

температуре образование частиц Ag в растворе крахмала не обнаруживается, что связано с крайне низкой скоростью восстановления ионов серебра в этих условиях. Сравнительно быстро такие частицы образовывались в растворе крахмала при температурах выше 50°C.

В биоминерализационном методе к раствору нитрата серебра объёмом 10 мл заданной концентрации (0,0001 М – 0,005 М) добавляли аналогичный объём раствора восстановителя (0,001 М – 0,05 М) и доводили рН до заданного значения с применением раствора аммиака. В роли восстановителей выступали аскорбиновая кислота и глюкоза. С целью синтеза применяли дистиллированную воду, а также реактивы с маркировкой «х.ч.».

При использовании дигидрохверцетина в качестве восстановителя для синтеза наночастиц серебра использовали нитрат серебра («х.ч.»), дистиллированную воду. Начало формирования наночастиц обнаруживали через 1 мин по появлению интенсивной окраски раствора.

Ткань обрабатывалась раствором нитрата серебра, после чего подвергалась воздействию раствором восстановителя при температуре 80 °С и высушивалась.

Работа включает в себя использование метода обработки ткани восстановленным наноразмерным серебром в состоянии гидрозоля, концентрация которого составляла 0,025; 0,05; 0,075; 0,10 и 0,15 г/л. Обработка велась по непрерывному способу. Образцы подвергались воздействию реагента на плюсовке, затем запаривались в паровой среде насыщенным паром при температуре 101 — 103 °С в течение 10 мин.

Размер образцов — 10 см: 4 см. Соотношение концентраций AgNO_3 : $\text{NaBH}_4 = \text{AgNO}_3$: $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_7 = 1,8:1,0$; AgNO_3 : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 = \text{AgNO}_3$: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1,8 : 2,0$; AgNO_3 : $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 = 1,8 : 2,5$.

При использовании боргидрида натрия и аскорбиновой кислоты опыт проходил в два этапа. На первом этапе соотношение концентраций было постоянным (5 пар), а на втором — каждой концентрации восстановителя

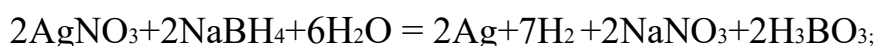
соответствовало 5 концентраций нитрата серебра. При использовании в качестве восстановителей глюкозы, крахмала и дигидрохверцетина использовали по 5 концентрационных пар.

С целью проверки влияния предварительной поверхностной обработки на качество МТМ-НС были выполнены опыты по нанесению наночастиц на необработанные ТМ. В результате обнаружено, что полученные таким образом материалы содержали на порядок меньшие концентрации наносеребра в сравнении с обработанными. Это означает, что предварительная поверхностная обработка имеет принципиальное значение в технологии изготовления МТМ-НС, а также подтверждает определяющее значение поверхностных процессов в указанной технологии.

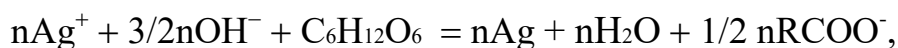
3.2.2. Исследование условий достижения необходимого уровня выхода металлического серебра по реакции восстановления.

Известно, что реакция восстановления серебра проходит, если ОВП восстановителя больше ОВП нитрата серебра.

Схемы химических реакций восстановления серебра:



аскорбиновая кислота + $2\text{AgNO}_3 \rightarrow 2\text{Ag}\downarrow + 2\text{HNO}_3$ + дегидроаскорбиновая кислота.



где n - стехиометрический коэффициент, находящийся в диапазоне от 2 до 12.

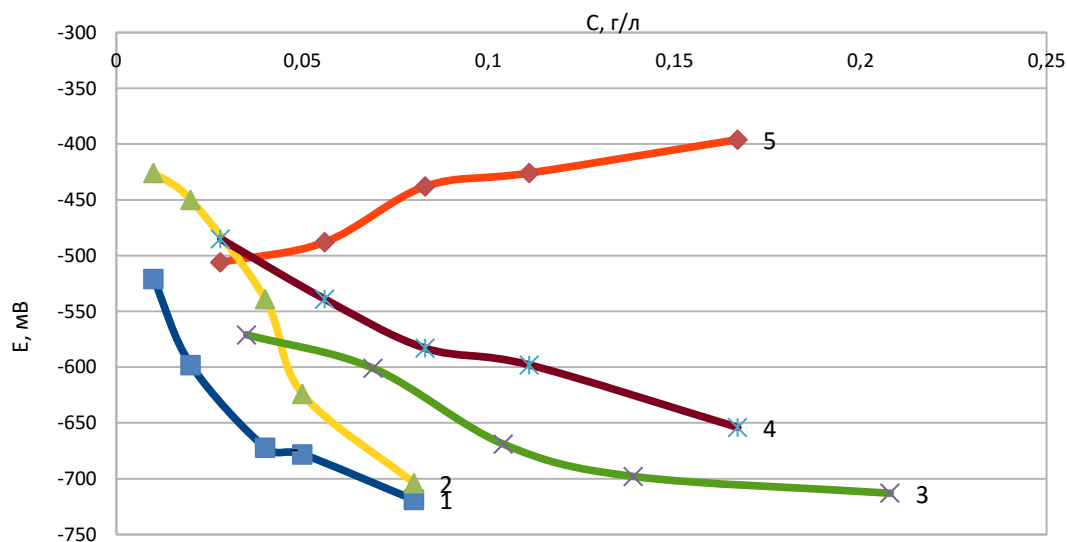
Согласно рис. 1 и 2, реакция восстановления проходит эффективно во всех случаях, за исключением метода с применением аскорбиновой кислоты, что связано с её низкой восстановительной способностью по отношению к серебру.

С ростом концентрации дигидрохверцетина происходит резкое снижение окислительно-восстановительного потенциала, что вызвано специфическими свойствами химического вещества. Антиоксидантные свойства

дигидрокверцетина проявляются в процессах его необратимого комплексообразования с ионами металлов, которые являются высокоактивными инициаторами продукции свободных радикалов. Механизм антиоксидантного действия дигидрокверцетина проявляется в образовании неактивных комплексов с ионами железа, содержащимися в воде, а также непосредственным взаимодействием его со свободными радикалами. Дигидрокверцетин не обладает стабильностью при нахождении в водных растворах. В различных условиях реализуются различные пути его превращения. Существует несколько различных механизмов окислительной деструкции.

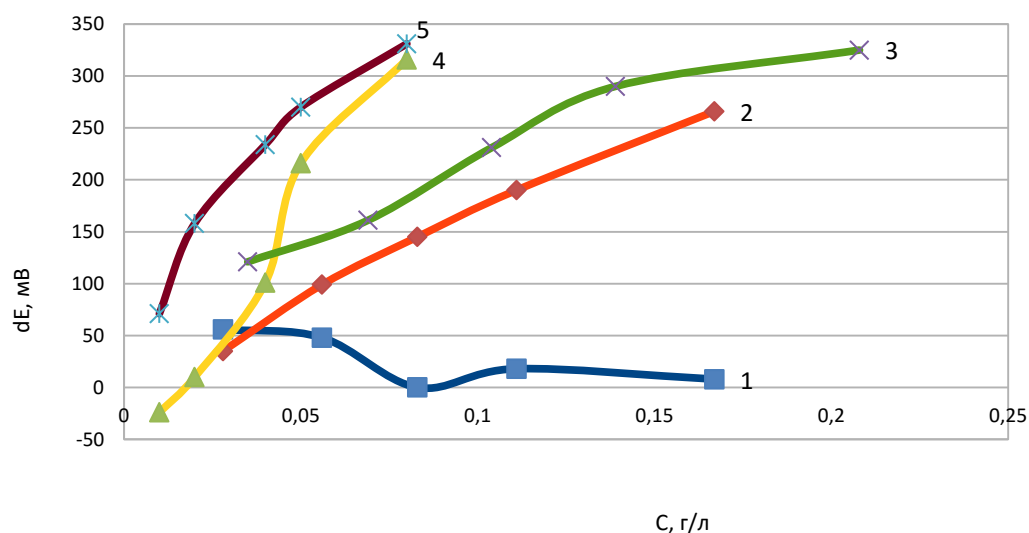
В случае химического окисления дигидрокверцетина кислородом воздуха основными факторами, имеющими влияние на реализацию различных механизмов процесса, являются состав растворителя и его pH. Основными продуктами окисления при уровне pH в диапазоне 8–10, являются флороглюцин, 2,4,6-тригидрокси-бензойная кислота и 3,4-дигидроксибензойная кислота. В ряду значений pH от 10 до 8 скорость окисления дигидрокверцетина значительно уменьшается. За исключением основного механизма при pH от 8 до 10,5, обнаружены существенные аномалии окисления при pH 7 и при температуре около 0 °С. В то же время в интервале pH 10,5–8,5 скорость окисления заметно снижается. В этом же интервале pH окислительная реакция проходит единообразно с получением промежуточного продукта депсида.

На следующем этапе были определены значения окислительно-восстановительного потенциала используемых химических реагентов с целью выявления возможности наиболее полного восстановления металла. Результаты эксперимента представлены на рис. 37 и 38.



1 – Нитрат серебра (I)-боргидрид натрия, 2 — Нитрат серебра (I)-аскорбиновая кислота, 3 — Нитрат серебра (I)-дигидрокверцетин, 4 — Нитрат серебра (I)-крахмал, 5 — Нитрат серебра (I)-глюкоза

Рисунок 37. Концентрационная зависимость окислительно-восстановительного потенциала в системе восстановитель- AgNO_3 .



1 - Нитрат серебра (I)-аскорбиновая кислота 2 - Нитрат серебра (I)-глюкоза 3 - Нитрат серебра (I)-дигидрокверцетин 4 - Нитрат серебра (I)-крахмал 5 - Нитрат серебра (I) - боргидрид натрия

Рисунок 38. Определение окислительно-восстановительного потенциала

Определение значений окислительно-восстановительного потенциала позволяет оценить степень восстановления серебра различными соединениями.

На рис. 37 показана окислительная способность нитрата серебра в сравнении с гидрозолем серебра, а из рис. 38 видно, что уже при малом содержании дигидрохверцетина в растворе разница окислительно-восстановительного потенциала резко увеличивается, а с увеличением содержания аскорбиновой кислоты ОВП не изменяется.

Таким образом, в результате исследования определена восстановительная способность нитрата серебра различными восстановителями, определены значения окислительно-восстановительного потенциала восстановителей. Показано, что наиболее эффективные восстановительные способности по отношению к AgNO_3 проявили боргидрид натрия и дигидрохверцетин.

Качественно полноту восстановления серебра на ткани позволяет определить оценка степени белизны. Белизна - один из важнейших показателей, используемых для качественной характеристики белых текстильных материалов. Чем выше отражательная способность белой поверхности и чем слабее проявляется избирательность поглощения, тем выше белизна.

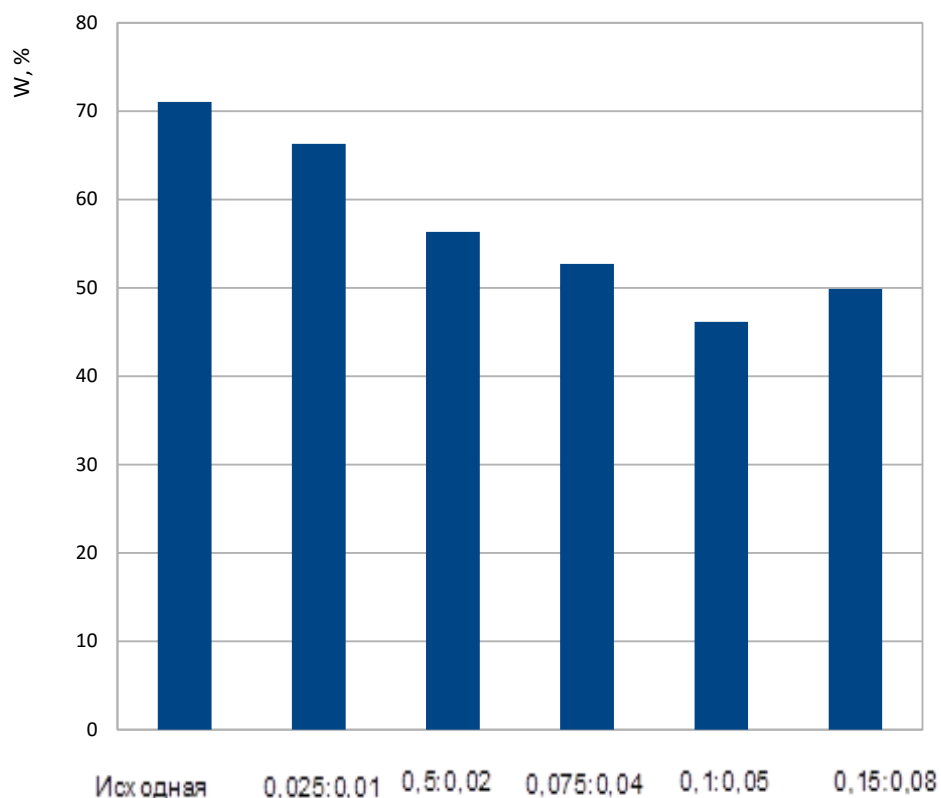
Показатель "белизна" численно характеризует степень приближения цвета белой поверхности к эталону белизны. Для проведения анализа использовалась шкала белизны Berger. Были изучены показатели белизны в зависимости от соотношения концентраций соли серебра и применяемых восстановителей с целью определения оптимального содержания реагентов для проведения восстановления металла на ткани.

Образцы, на которых серебро было восстановлено дигидрохверцетином, имеют наименьшие значения белизны ($W = -3,89$), что, очевидно, связано с максимальной полнотой восстановления серебра на ткани. Изменение белизны образцов, обработанных AgNO_3 -аскорбиновой кислотой, находится в небольшом диапазоне значений $W = 58,75 - 62,16$, что свидетельствует о неполном восстановлении серебра.

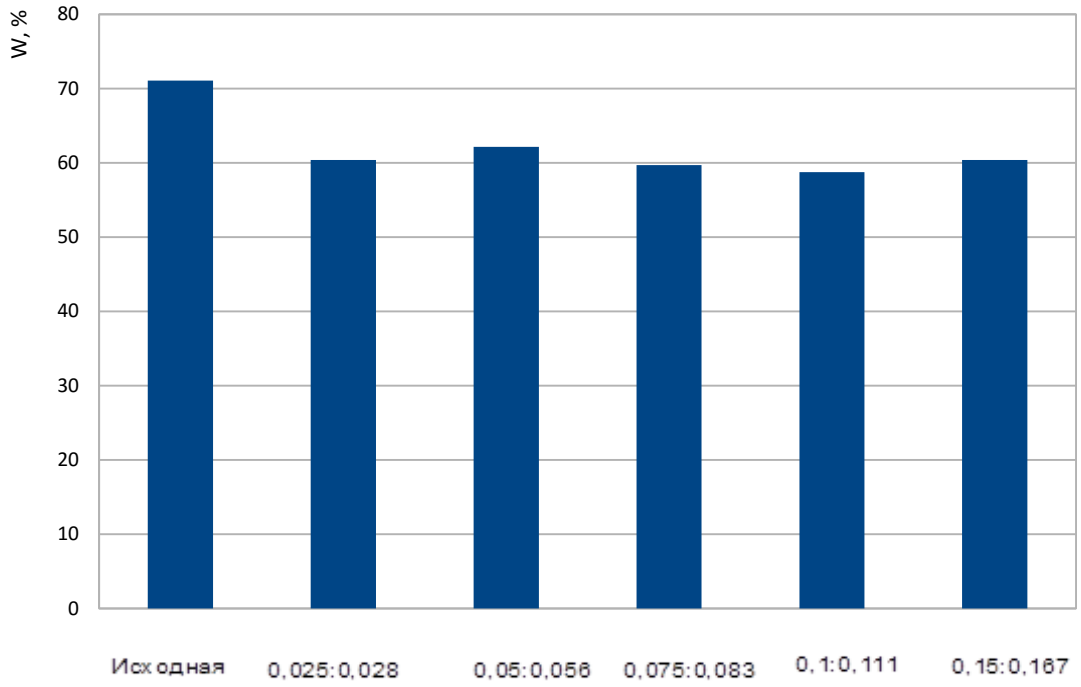
В случае гидрозоля серебра (рис. 39) видна тенденция к снижению белизны

W с 28,54 до -22,15, что связано с увеличением концентрации гидрозоль серебра в растворе до 0,15 г/л.

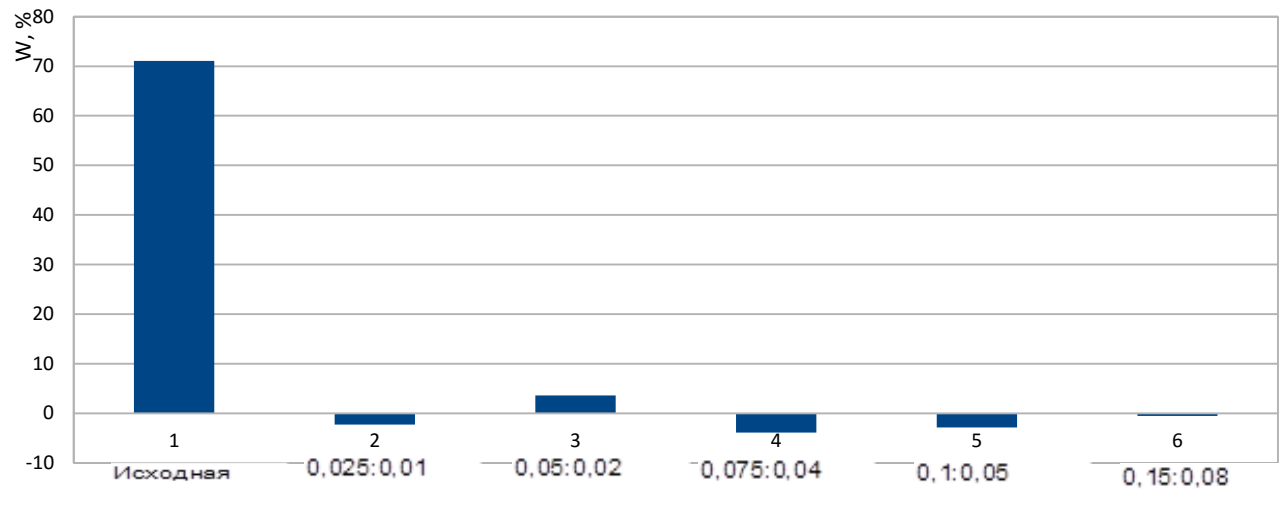
На рис. 39-43 показаны значения степени белизны образцов, обработанных растворами различных концентраций.



Соотношение концентраций нитрата серебра (I) и восстановителя, г/л
Рисунок 39. Оценка полноты восстановления серебра боргидридом натрия по степени белизны по шкале Бергера.



Соотношение концентрации нитрата серебра (I) и восстановителя, г/л
 Рисунок 40. Оценка полноты восстановления серебра аскорбиновой кислотой по степени белизны по шкале Бергера



Соотношение концентраций нитрата серебра (I) и восстановителя, г/л
 Рисунок 41. Оценка полноты восстановления серебра дигидрокверцетином по степени белизны по шкале Бергера

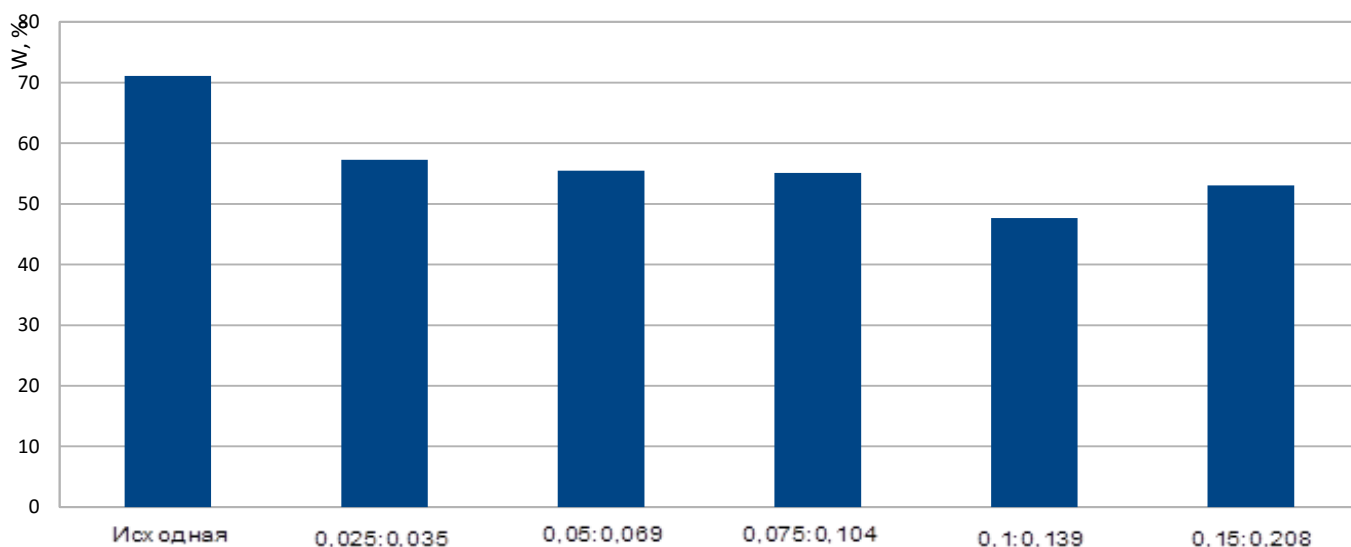
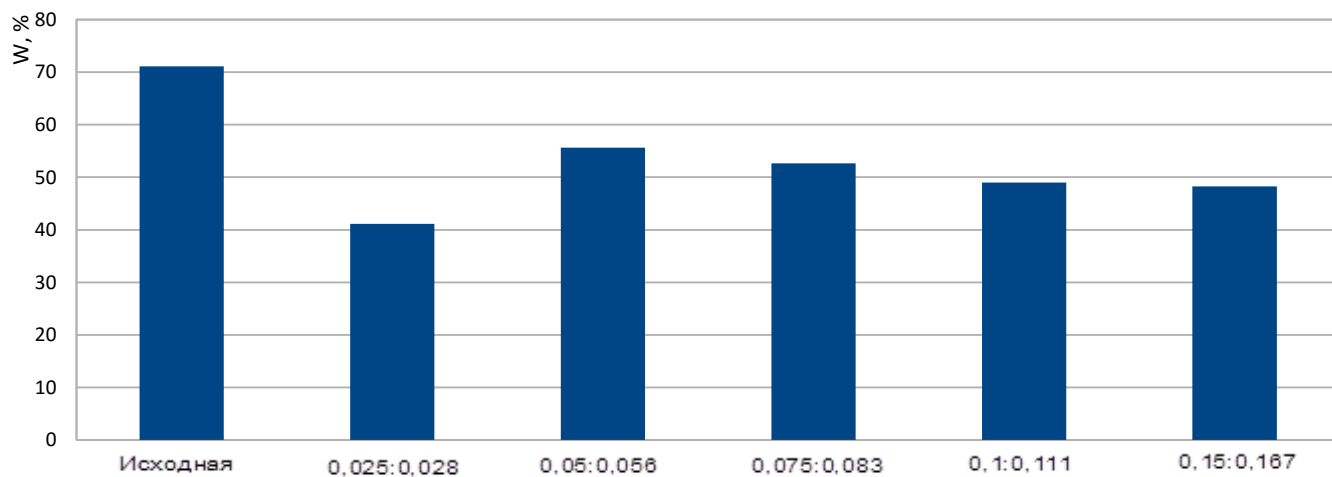


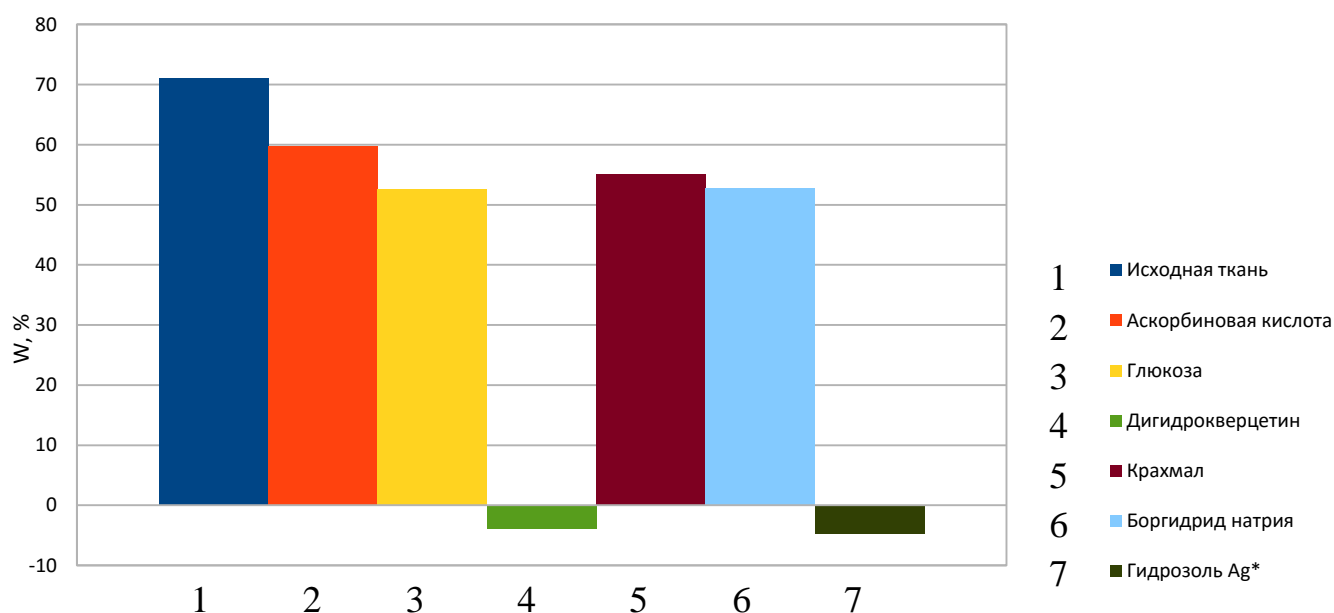
Рисунок 42. Соотношение концентраций нитрата серебра (I) и восстановителя Оценка полноты восстановления серебра крахмалом по степени белизны по шкале Бергера



Соотношение концентраций нитрата серебра и восстановителя, г/л
Рисунок 43. Оценка полноты восстановления серебра глюкозой по степени белизны по шкале Бергера

Из гистограмм (рис. 39 – 43) видна эффективность концентрационных соотношений используемых восстановителей, позволяющая достичь наиболее полного восстановления серебра.

В случае с боргидридом натрия наименьшее значение степени белизны наблюдалось при соотношении концентраций нитрата серебра и восстановителя 0,1:0,05 г/л. Изменение соотношения концентраций при использовании крахмала практически не влияло на степень белизны. Уже при незначительном увеличении содержания дигидрохверцетина степень белизны резко снижается.



* наносился на ткань без восстановителя

Рисунок 44. Сравнительный анализ полноты восстановления серебра.

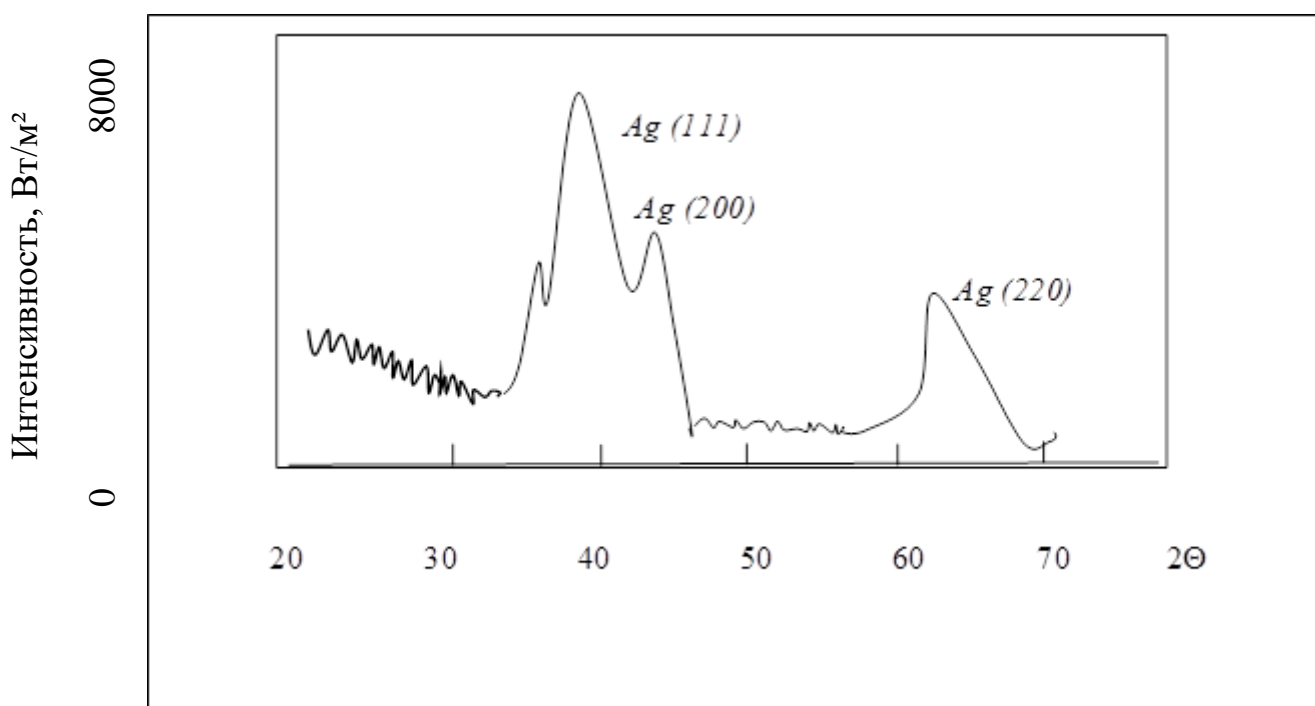
С помощью сравнительного анализа полноты восстановления серебра, изображённого на рис. 44, можно оценить качество восстановления серебра при использовании различных реагентов. Испытывались образцы, обработанные растворами с третьим по величине значением концентрации каждого восстановителя.

Таким образом, анализ полноты восстановления методом исследования степени белизны показал, что наиболее полно реакция восстановления прошла

при использовании в качестве восстановителя дигидрохлорид серебра. Образец ткани, обработанный гидрозолем серебра, имеет наименьшее значение степени белизны. Этот результат связан с тем, что реагент непосредственно наносился на образец и не требовал применения восстановителей.

Задача идентификации наночастиц состоит в определении фазового состава наночастиц на основе использования метода рентгеновской дифракции (глава 2). На рис. 45 представлена дифрактограмма наночастиц серебра на ткани.

По расположению дифракционных пиков можно утверждать, что наночастицы представлены металлическим серебром.



Угол 2Θ , градусы

Рисунок 45. Дифрактограмма наночастиц серебра. Рентгеновский дифрактометр ДРОН- 7 М.

Восстановление наночастиц серебра с использованием дигидрохлорид серебра проводили в щелочной среде. Образцы тканей, обработанные раствором, меняли окраску от светло-оранжевой до тёмно-бурой. При этом после многократных промывок водой и растворами щелочей и кислот в воде в диапазоне рН от 4 до 9

цвет материалов не подвергался изменениям, что указывало на прочное закрепление серебра (I) на ткани.

Свойства исходных и обработанных материалов представлены в табл. 19. Анализ исходных данных показал, что значительные различия были выявлены в показателях поверхностной плотности образцов хлопковых тканей и нетканых материалов, у которого в три раза ниже поверхностная плотность.

Таблица 19. Свойства исходных и обработанных хлопковых материалов

Материал	Волокно отбеленное	Ткань отбеленная	Ткань суровая	Нетканый материал
Поверхностная плотность исходного образца, г/м	–	181	186	62
Содержание серебра, масс. %	1.1	1.1	0.8	2.3
Размеры частиц: макс./диапазон, нм (АСМ)	127/ 60-400	388/ 230-770	127/ 60-250	64/ 20-500

Количество серебра в образцах находилось в зависимости от типа исходного хлопкового материала и от экспериментальных условий: от молярного соотношения, уровня водородного показателя среды pH и температуры реакции. Согласно данным элементного анализа, концентрация металла в обработанных образцах в среднем составляла 0.7-2.2 масс. %.

На рис. 46 представлены микрофотографии образцов отбеленной текстиля и нетканого материала, которые содержат кристаллические фазы наночастиц

серебра; на рис. 47 - гистограммы распределения наночастиц металла на поверхности изучаемых образцов тканей. На примере данных образцов очевидно, что наиболее светлые частицы, которые расположились на поверхности ткани, являются наночастицами серебра. Во всех образцах находились и мелкие частицы (размером от 17 нм), и крупные (до 3 мкм). Таким образом, размеры частиц расположились в диапазоне от нанометрового до микрометрового. Зафиксировано, что мелкие частицы скапливались и образовывали агломераты. Распределение наночастиц на поверхности не являлось равномерным и выражалось различными зависимостями. При этом структура поверхности исходных тканей и нетканого материала варьировалась лишь незначительно при проведении данной реакции. В образце ткани наблюдалось различное распределение частиц по их размерам. В то же время размеры основного количества наночастиц находились в области 60-130 нм. Основное количество наночастиц серебра в образце отбеленного материала находилось в диапазоне 230-770 нм. Распределение размеров также было различным. В образце суровой ткани основное количество наночастиц пребывало в интервале размеров от 60 до 250 нм.

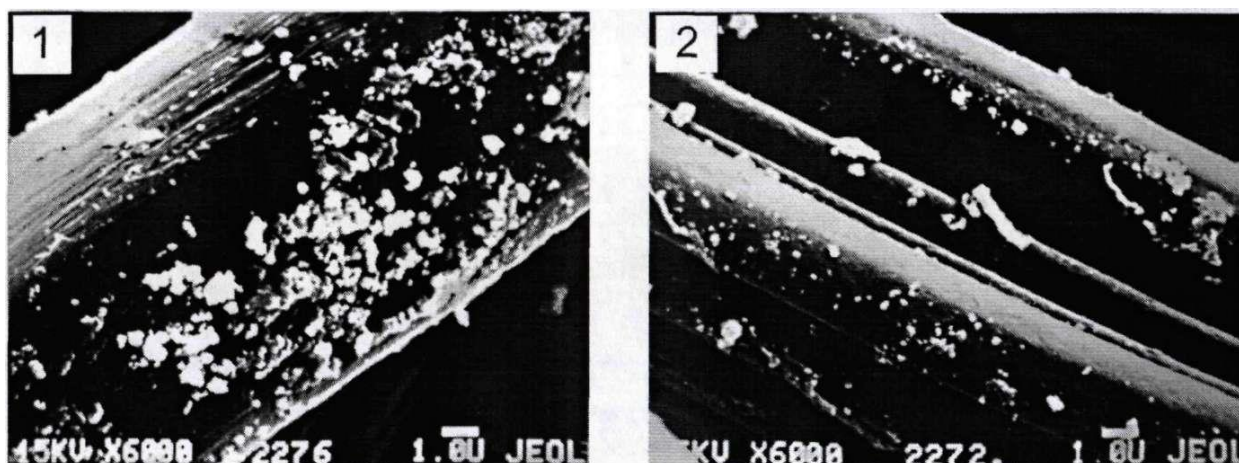


Рис. 46. Фотографии поверхности волокна после беления (1)
и нетканого материала (2) на АСМ

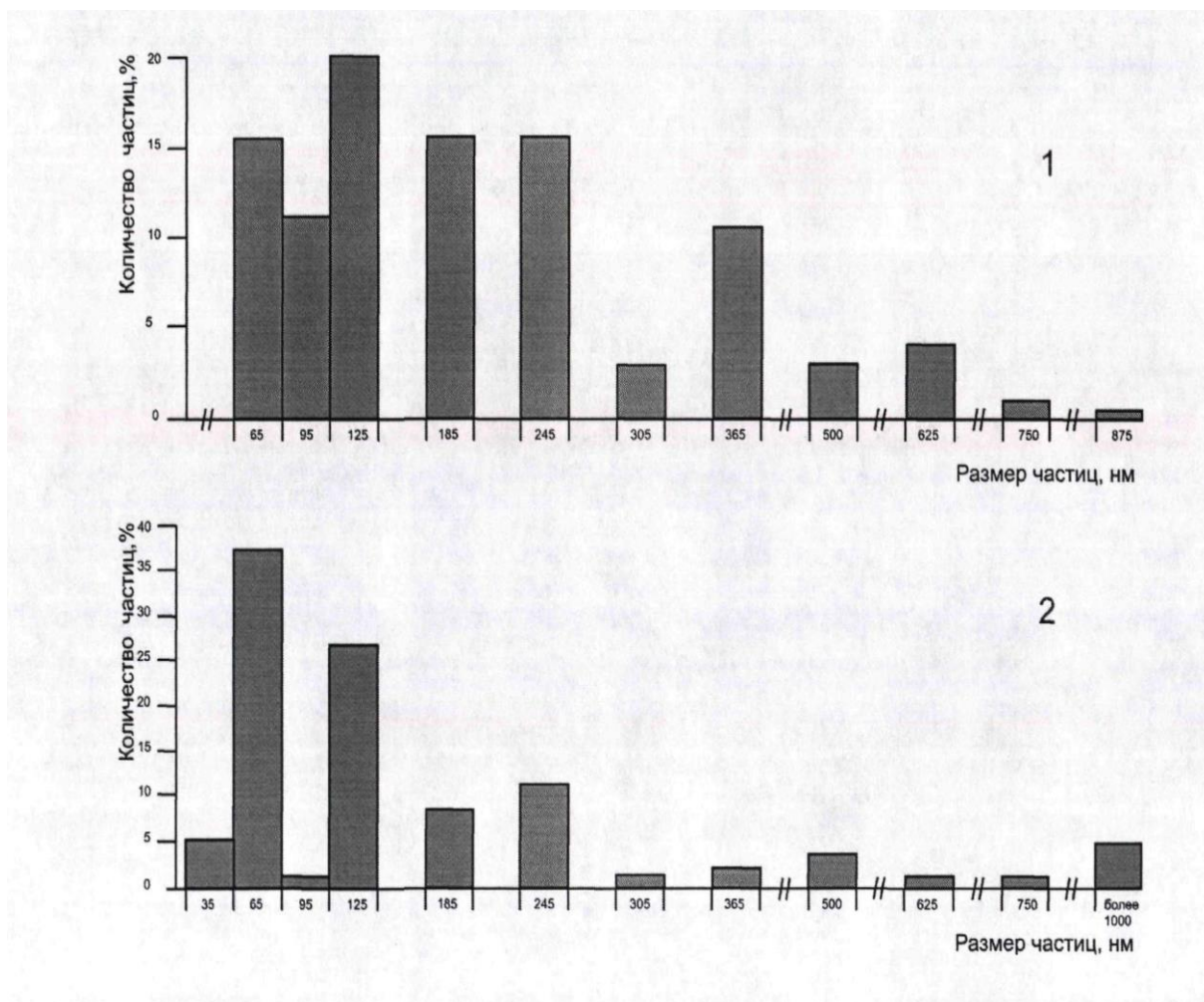


Рис. 47. Распределение частиц серебра по размерам в элементах суровой ткани (1) и нетканого материала (2)

Итак, проведённые исследования по восстановлению ионов серебра в хлопковом материале позволили впервые получить образцы, содержащие различную концентрацию серебра, которая находится в зависимости от вида используемого материала. Содержание металла колеблется в диапазоне от 0.7 до 2.2 масс. %.

Применение атомно-силового микроскопа позволило определить размеры частиц серебра, которые находились как в нанобласти, так и в микрометровом диапазоне, и их размерное распределение на поверхности текстильных материалов.

В результате исследований показателя полноты восстановления серебра

установлено, что:

- содержание металла в полученных хлопковых материалах имеет прямую зависимость от используемой ткани, типа восстановителя и молярного соотношения ионов восстановителя и ионов серебра;
- хлопковые ткани выполняли функцию стабилизаторов при формировании наночастиц серебра, ограничивая увеличение размеров частиц.

3.2.3. Исследование характеристик хлопчатобумажной ткани, содержащей наночастицы серебра

Морфологически наночастицы серебра представлены продолговатыми образованиями с размерами: вдоль волокна от 25 до 175 нм, и высотой от 2 до 35 нм. Число агрегации частиц, которые адсорбировались на поверхности тканей, находится в интервале от 4 до 28 в связи с тем, что максимально вероятный диаметр частиц близок к 6 нм. С помощью метода АСМ выявлено предельное значение обнаружения серебра в материалах - $14,1 \cdot 10^{-6}$ г/г ткани.

Для оценки среднего размера наночастиц использовали метод уширения дифракционных линий при рентгеноструктурном анализе (глава 2). Для анализа использовали образец ткани, восстановленный дигидрокверцетином. В результате установлено, что средний размер наночастиц серебра составил 82 ± 28 нм, что хорошо коррелирует с вышеприведенными данными микроскопических исследований.

Для того, чтобы определить, насколько прочно удерживаются наночастицы серебра на поверхности отбеленных тканей, проведено испытание по определению доли потери наночастиц при обработках ТМ, имитирующих эксплуатационные воздействия в их наиболее сложной фазе (глава 2).

Метод изготовления образцов приведен в табл. 20.

Результаты испытаний представлены на рис. 48.

Таблица 20. Метод изготовления образцов

№ п/п	Образец, изготовленный при соотношении AgNO_3 : восстановитель
1	AgNO_3 : глюкоза = 0,025 : 0,028 г/л
2	AgNO_3 : дигидрокверцетин = 0,15 : 0,08 г/л
3	AgNO_3 : NaBH_4 = 0,1 : 0,05 г/л
4	Гидрозоль Ag = 0,15 г/л

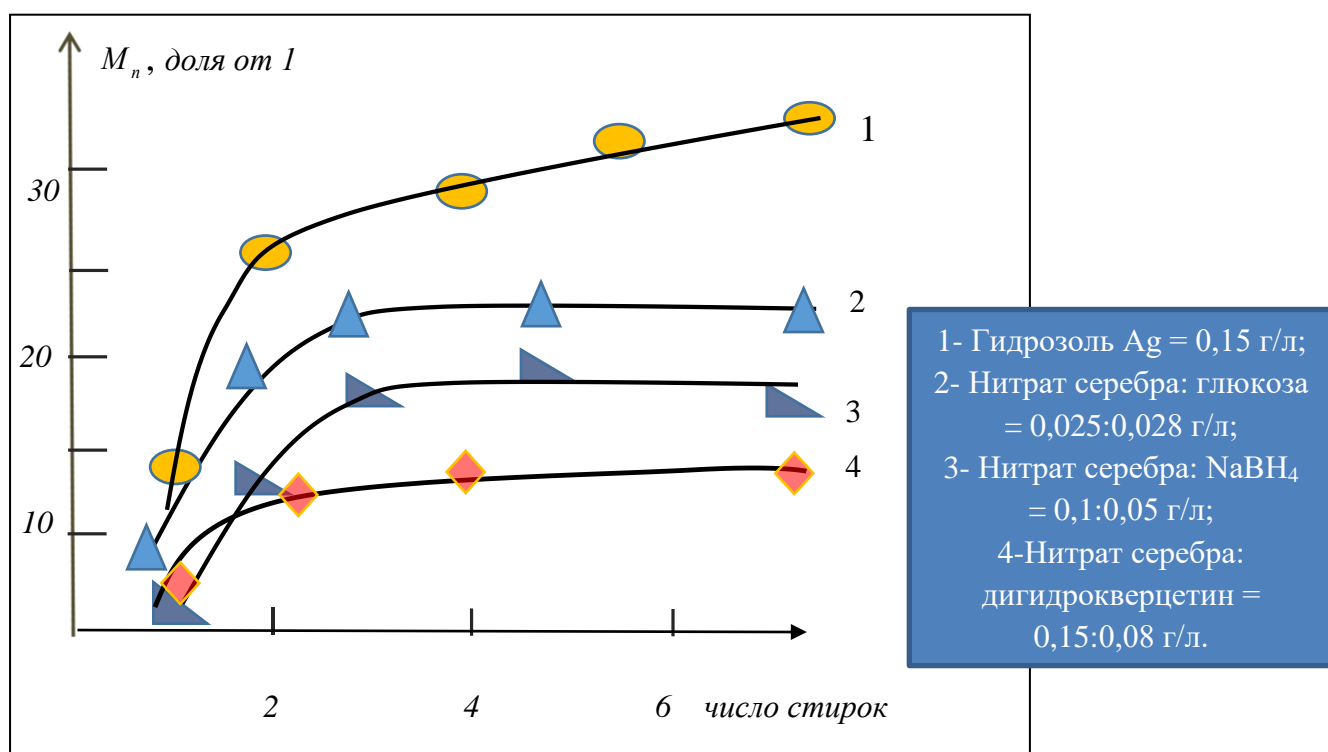


Рисунок 48. График зависимости доли потерянных наночастиц серебра (по массе) в зависимости от числа стирок.

Из результатов испытания видно, что во всех случаях, кроме гидрозоля, имеет место насыщение на зависимости доли потерянных наночастиц серебра (по массе) в зависимости от числа стирок, что говорит об определенной устойчивости технологии модификации. Образцы с гидрозольным серебром показывают монотонную по мере увеличения количества стирок потерю наночастиц, что

говорит о ненадежном закреплении серебра на поверхности волокон.

Из числа других образцов необходимо отметить, что наименьшая потеря наночастиц серебра отмечена на образцах, изготовленных с использованием дигидрохлоридов серебра и NaBH_4 .

3.2.4. Оценка содержания наночастиц серебра в текстильном материале по степени восстановления серебра на ткани

Представляет интерес обсуждение возможности использования показателя степени восстановления серебра на ткани для определения содержания наночастиц серебра в текстильном материале.

Определенные основания для реализации этой возможности дают экспериментальные данные по исследованию полноты восстановления серебра по показателю степени восстановления серебра на ткани (п. 3.2.3). Вместе с тем, упомянутые экспериментальные данные характеризуются значительным разбросом значений белизны как при использовании разных восстановителей, так и при изменении соотношения нитрата серебра: восстановитель.

Представляется очевидным, что использование разных химических методов осаждения и закрепления наносеребра в МТМ будет сопровождаться различием в размерных параметрах наночастиц, что создаст фактор неопределённости при установлении корреляции между степенью белизны и содержанием наносеребра в МТМ.

Более перспективным при решении поставленной задачи является использование данных зависимости доли потерянных наночастиц серебра в зависимости от числа стирок.

В этом случае может быть в определенной степени нивелирован фактор вариации размеров наночастиц. Действительно, если в эксперименте взят исходный образец МТМ-НС, и затем он подвергнут испытаниям (на стирку), то в

этом образце будет происходить последовательное вымывание наночастиц, а оставшиеся в образце наночастицы будут иметь те же размерные параметры, что и в исходном образце. Тогда, определяя степень восстановления серебра на образцах одного ряда с последовательной потерей наносеребра, можно установить надежную корреляцию между содержанием наночастиц серебра в МТМ и степенью восстановления серебра на тканях.

3.2.5. Исследование биоцидных свойств хлопчатобумажной ткани, модифицированной наночастицами серебра

Наночастицы серебра обладают бактерицидными свойствами и способны уничтожать многие формы бактерий, вирусов и грибов [96-100].

Для оценки фунгицидности обработанных образцов ткани проводили испытания с определением степени подавления роста грибов. Для изучения влияния на жизнедеятельность микроорганизмов в работе использовали пять тест-культур.

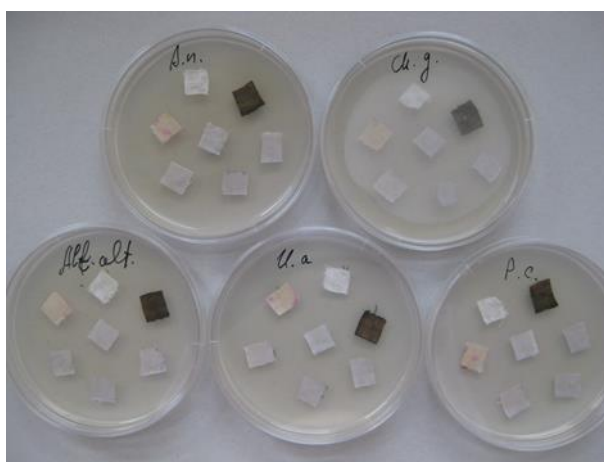


Рисунок 49. Расположение образцов в чашках Петри с разными тест-культурами.

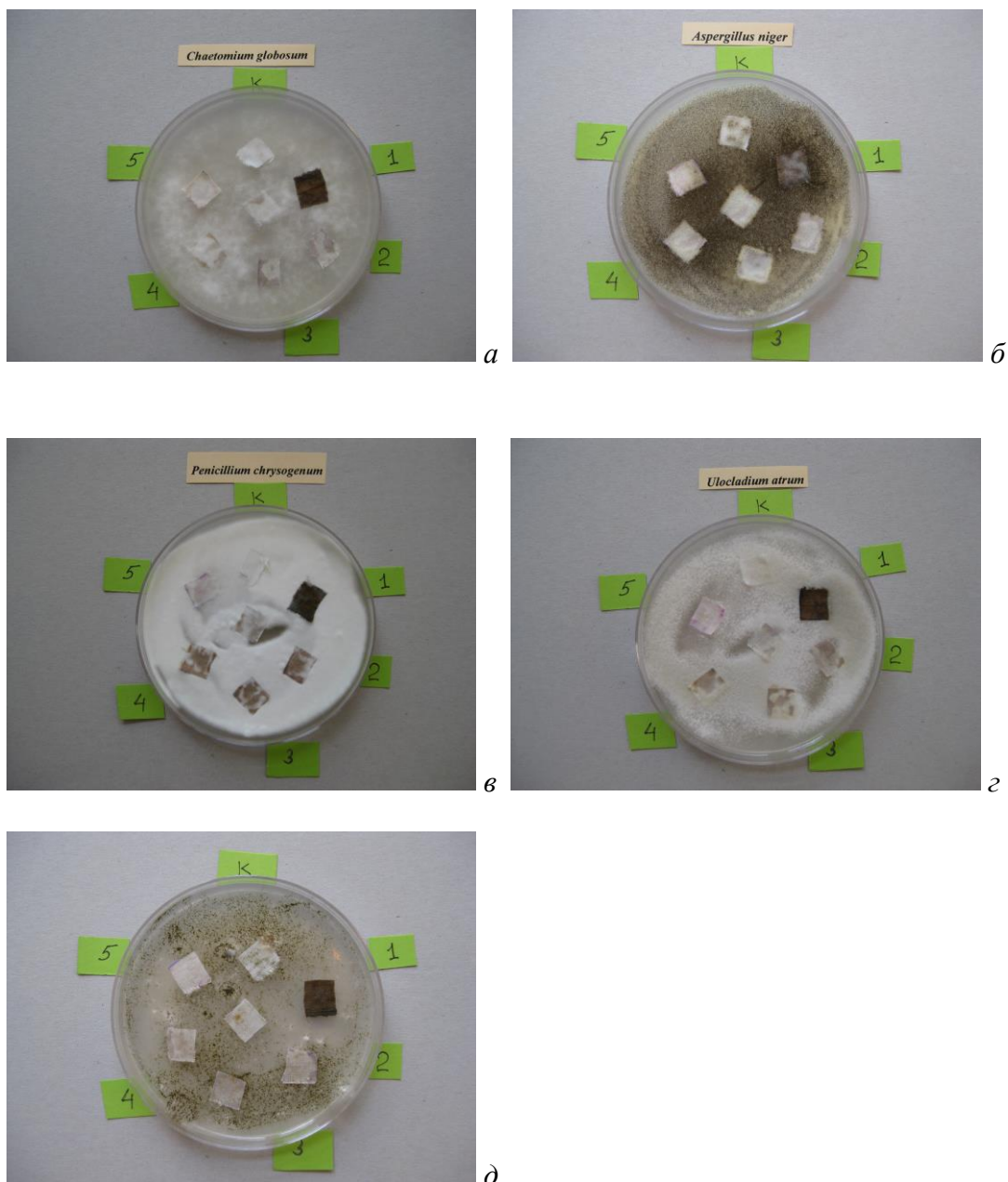


Рисунок 50, а — д. Состояние образцов в чашке Петри на третьи сутки тестирования.

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 + дигидрохверцетин, 2 – нитрат серебра + крахмал, 3 - нитрат серебра + глюкоза, 4 – нитрат серебра + боргидрид натрия, 5 – гидрозоле 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.

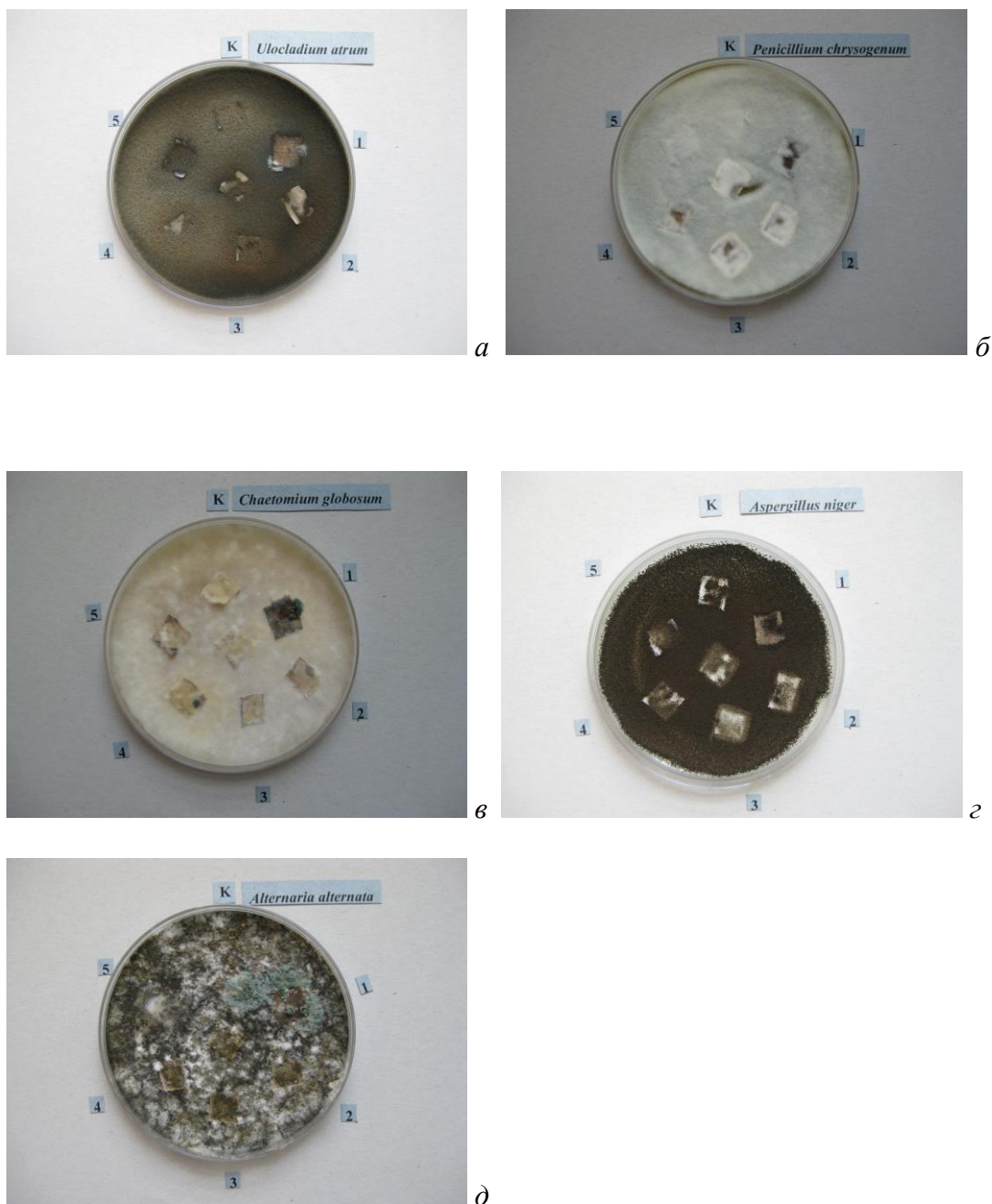


Рисунок 51, а — д. Состояние образцов в чашке Петри на десятые сутки тестирования.

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 + дигидрохверцетин, 2 – нитрат серебра + крахмал, 3 - нитрат серебра + глюкоза, 4 – нитрат серебра + боргидрид натрия, 5 – гидрозоль серебра, 6 - нитрат серебра + аскорбиновая кислота.

Порядок расположения образцов: контрольный образец расположен в верхней части чашки, образцы 1-5 следуют от него по часовой стрелке, образец 6 находится в центре.

Методика испытаний. Образцы обработанных тканей помещали в чашки Петри, содержащие тест-культуры с питательной средой, в которую заранее были внесены различные специальные культуры плесневых грибов. Наблюдали развитие грибковых тест-культур на обработанных дисках. Наблюдая за характером роста микроорганизмов и зоне его подавления, определяли фунгицидную активность препарата, нанесённого на образец. Результаты испытаний приведены в таблицах.

Таблица 21. Результаты анализа на 3-и сутки (мицелий под биноклем).

<i>Образцы</i>	<i>Тест-культуры</i>				
	<i>Chaetomium globosum</i>	<i>Alternaria alternata</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Penicillium chrysogenum</i>	<i>Ulocladium atrium</i>
Контроль (Х/Б)	Мицелий без спороношения 5	Спороношение хорошее 5	5	4 нет спороношения	5
1	0	0 зона	4 белые головки	2	0
2	1	0	4 белые головки	3	2
3	1	0	3 нет спороношения	3	3
4	5	0	4 белые головки	3	3
5	4	0	4 белые головки	4	4
6	5	2	4 белые головки	4	3

Таблица 22. Результаты испытаний на биоцидность на 10-е сутки.

<i>Образцы</i>	<i>Тест-культуры</i>				
	<i>Chaetomium globosum</i>	<i>Alternaria alternata</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Penicillium chrysogenum</i>	<i>Ulocladium atrium</i>
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

Приняты следующие обозначения образцов х/б ткани:

К – контроль.

1 – обработано нитратом серебра + дигидрокверцетин.

2 – нитрат серебра + крахмал.

3 - нитрат серебра + глюкоза.

4 – нитрат серебра + NaBH_4

5 - гидрозоль Ag^0

6 - нитрат серебра + аскорбиновая кислота.

б/с - без спороношения.

Прошедшие выдержку на фунгицидность испытательные образцы оценивали с точки зрения интенсивности развития плесневых грибов.

Результаты анализа, представленные в таблицах 2 и 3 показывают, что на третьи сутки образец, обработанный дигидрокверцетином, имеет наиболее высокие показатели биоцидности - 0 баллов по трём тест-культурам. Данный образец не демонстрирует биоцидный эффект только в питательной среде *Aspergillus niger*, очень устойчивой к воздействиям внешней среды.

В этой среде лучше других себя проявил образец, обработанный глюкозой, на котором не было обнаружено спороношения (3 балла). Хорошие показатели биоцидности имеет образец, обработанный крахмалом, показавший биоцидный эффект по четырём тест-культурам.

На десятые сутки образец 1 (дигидрокверцетин) сохраняет биоцидные свойства по трём тест-культурам, в том числе *Ulocladium atrum* (0 баллов). Удовлетворительные показатели биоцидности демонстрирует образец 4 (боргидрид натрия).

Таким образом, установлено, что модифицированная наночастицами серебра хлопчатобумажная ткань обладает биоцидными свойствами в разной степени в зависимости от метода обработки.

3.2.6. Антимикробная отделка различных типов текстильных материалов.

Наночастицы серебра получали на поверхности тканей в две стадии. На первом этапе проводили восстановление металла на поверхности тканей из раствора определённой концентрации - 0,01; 0,1; 1,0; 2%-ной, высушиванием на воздухе, после чего проводилось закрепление препарата методом термообработки при 140°C за 10 мин. Для оптимизации условий отделки и выявления факторов, которые наиболее существенно могут повлиять на степень прохождения реакции на поверхности, использовались различные типы тканей, отличающиеся линейной плотностью и удельной поверхностью.

Таблица 23. Параметры тканей, использованных в антимикробной отделке и условия их синтеза.

Шифр	Тип волокна	Линейная плотность, текс	Удельная поверхность, м ² /г	Содержание на ткани наночастиц серебра			Мольное соотношение реагентов		
				% масс.	ммоль/г	ммоль/г ²	AgNO ₃	Восстановитель	
Ш-0,5	Шерсть	0,21	4,8	Ткань I			1		
				0.5	4.92	1.025			1.8
				1	9.84	2.050			2
				2	19.68	4.10			2
Ш- 1				Ткань II			1		
				0.5	4.92	1.09			1.8
				1	9.84	2.18			2
				2	19.68	4.36			2
Ш – 2				Ткань III			1		
				0.5	4.92	5.12			2
				1	9.84	10.24			1.8
				2	19.64	20.48			2
А-0,5	Диацетатное	0,33	4,5	Ткань IV			1		
				0.5	4.92	1.09			2
				1	9.84	2.18			2
				2	19.68	4.36			2
А- 1				Ткань V			1		
				0.5	4.92	5.12			2
				1	9.84	10.24			1.8
				2	19.64	20.48			2
А – 2				Ткань VI			1		
				0.5	4.92	1.09			2
				1	9.84	2.18			2
				2	19.68	4.36			2
ПЭ-0,5	Полипропиленовое	0,33	0,82	Ткань VII			1		
				0.5	4.92	5.12			2
				1	9.84	10.24			1.8
				2	19.64	20.48			2
ПЭ-1				Ткань VIII			1		
				0.5	4.92	1.09			2
				1	9.84	2.18			2
				2	19.68	4.36			2
ПЭ-2				Ткань IX			1		
				0.5	4.92	1.09			2
				1	9.84	2.18			2
				2	19.68	4.36			2
В-0,5	Вискозное	0,33	4,5	Ткань X			1		
				0.5	4.92	1.09			2
				1	9.84	2.18			2
				2	19.68	4.36			2
В-1				Ткань XI			1		
				0.5	4.92	1.09			2
				1	9.84	2.18			2
				2	19.68	4.36			2
В-2				Ткань XII			1		
				0.5	4.92	1.09			2
				1	9.84	2.18			2
				2	19.68	4.36			2

Восстановление серебра подтверждали данными элементного анализа. Обработанные ткани могут иметь полифункциональный состав, поэтому определение концентрации внедрённых наночастиц требует специально подготовленной методики.

Прежде всего, путём сравнения данных элементного анализа исходного текстильного материала и продукта его модификации наносеребром находили прирост металла на поверхности текстильного материала. Сопоставление данных элементного анализа даёт подтверждение предложенному механизму реакции отделки материала.

Влияние условий организации эксперимента на получение химически обработанной ткани изучали на основе материалов различной линейной плотности, удельной поверхности и природы.

Определено, что при стехиометрическом соотношении реагентов на этих тканях степень превращения исходных компонентов в наносеребро достигает 90%, что приводит к получению монофункционального материала.

Присутствие в материале наночастиц серебра придает покрытию высокую антибактериальную активность. Такие покрытия показывают высокий уровень эффективности против бактерий *E. Coli*, *P. Aeruginosa*, плесневых грибов *Aspergillus niger*, *Ulocladium ilicis* Thorn, а также других бактерий и плесневых грибов.

3.2.7. Оценка зависимости устойчивости различных типов текстильных материалов к микробиологическому разрушению от количества проведённых стирок

Устойчивость образцов текстильных материалов к микробиологическому разрушению в результате обработки наночастицами серебра оценивали с использованием почвенного метода (ГОСТ - 9.060 - 75) на основе показателя коэффициента устойчивости к микробиологическому разрушению.

В таблице представлены показатели устойчивости хлопковой ткани (ситец) к микробиологической деструкции после её обработки полученным соединением.

Из представленных данных видно, что ткань, содержащая наночастицы серебра в количестве 0,1 - 1,0% масс. практически не подвергается микробиологическому разрушению.

Коэффициент устойчивости колеблется от 86 до 99% в зависимости от количества серебра в текстильном материале и количества проведённых стирок. Ткань сохраняет биоцидные свойства после 3-5 мыльно-содовых обработок, которые проводились в соответствии с ГОСТ 12.4.049 - 87.

Таким образом, после проведённых исследований было установлено, что для защиты тканей от разрушения микроорганизмами в их структуре должно находиться не менее 0,1 % масс. наночастиц серебра.

В таблице 24 показаны данные, показывающие влияние содержания наночастиц серебра в обработанных хлопчатобумажных материалах и количества проведённых стирок на коэффициент устойчивости к микробиологическому разрушению.

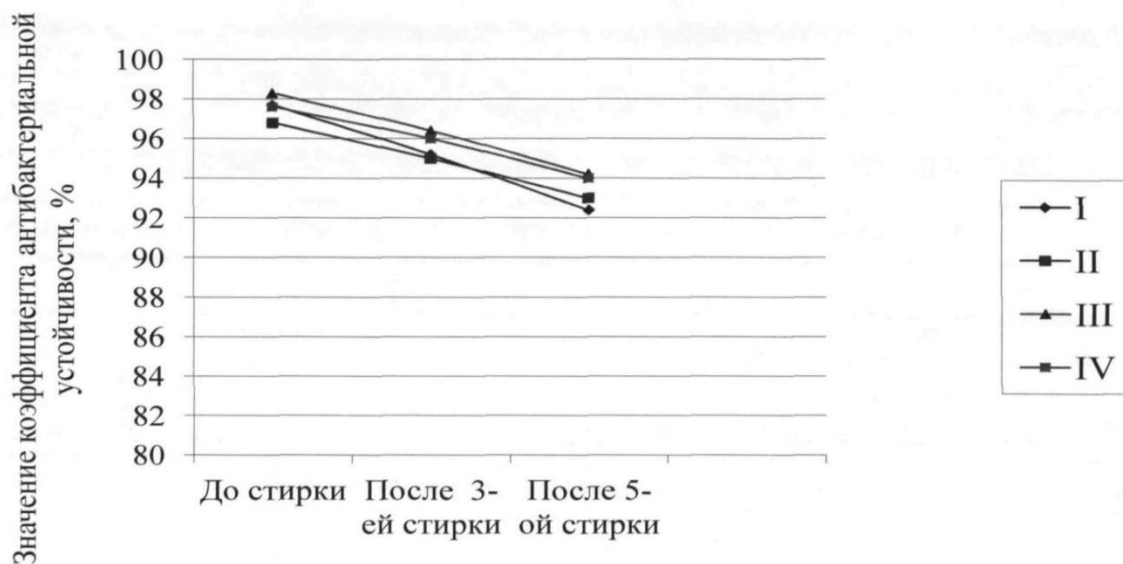
Очевидно, что данный показатель увеличивается с ростом концентрации наночастиц серебра и снижается после каждой стирки. Следует отметить, что до стирки наиболее высокий коэффициент биоцидной устойчивости при концентрации серебра 2 масс. % имеют шерстяная и полипропиленовая ткани (98,5%), а наименьший – диацетатная (97,3%).

Таблица 24. Влияние содержания наночастиц серебра и количества проведённых стирок на коэффициент устойчивости (%) к микробиологическому разрушению обработанных хлопчатобумажных тканей (ситец)

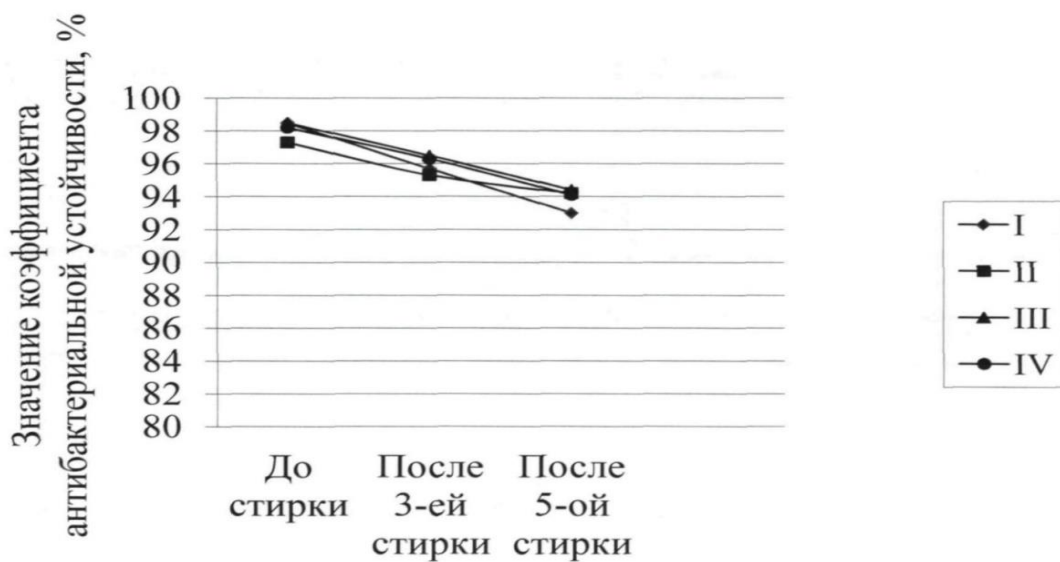
Покрытие		Коэффициент биоцидной устойчивости ткани до и после стирок, %		
Ткани	Количество, % масс.	До стирки	После 3 - ей стирки	После 5-ой стирки
I. Шерсть	1	97,7	95,2	92,4
	2	98,5	95,7	93,0
II. Диацетатное	1	96,8	95,0	93,0
	2	97,3	95,3	93,4
III. Полипропиленовое	1	98,3	96,4	94,2
	2	98,5	96,5	94,4
IV. Вискозное	1	97,6	96,0	94,0
	2	98,2	96,3	94,1

Коэффициент зависимости биоцидной устойчивости от количества стирок (разница в процентном соотношении до стирки ткани, подвергшейся обработке наночастицами серебра в количестве 1 % масс., и после 5-ой стирки) составляет: для ткани I - 0,053 % $((97,7-92,4)/100)$, ткани II - 0,038%, ткани III - 0,041 %, ткани IV - 0,036 %.

В то же время изменение коэффициента зависимости антибактериальной устойчивости (обработанного наночастицами серебра в количестве 2 % масс.) от количества стирок составляет: для ткани I - 0,055 %, для ткани II - 0,039 %, для ткани III - 0,041 %, для ткани IV - 0,041 %.



а



б

Рисунок 52. Зависимость коэффициента антибактериальной устойчивости тканей от количества стирок: а – 1% масс. наночастиц серебра, б – 2% масс. наночастиц серебра

Из полученных расчётных данных следует, что представляется эффективным нанесение на материал наночастиц серебра в количестве 1 % масс. Следует подчеркнуть, что наночастицы серебра, ковалентно связанные с поверхностью волокон текстильных материалов, можно отнести к группе контактных химических средств.

Они эффективно подавляют развитие микроорганизмов, сохраняют свою эффективность в течение длительного времени, при этом они не носят токсичного характера для человека.

После технологической обработки покрытие, состоящее из наночастиц серебра, практически не изменяет пористость и воздухопроницаемость текстильного материала.

Показано, что текстильные материалы, обработанные наночастицами серебра, обладают высокой биоцидной активностью в борьбе с грамположительной и грамотрицательной микрофлорой.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что полученные материалы, содержащие наночастицы серебра, иммобилизованные на поверхности текстильных волокон, обладают высокими биоцидными свойствами.

Данные материалы 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.

Таким образом, результаты проведённых испытаний доказывают, что в данной работе разработаны этапы эффективной технологии жидкофазной модифицирующей нанопереработки текстильных материалов, которая может применяться для защиты от различных видов микроорганизмов.

С использованием метода оценки степени восстановления серебра на ткани установлено, что наиболее полный выход серебра имеет место при использовании дигидрокверцетина.

На основе комплекса испытаний установлено, что модифицированная наночастицами серебра ткань различного происхождения обладает биоцидными свойствами в разной степени в зависимости от способа отделки.

Показано, что после многократных стирок полученные наночастицы серебра защищают текстильные материалы различных типов от биоповреждений.

3.3. Методы и технологии модифицирования текстильного материала наночастицами висмута для защиты от СВЧ излучения.

Волокнистые материалы с наномодифицированной поверхностью представляют значительный интерес с точки зрения защиты от СВЧ излучения [101-104]. Металлизированная защита от СВЧ излучения известна давно, однако в традиционном варианте этот метод предполагает использования значительных материальных затрат, что снижает диапазон применения защиты, и не вполне отвечает современным требованиям рациональности и эффективности.

В случае применения наноструктур появляется возможность реализации уникальных свойств материалов с ультрадисперсными элементами, которые имеют огромную развитую поверхность, что позволяет при малых долях наноструктур достигать высоких служебных характеристик модифицированных материалов.

Оксид висмута используется в Ni–Zn-ферритовых радиопоглощающих материалах [105], и ряде других случаях, что указывает на перспективы применения этого металла в задачах защиты от СВЧ излучения [106-111].

В работах автора настоящего исследования [112, 113] рассмотрены методы изготовления и свойства текстильных материалов с наночастицами висмута, предназначенные для защиты от СВЧ излучения [114-123].

3.3.1. Модифицирование текстильных материалов наночастицами висмута

В качестве основной технологической схемы использовали жидкофазную технологию обработки текстильного материала, обоснование которой выполнено ранее (п. 3.2.).

В качестве реагента-предшественника использовался нитрат висмута. Технологическая жидкофазная схема обработки текстильного материала с нанесением наночастиц висмута включала:

- подготовка поверхности волокон ТМ перед нанесением композиции-предшественника НЧ;
- замачивание текстильного материала в растворе, содержащем соль висмута и восстановитель;
- 100% отжим тканей на отжимном каландре;
- сушку при 100-110 °С в течение 10-15 минут и термообработку при 150°С в течение 5-7 минут (для образования наночастиц висмута и их внедрения в структуру волокна).

Условия и результаты опытов приведены в таблице 25.

Таблица 25. Показатели восстановленного на ткани висмута в форме наночастиц.

№ примера	Масса висмута в растворе $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, г	Масса висмута в восстановленном растворе, г	Содержание висмута на ткани, мг/г
1	1,0	0,8	3,390
2	0,9	0,7	5,610
3	1,2	1,0	7,300
4	1,1	0,8	2,500
5	1,3	1,1	5,100
6	0,7	0,65	3,640
7	1,0	0,8	2,260
8	0,8	0,7	3,530
9	1,2	1,0	2,470
10	1,1	0,9	3,070

В эксперименте приняты следующие обозначения:

- 1 – раствор нитрат висмута + боргидрид натрия,
- 2 – нитрат висмута + гидроксостаннит натрия,
- 3 – нитрат висмута + изопропанол;
- 4 – нитрат висмута + хлорид серебра,
- 5 – нитрат висмута + хлорид серебра + трилон Б,
- 6 – нитрат висмута + хлорид серебра + стеариновая кислота,
- 7 – нитрат висмута + этилендиаминтетраацетат натрия,
- 8 – нитрат висмута + стеарат натрия,
- 9 – нитрат висмута + тиомочевина,
- 10 – нитрат висмута + стеарат натрия + бензиловый спирт.

Метод определения висмута в растворе состоял в следующем. Водный раствор $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (концентрация 0,3 г/л) в течение 10 мин при температуре 100 °С и постоянном перемешивании раствора. Для определения содержания висмута в растворе до восстановления точные навески раствора помещали во взвешенный фарфоровый тигель и медленно нагревали на малом огне, после чего по охлаждении взвешивали. Для определения количества восстановленного металла в таком же количестве раствора применялся способ получения мелкокристаллического порошкообразного висмута. Способ осуществлялся путем вытеснения воздуха из раствора аргоном, затем прибавления к данным растворам особой органической смеси, состоящей из циклогексана, метилметакрилата и 2-гидроксиэтилметакрилата. Далее осуществлялось перемешивание водной и органической фаз в смесителе при pH 8, снижение стабильности коллоидной системы путём добавления этилового спирта, отделения продукта центрифугированием, промывки его этанолом, дистиллированной водой и ацетоном, вакуумной сушки продукта и его отжига в аргоне при температуре 240 °С в течение 2 ч.

Из данных табл. 27 следует, что боргидрид натрия NaBH_4 имеет высокие восстановительные свойства. Этот реагент по совокупности качеств был использован как основной.

Представляет интерес оценка влияния боргидрида натрия на исходную ткань. Обработка оксицеллюлозы боргидридом увеличивает её устойчивость по отношению к щелочам, имеет место также уменьшение пожелтения целлюлозы. Сама реакция восстановления протекает в две стадии – первоначально быстрая стадия реакции представляет собой восстановление СО-групп, а последующая медленная стадия — восстановление конечных групп.

При восстановлении боргидридом только небольшая его часть расходуется непосредственно на восстановление, большая же его часть разлагается с выделением водорода.

Уменьшение рН приводит к ускорению как реакции восстановления, так и реакции разложения. Очень высокое значение рН заметно улучшает стабильность боргидрида, но значительно увеличивает продолжительность реакции восстановления. Наиболее приемлема незабуференная система, либо система с рН около 10. Боргидрид натрия повышает коэффициент отражения в более широких пределах, чем гидросульфит цинка или перекись натрия, а восстановительное действие боргидрида заметно отличается от восстановительного действия гидросульфита цинка. Боргидрид позволяет восстановить целлюлозу и придать устойчивость хлопковому материалу к обработкам, а также повышения стабильности белизны.

На рис. 53 представлены микрофотографии поверхности исходной ткани и материала, обработанного NaBH_4 . В результате воздействия данным реагентом целлюлозная ткань не подверглась никаким изменениям, что доказывает возможность использования боргидрида натрия в качестве восстановителя на хлопчатобумажном материале. Таким образом, показана принципиальная возможность применения боргидрида для обработки целлюлозного материала.

Проведено восстановление соли висмута боргидридом натрия на целлюлозной ткани. На рис. 54 показана поверхность материала, в структуре которого находится висмут в форме наночастиц.

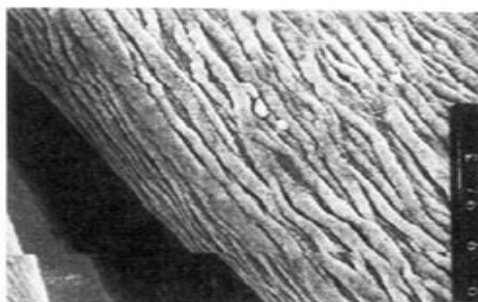


Рисунок 53. Микрофотография поверхности хлопкового материала, обработанного боргидридом натрия.

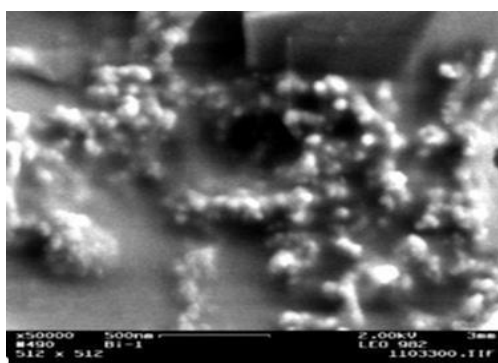


Рисунок 54. Микрофотография поверхности материала, модифицированного наночастицами висмута.

Как и в случае с наносеребром, задача идентификации наноосадка состоит в определении фазового состава наночастиц на основе использования метода рентгеновской дифракции (глава 2). На рис. 55 представлена дифракторграмма наночастиц осадка на ткани.

По расположению дифракционных пиков можно утверждать, что наноосадок представлен металлическим висмутом.

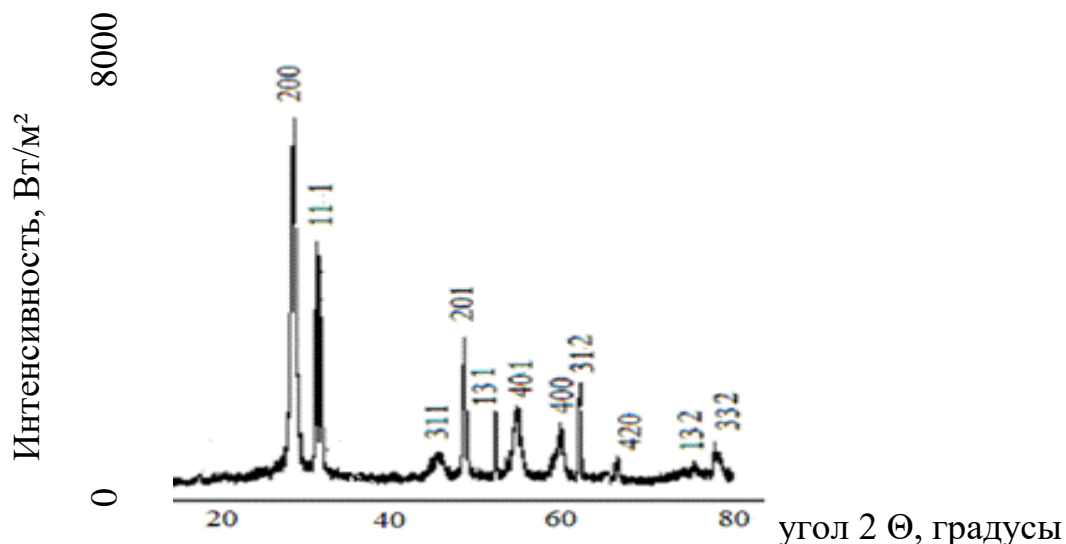
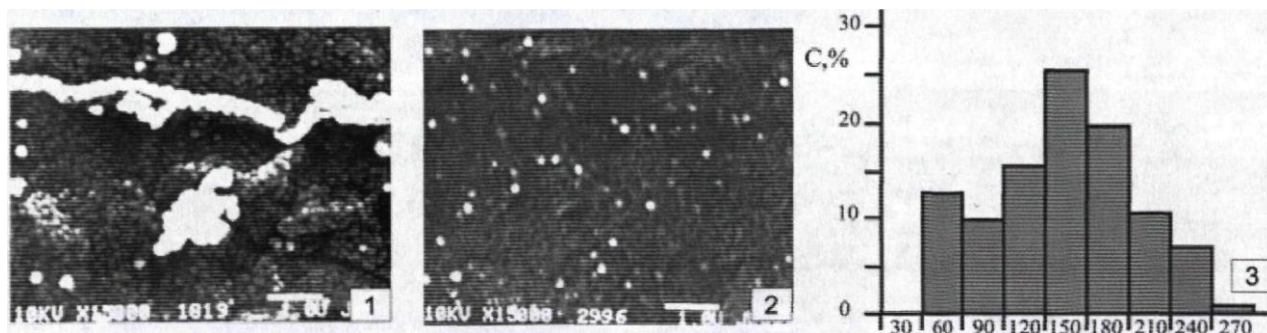


Рисунок 55. Дифрактограмма наночастиц висмута. Рентгеновский дифрактометр ДРОН- 7 М.

Образование частиц Bi на поверхности текстильных материалов было установлено с помощью атомно-силовой микроскопии. Электронные микрофотографии ткани, содержащей висмут, показали, что восстановление наночастиц металла с помощью различных восстановителей происходило неодинаково.

Применение NaBH_4 приводило к образованию ровных покрытий висмута на материале, состоящих из сферических частиц металла. Наночастицы висмута образовали структуры в форме жгутов на поверхности, видимые уже при малом увеличении. В то же время при большем увеличении становится очевидным, что на некоторых участках материала наночастицы образовывали большие агломераты. Данные структуры были впервые получены из водного раствора на текстильном материале. Сплошные покрытия на материале образовывались при молярном соотношении более 4. Из этого следует, что в случае превышения концентрации восстановителя по отношению к соли висмута реакция восстановления проходила лишь на поверхности ткани, не позволяя наночастицам проникать в её объем. При молярном соотношении менее 4 наночастицы восстановленного висмута были расположены на поверхности. Размеры частиц металла находились в области 30-250 нм.



Размер частиц, нм

Рисунок 56: 1 и 2 — микрофотографии поверхности текстильного материала, содержащего наночастицы висмута, полученные при восстановлении боргидридом натрия NaBH_4 при условии молярного соотношения 25, содержание висмута 4.9 масс. % (1); при $\text{MC}=0.25$, содержание висмута 0.6 масс. % (2); 3 — распределение наночастиц висмута по размерам в образце, полученном при $\text{MC}=0.25$.

Для оценки среднего размера наночастиц использовали метод уширения дифракционных линий при рентгеноструктурном анализе (глава 2). В результате установлено, что средний размер наночастиц висмута составил 52 ± 18 нм.

В результате работ, представленных в настоящем разделе:

- разработан жидкофазный метод изготовления модифицированного текстильного материала с наночастицами висмута;
- показано, что в результате проведённых испытаний получены наночастицы висмута;
- из водного раствора на текстильном материале были получены агломераты наночастиц висмута, придающие ткани радиозащитные свойства;
- показано, что наночастицами висмута в модифицированном текстильном материале имеют размеры 52 ± 18 нм;
- изготовлена опытная партия образцов модифицированного текстильного

материала для проведения испытаний влияния СВЧ излучения на материал.

3.3.2. Изучение свойств текстильных материалов различных типов, содержащих наночастицы висмута

Представляет интерес оценка адгезионной связи между волокнами и наночастицами серебра. Взаимодействие волокон и наночастиц имеет сложный характер, и определяется физико-химическими, поверхностными, микроструктурными и другими процессами на границе фаз (глава 2).

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 (при проведении 6 стирок и химической чистки). На рис. 57 приведена экспериментальная информация по содержанию висмута в целлюлозном материале после стирок.

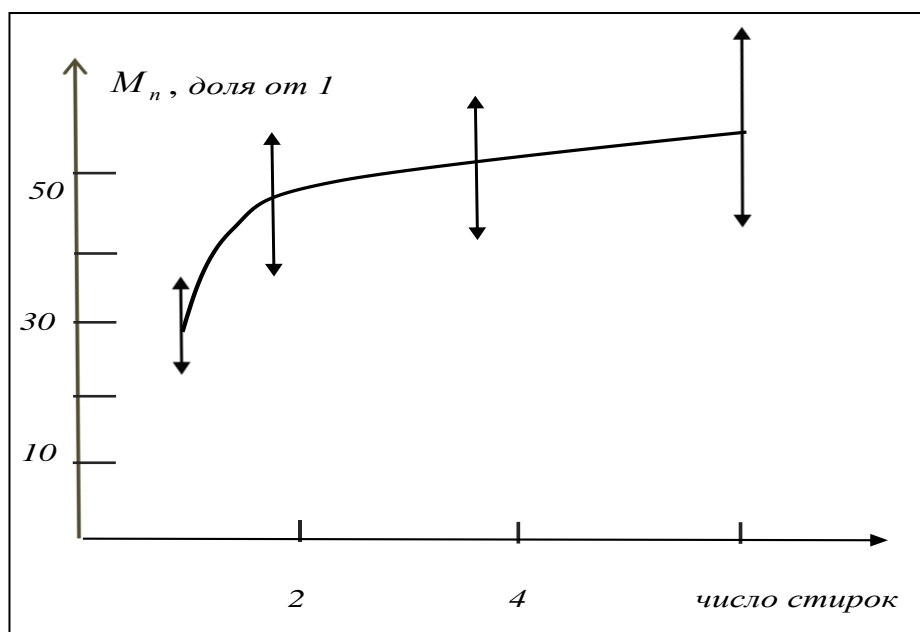


Рисунок 57. График зависимости доли потерянных наночастиц висмута (по массе) в зависимости от числа стирок.

После первой стирки вымывается около 30 % висмута. Вымывание висмута

по мере увеличения числа стирок объясняется тем, что прочность связи волоконно-наночастицы имеет статистический характер. Средняя массовая доля висмута M_{Bi} в образце при одинаковом режиме обработки составила 2,73 мг/г.

В таблице 26 приведена полученная информация по содержанию висмута при одном и том же режиме обработки для тканей, имеющих различную поверхностную плотность.

Таблица 26. Зависимость средней массовой доли висмута в ткани от её поверхностной плотности

Вид текстильного полотна	Поверхностная плотность ткани, г/м ²	Средняя массовая доля висмута M_{Bi} в образце, мг/г
Льняная ткань	231	12,07
Хлопко-льняная (70/30)	187	7,02
Лавсановая (ПЭ)	151	3,12
Лавсановая (ПЭ)	176	3,64
Лавсановая (ПЭ)	186	4,77
Лавсановая (ПЭ)	201	5,16

На рис. 58 представлен график, на котором отражена зависимость средней массовой доли восстановленного металла в образце материала от поверхностной плотности.

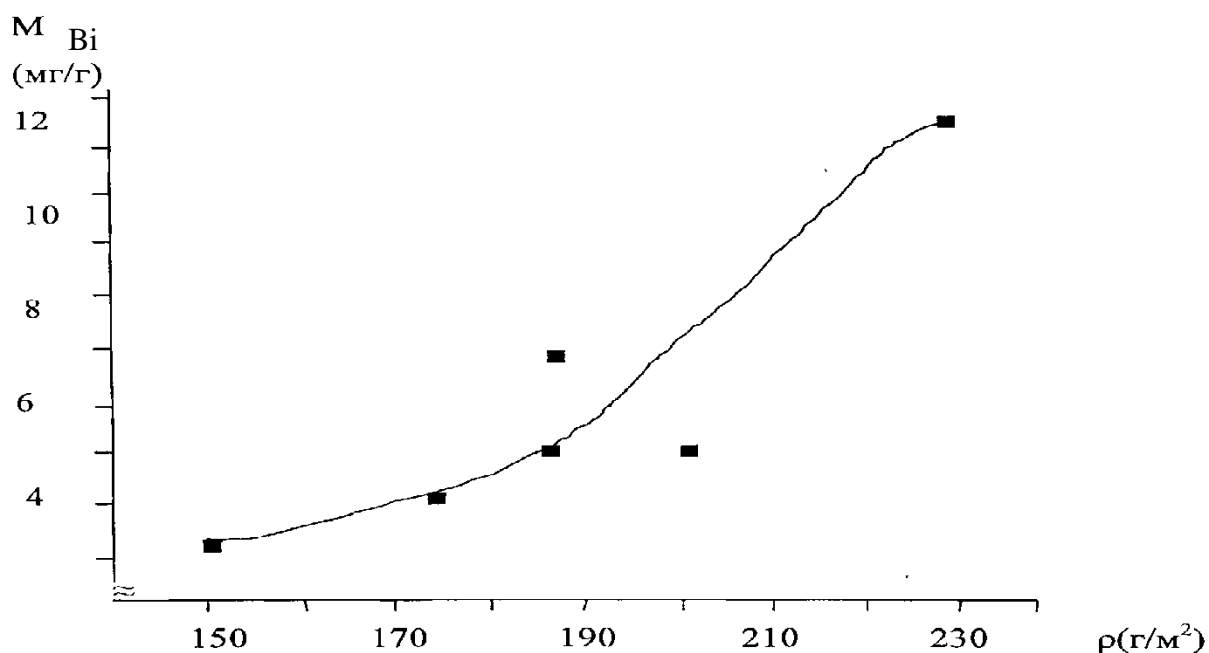


Рисунок 58. Зависимость средней массовой доли висмута в образце ткани от поверхностной плотности

Из графика видно, что с увеличением поверхностной плотности ткани наблюдается рост средней массовой доли висмута в образце.

3.3.3. Экспериментальные исследования влияния СВЧ излучения на хлопчатобумажный материал.

Испытания проводили при нетепловом воздействии СВЧ излучения на хлопчатобумажные материалы. Нетепловым влиянием СВЧ излучения на объект является кратковременное воздействие СВЧ излучения при стабилизированном уровне СВЧ мощности, когда изменения температуры объекта в целом не происходит.

Эксперимент осуществлялся в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН. СВЧ воздействие на образец проводилось в камере специальной модульной установки на частоте 2450 МГц при мощности 700 Вт. После СВЧ воздействия определялись прочностные свойства целлюлозных материалов по ГОСТ 381-72 с помощью разрывной машины РМ-3.

Исследования показали, что нетепловое воздействие СВЧ излучения повышает относительную разрывную нагрузку хлопчатобумажных тканей по сравнению с необлучёнными в зависимости от времени обработки материала на 12 – 15% (рис. 59). Здесь и далее зависимости построены по средним значениям существующей величины при десятикратном повторении измерений при одних и тех же условиях.

Через 7 и 30 дней после обработки целлюлозных тканей в СВЧ электромагнитном поле осуществляли контроль стабильности их прочностных свойств. Определена малая релаксация относительной разрывной нагрузки на 3-6 %. Энергия электромагнитного излучения переходит в тепло непосредственно в материале. В результате равномерного объёмного нагрева температура внутренних слоев волокнистых материалов несколько выше, чем наружных, в результате чего повышается прочность.

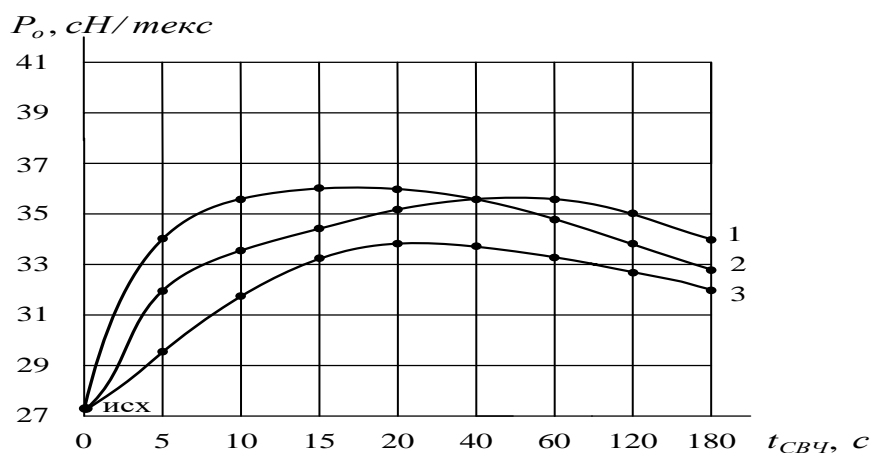


Рисунок 59. Влияние времени СВЧ обработки $\tau_{СВЧ}$ хлопчатобумажных тканей на относительную разрывную нагрузку. Проводились измерения: 1- сразу после обработки, 2 - через 7 дней, 3 - через 30 дней (исх. – без СВЧ воздействия).

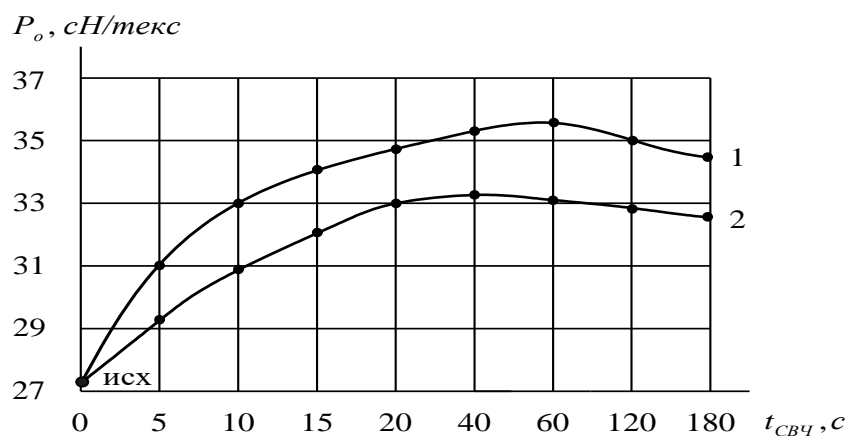


Рисунок 60. Влияние времени СВЧ обработки $\tau_{СВЧ}$ хлопчатобумажных тканей на удельную относительную разрывную нагрузку, при различном расположении в СВЧ камере: 1 - горизонтальное, 2 – вертикальное.

Исследования влияния расположения материала в камере со стоячей волной показали, что СВЧ воздействие дает более высокий эффект при вертикальном расположении образца хлопчатобумажных тканей, чем при горизонтальном (рис. 60). Этот факт показывает влияние напряжённости электромагнитной волны на изменение свойств изучаемого материала.

3.3.4. Испытание модифицированного хлопчатобумажного материала с наночастицами висмута на воздействие СВЧ излучением

На следующем этапе работ выполняли испытание на стойкость к воздействию СВЧ-излучения модифицированных текстильных материалов с наночастицами висмута, полученные по разным технологиям (табл. 28).

Образец ткани 4 позволяет достичь уровня ослабления электромагнитного СВЧ излучения, достаточного для обеспечения экранировки ЭМП при решении ряда задач обеспечения электромагнитной совместимости в диапазоне частот до 1 ГГц (30 дБ). Снижение ослабления ЭМИ со значительных величин 80 дБ на частотах ~ 1 МГц до 30 дБ на частоте 1 ГГц связано с особым эффектом, при

котором происходит так называемое "просачивание" поля. Образцы тканей 6 и 8 близки между собой по радиофизическим характеристикам. Они позволяют обеспечить малое ($\sim -5...-12$ дБ) ослабление ЭМИ в коаксиальном тракте на частотах до 8 ГГц и порядка 13...14 дБ (6), 7.5...16 дБ (8) – в волноводном тракте, где в меньшей степени учитывается электрический контакт образца с направляющей структурой. Образец ткани 6 демонстрирует коэффициент ослабления ЭМИ 8дБ и более в диапазоне частот до 10 ГГц, на частоте 15 ГГц ослабление уменьшается до величины порядка 6 дБ, что связано со структурной особенностью включения проводящих нитей в ткань. С другой стороны, в диапазоне частот выше 1 ГГц коэффициент ослабления увеличивается из-за несплошных электропроводящих включений в нити. В то же время в образцах тканей 8 и 1 на частоте 15 ГГц наблюдается анизотропия ослабления ЭМИ, обусловленная структурой обработанной ткани.

Таблица 28. Текстильные материалы, исследованные на стойкость к СВЧ излучению.

Ткань	Номер образца	Содержание висмута, мг/г
Исходная	К	0
Нитрат висмута + боргидрид натрия	1	3,390
Нитрат висмута + гидроксостаннит натрия	2	5,610
Нитрат висмута + изопропанол	3	7,300
Нитрат висмута + хлорид серебра	4	2,500
Нитрат висмута + хлорид серебра + трилон Б	5	5,100
Нитрат висмута + хлорид серебра + стеариновая кислота	6	3,640
Нитрат висмута + этилендиаминтетраацетат натрия	7	2,260
Нитрат висмута + стеарат натрия	8	3,530
Нитрат висмута + стеарат натрия + тиомочевина	9	2,470
Нитрат висмута + стеарат натрия + бензиловый спирт	10	3,070

Для испытаний использовались образцы квадратной формы размером 50x50 мм. Измерения при частоте 1 ГГц осуществлялись на экспериментальном лабораторном стенде на базе измерителя комплексных коэффициентов передачи ,

который сопряжён с компьютерной системой регистрации и обработки сигнала.

Измерения на частоте 10 ГГц проводились в секциях волноводов в форме прямоугольников 23×10 мм и 16×8 мм при нормальном падении электромагнитной волны на образец, который полностью заполнял сечение линии. Динамический диапазон составлял 80 дБ. В таблице 29 представлены результаты испытаний стойкости тканей, металлизированных наночастицами висмута, к воздействию СВЧ-излучения.

Таблица 29. Результаты определения коэффициента пропускания ЭМИ тканей, дБ.

Количество стирок	Частота	Ткани									
		4		6		1		8		5	
		1 ГГц	10 ГГц	1 ГГц	10 ГГц	1 ГГц	10 ГГц	1 ГГц	10 ГГц	1 ГГц	10 ГГц
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

Наилучшей по коэффициенту пропускания СВЧ излучения является ткань 1, обработанная раствором нитрата висмута и боргидрида натрия, а наихудшей – ткань 4, обработанная нитратом висмута и хлоридом серебра.

Ткани с наночастицами висмута открывают новые возможности для решения как повседневных, так и специальных задач в области экранирования электромагнитных полей.

3.3.5. Анализ результатов воздействия СВЧ излучения на модифицированные материалы с различным содержанием наночастиц висмута.

Определяли типичные амплитудно-частотные характеристики модифицированных хлопчатобумажных тканей, изготовленных по разным технологиям. Измерения проведены в лаборатории ФГБНУ «Научно-исследовательский институт медицины труда». Измерения проводились в закрытой коаксиальной ячейке, встроенной в тракт с распространяющейся волной. Динамический амплитудный диапазон измерений составляет 110 дБ. Экспериментальные данные обработаны методом фильтрации-сглаживания.

Все образцы показали низкие коэффициенты пропускания ЭМИ в метровом, дециметровом диапазонах длин волн и могут быть использованы для защиты от СВЧ излучения. На рис. 61 – 66 приведены графики зависимостей коэффициентов экранирования хлопчатобумажных тканей от частоты излучения для модифицированных материалов с различным содержанием наночастиц висмута, полученных по разной технологии. Максимальная концентрация висмута в образцах с учётом гигиенических нормативов "Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны ГН 2.2.5.1313-03" [124] составила 5,5 мг/г ткани.

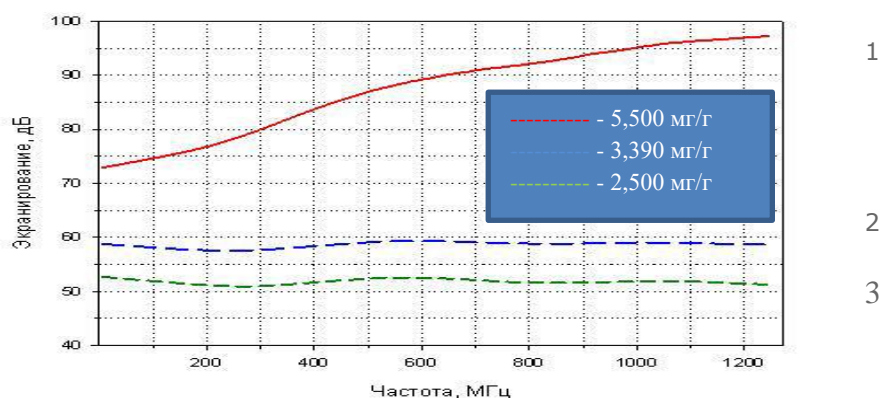


Рисунок 61. Коэффициент экранирования хлопчатобумажных тканей, обработанных нитратом висмута и боргидридом натрия, с различным содержанием металла.

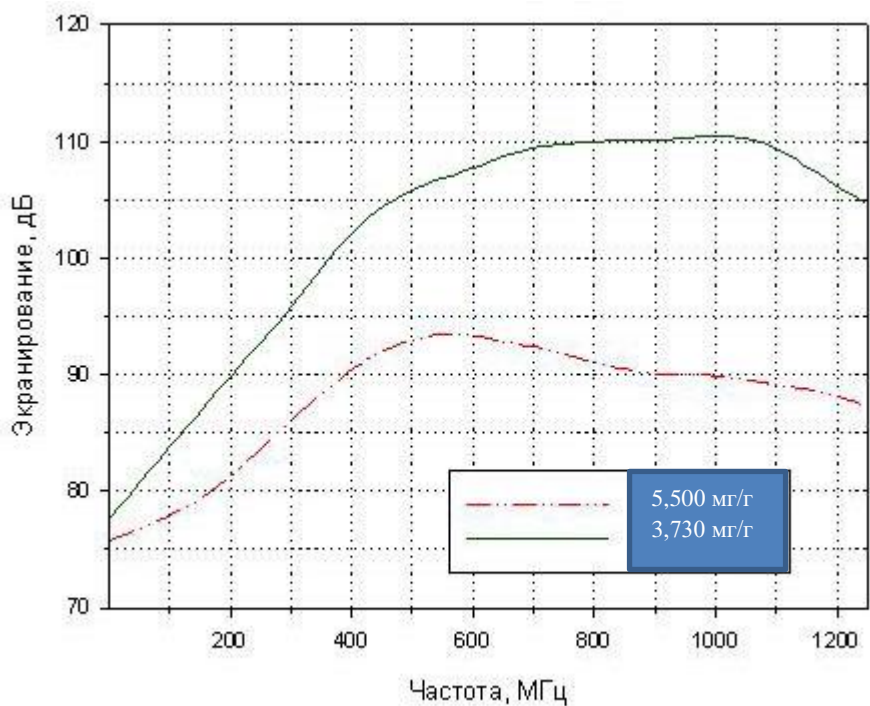


Рисунок 62. Коэффициент экранирования хлопчатобумажных тканей, обработанных нитратом висмута и гидроксостаннитом натрия, с различным содержанием металла.

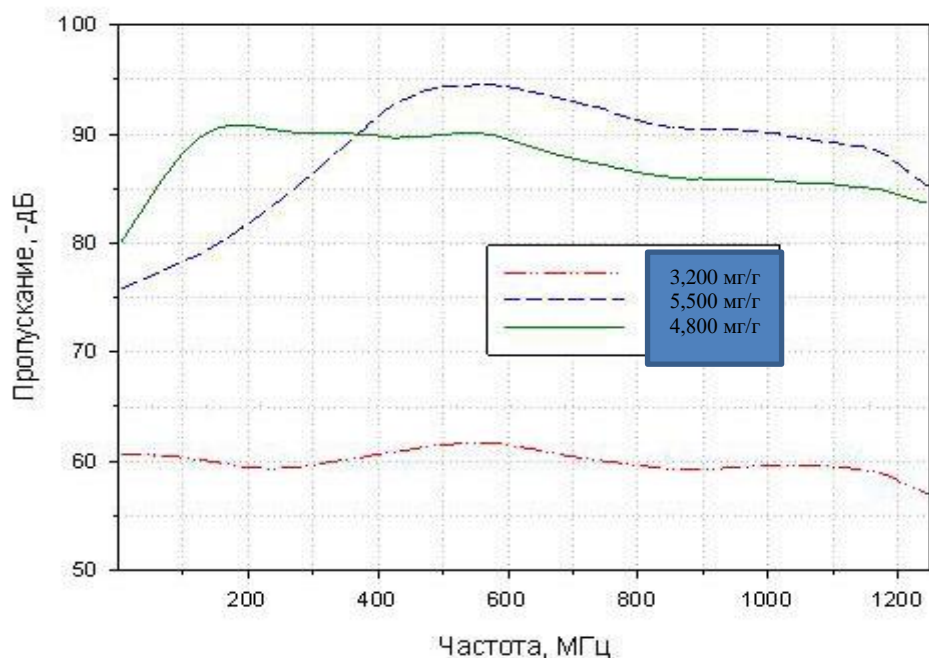


Рисунок 63. Коэффициент экранирования хлопчатобумажных тканей, обработанных нитратом висмута и хлоридом серебра, с различным содержанием металла.

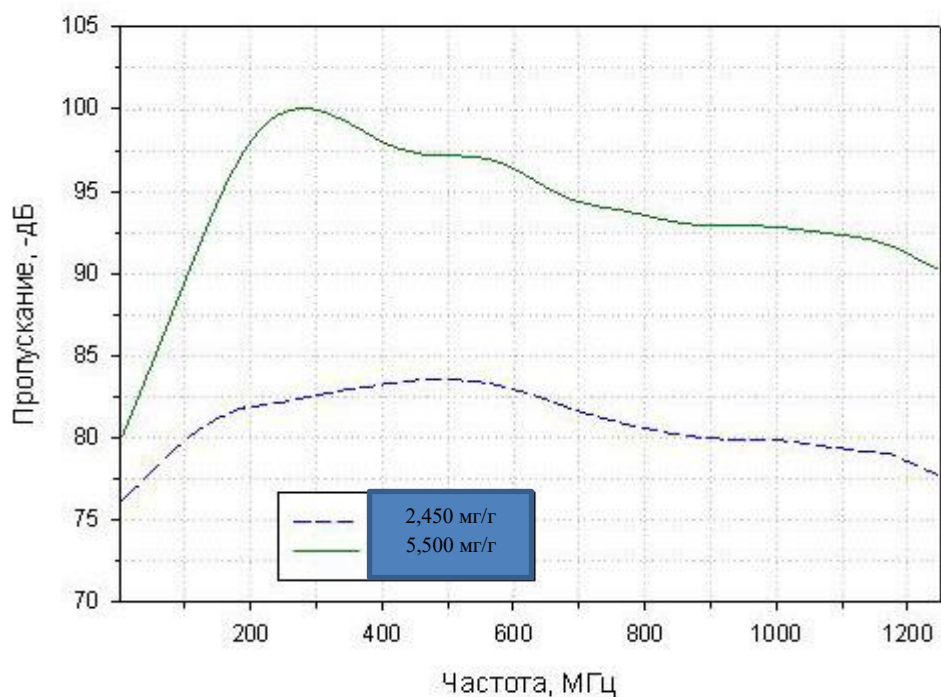


Рисунок 64. Коэффициент экранирования хлопчатобумажных тканей, обработанных нитратом висмута, хлоридом серебра и трилоном Б, с различным содержанием металла.

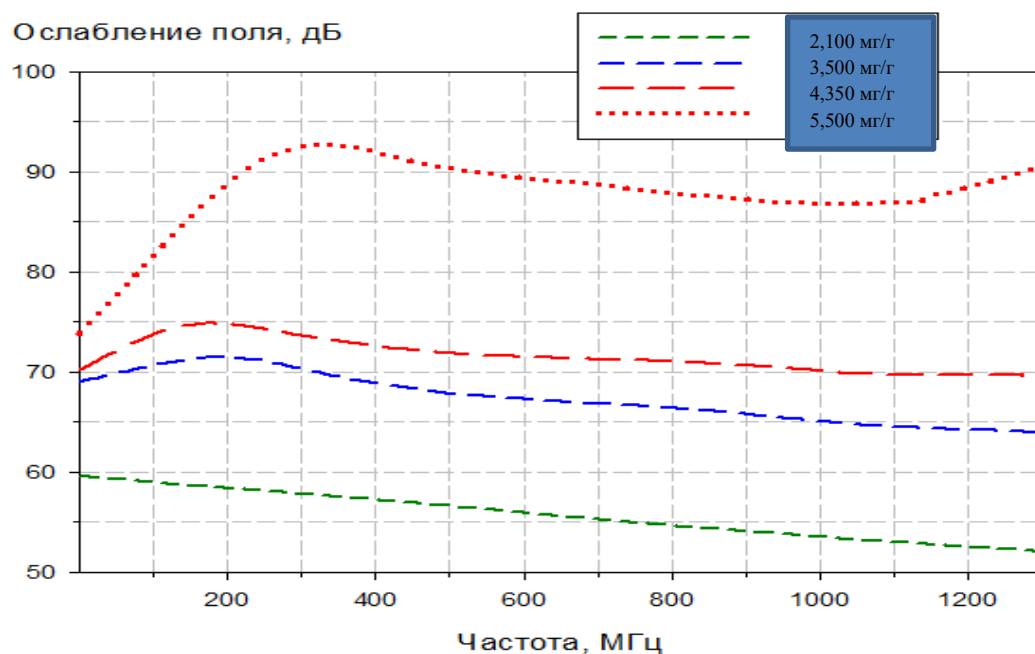
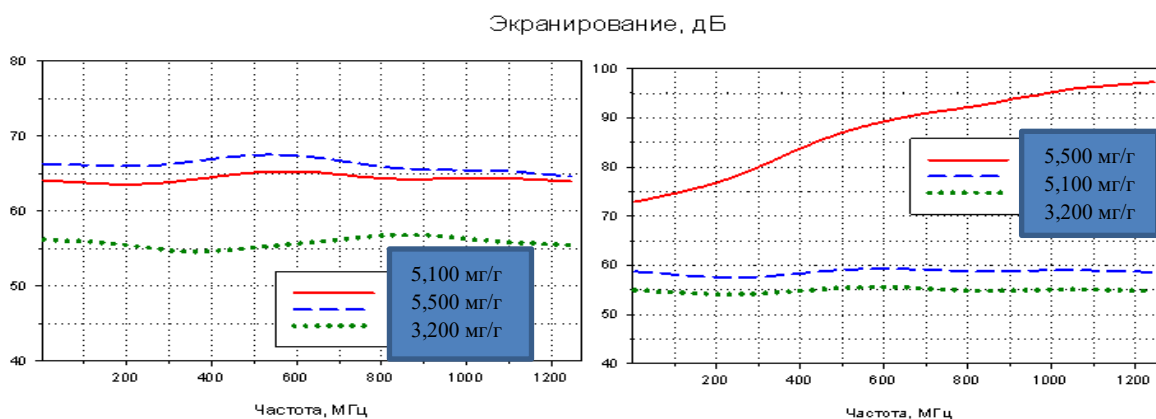


Рисунок 65. Коэффициент экранирования хлопчатобумажных тканей, обработанных нитратом висмута и стеаратом натрия с различным содержанием металла.



а

б

Рисунок 66. Коэффициент экранирования хлопчатобумажных тканей, обработанных нитратом висмута и стеаратом натрия, с различным содержанием металла: а – с тиомочевинной, б – с бензиловым спиртом.

Из графиков видно, что коэффициент экранирования наиболее высок у тканей, содержащих 5,5 мг висмута на 1 г ткани. Для дальнейшего исследования были подготовлены образцы хлопчатобумажных тканей, обработанные солью висмута и различными восстановителями, содержащие 5,5 мг восстановленного висмута на 1 г ткани (табл. 30).

Таблица 30. Коэффициент экранирования образцов хлопчатобумажной ткани, содержащей 5,5 мг висмута / 1 г ткани.

Образец	Коэффициент экранирования, дБ, на частотах, МГц				
	100 МГц	300 МГц	500 МГц	750 МГц	1000 МГц
1	60	65	73	-	> 75
2	52	60	56	-	62
3	58	68	66	-	70
4	55	56	57	57	58
5	61	66	58	-	58
6	65	67	64	59	61
7	71	80	73	> 80	> 80

В эксперименте приняты обозначения:

- 1 – стеарат натрия + тиомочевина,
- 2 – стеарат натрия + бензиловый спирт,
- 3 – стеарат натрия,
- 4 – хлорид серебра и трилон Б,
- 5 – хлорид серебра,
- 6 – гидроксостаннит натрия,
- 7 – боргидрид натрия.

Из результатов испытаний видно, что лучший 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.

На частоте 300 МГц коэффициент экранирования образца, содержащего наночастицы висмута, восстановленного боргидридом натрия, выше коэффициента экранирования образца 4 (восстановитель – хлорид серебра и трилон Б) на 30%.

3.3.6. Сравнительная характеристика результатов воздействия СВЧ излучения на модифицированные материалы с наночастицами висмута, полученные по разной технологии.

С целью исследования влияния типа текстильного материала на коэффициент экранирования были изготовлены образцы модифицированных тканей, характеристика которых приведена в таблице 31.

Таблица 31. Характеристика различных текстильных материалов, содержащих наночастицы висмута.

Наименование ткани	Волокно, артикул	Поверхностная плотность, г/м ²	Содержание висмута на ткани, мг/г
Ситец	Хлопок, арт. 19	101	3,390
Фланель	Хлопок, арт. 3038	175	5,610
Рогожка	Лён, арт. 06243	180	2,260
Велюр	Шерсть, арт. 3511	380	7,300
Шотландка	Искусственный шёлк, арт. 42029	110	2,500
Саржа	Хлопок и полиэфир, арт. 3155	182	5,100
Капрон	Полиамид, арт. 2163	330	3,640

Способ изготовления образцов модифицированных тканей заключался в химическом восстановлении нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (масса 2 г) боргидридом натрия NaBH_4 (масса 1 г) в водном растворе (объём 2 л) и обработке текстильных материалов размером 1 м x 1 м в течение 10 мин при температуре 100 °С и постоянном перемешивании раствора. Обработка материалов осуществлялась по схеме, применявшейся в предыдущих испытаниях. Она включала в себя замачивание в растворе, 100% отжим, сушку при 100-110 °С в течение 10-15 минут и термообработку при 105 °С в течение 5-7 минут.

Определяли различные амплитудно-частотные характеристики нескольких типов тканей. Измерения проводились в лаборатории ФГБНУ «Научно-исследовательский институт медицины труда».

Измерения в диапазоне частот 900 – 2450 МГц осуществлялись на

лабораторном стенде на базе измерителя комплексных коэффициентов передачи, сопряженного с системой обработки сигнала. При ослаблениях свыше 80 дБ использовалась вторичная калибровка прибора на уровне ослабления -30 дБ. Коэффициент экранирования, выраженный в логарифмических единицах (дБ) равен коэффициенту пропускания, взятому с обратным знаком.

В табл. 32 представлены данные по коэффициентам экранирования образцов различных типов тканей с наночастицами висмута.

Таблица 32. Коэффициент экранирования образцов различных типов тканей с наночастицами висмута.

Параметр		Уровни ППЭ, мВт/см ²			Кэ, 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
ФОН		1,80	3,20	2,70			

Из результатов исследования видно, что фланелевая ткань имеет наиболее высокое значение коэффициента экранирования при частоте 2450 МГц. При воздействии более низких частот наиболее высокими защитными показателями обладают фланель и лён. При частоте 900 МГц различие в экранировании тканей различается несущественно: наилучшие показатели у фланели, шерсти, капрона и саржи. Указанные ткани могут быть использованы в качестве эффективных средств экранирования ЭМИ в данных диапазонах.

3.3.7. Исследование радиозащитных свойств металлизированных текстильных материалов. Изучение зависимости рассеивающей способности металлизированных тканей в СВЧ диапазоне от типа материала.

Согласно данным, полученным ранее в настоящей работе, способность к рассеянию электромагнитных волн текстильного материала, содержащим наночастицы висмута, существенно возрастает с уменьшением длины волны воздействующего излучения. Для исследования данного вопроса были проведены испытания по определению поглощения и отражения сверхвысокочастотного излучения образцами текстильного материала различных типов, содержащих наночастицы висмута.

Для проведения испытаний подготовлены три серии образцов с различным содержанием наночастиц висмута в объёме материала. Исследовались пять образцов в каждой из серий. Среднее массовое содержание металла в ткани составляло:

- в ткани I серии - 3,39 мг/г;
- в ткани II серии - 17,55 мг/г;
- в ткани III серии - 23,49 мг/г.

Обозначения образцов: 1 – шёлк, 2 – ситец, 3 – лён, 4 – шерсть, 5 – фланель.

Результаты измерений приведены в таблицах 34 - 38.

Таблица 33. Потери на рассеяние (дБ) на частоте 7,6 ГГц

Номер серии	Номер образца					
	1	2	3	4	5	1+2+3+4+5
I	0	0	0	0	0	0
II	0	0	0	0	0	0
III	0	0	0	0	0	0

Таблица 34. Потери на рассеяние (дБ) на частоте 15,3 ГГц

Номер серии	Номер образца					
	1	2	3	4	5	1+2+3+4+5
I	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
II	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,7
III	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	1,3

Таблица 35. Потери на отражение (дБ) на частоте 15,3 ГГц

Номер серии	Номер образца					
	1	2	3	4	5	1+2+3+4+5
I	0	0	0	0	0	0,2
II	0	0	0	0	0	0,2
III	0	0	0	0	0	0,4

Таблица 36. Потери на рассеяние (дБ) на частоте 26 ГГц

Номер серии	Номер образца					
	1	2	3	4	5	1+2+3+4+5
I	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3
II	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,7
III	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	1,9

Таблица 37. Потери на отражение (дБ) на частоте 26 ГГц

Номер серии	Номер образца					
	1	2	3	4	5	1+2+3+4+5
I	0	0	0	0	0	0,2
II	0	0	0	0	0	0,2
III	0	0	0	0	0	0,4

В результате проведенных испытаний стало очевидным, что при уменьшении длины волны СВЧ излучения наблюдается увеличение потерь на рассеяние. Потери растут с увеличением количества наночастиц висмута, содержащегося в текстильном материале. При этом данный эффект усиливается с увеличением толщины ткани, что подтверждает наличие потерь на рассеяние СВЧ волны.

Согласно Постановлению 848-70 «Санитарные нормы и правила при работе с источниками электромагнитных полей высоких, ультравысоких и сверхвысоких частот» за результат проведенных испытаний принимают среднеарифметическое значение эффективности экранирования (Э).

Таким образом, можно определить, что потери на рассеяние проходящей электромагнитной волны на СВЧ частотах для ткани толщиной 0,3 мм, содержащей наночастицы висмута, составляют не более нескольких процентов. Однако при увеличении толщины ткани до 1,5 мм потери на рассеяние значительно растут и уже для частоты, находящейся на границе между СВЧ и КВЧ диапазонами (26 ГГц), достигают половины от мощности проходящей электромагнитной волны.

3.3.8. Определение физико-механических характеристик материала с наночастицами висмута.

На рис. 67 – 71 представлены диаграммы некоторых физико-механических характеристик натуральных тканей до и после процесса обработки тканей наночастицами висмута.

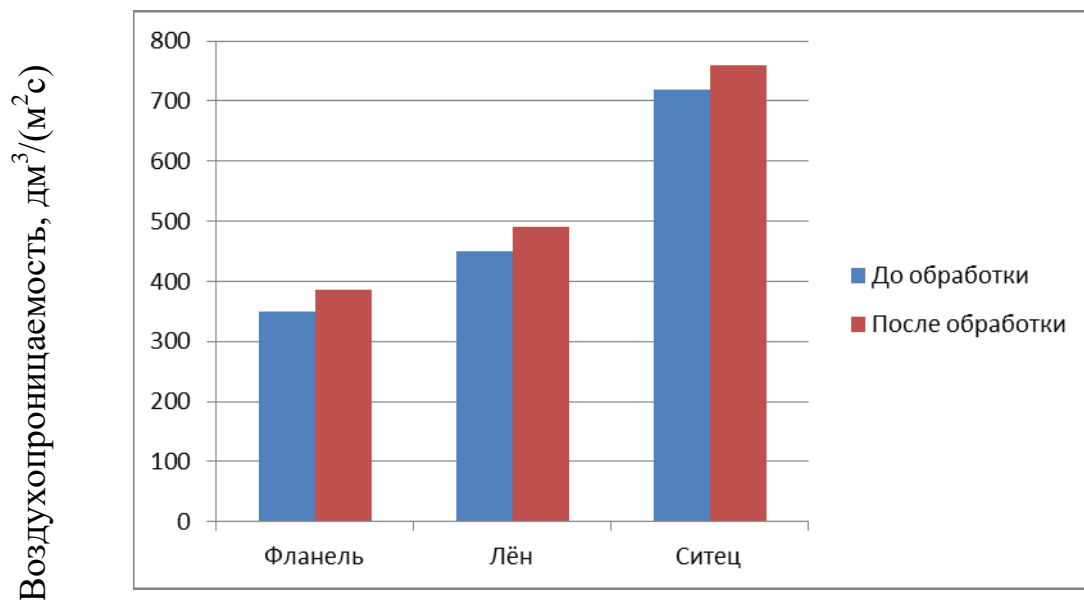


Рисунок 67. Воздухопроницаемость тканей до и после обработки.

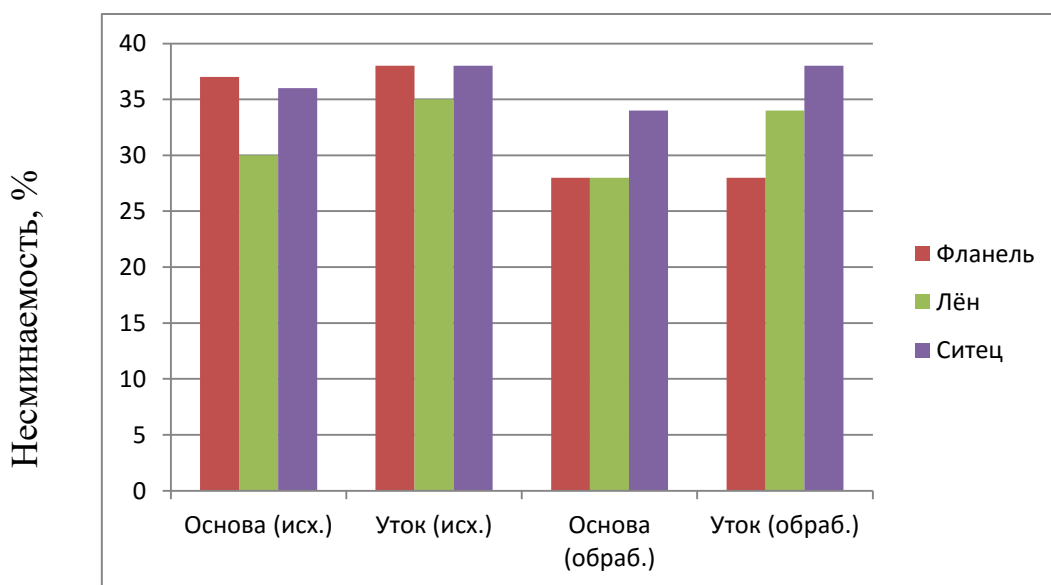


Рисунок 68. Несминаемость тканей до и после обработки.

Относительное разрывное удлинение,
%

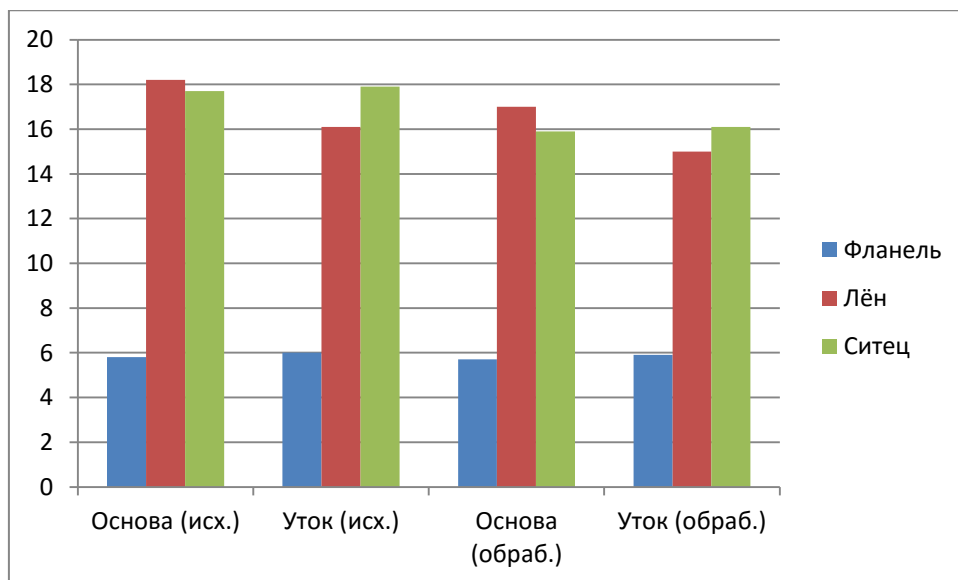


Рисунок 69. Относительное разрывное удлинение тканей до и после обработки.

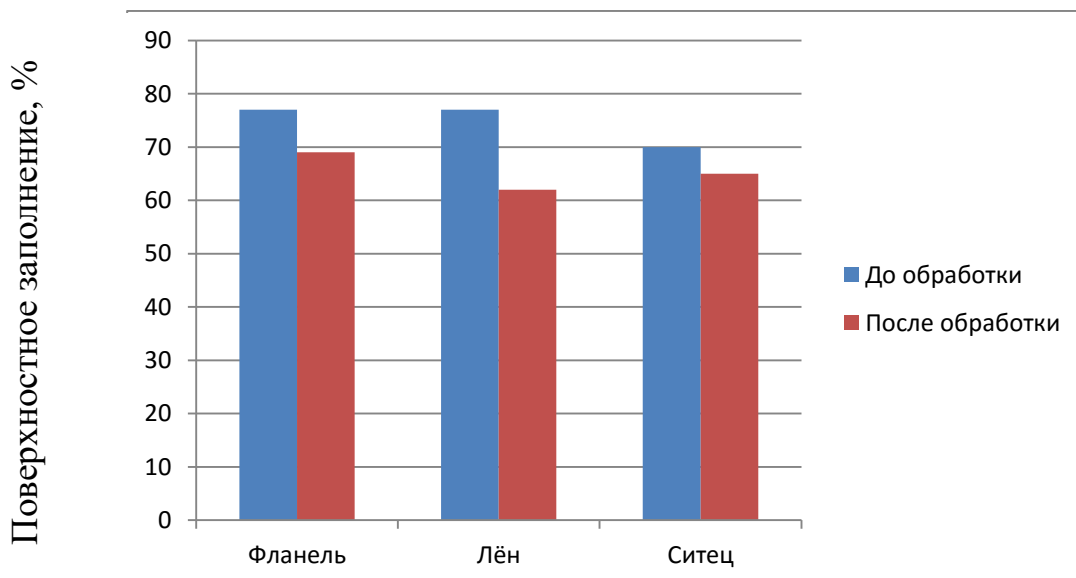


Рисунок 70. Оценка поверхностного заполнения тканей до и после обработки.

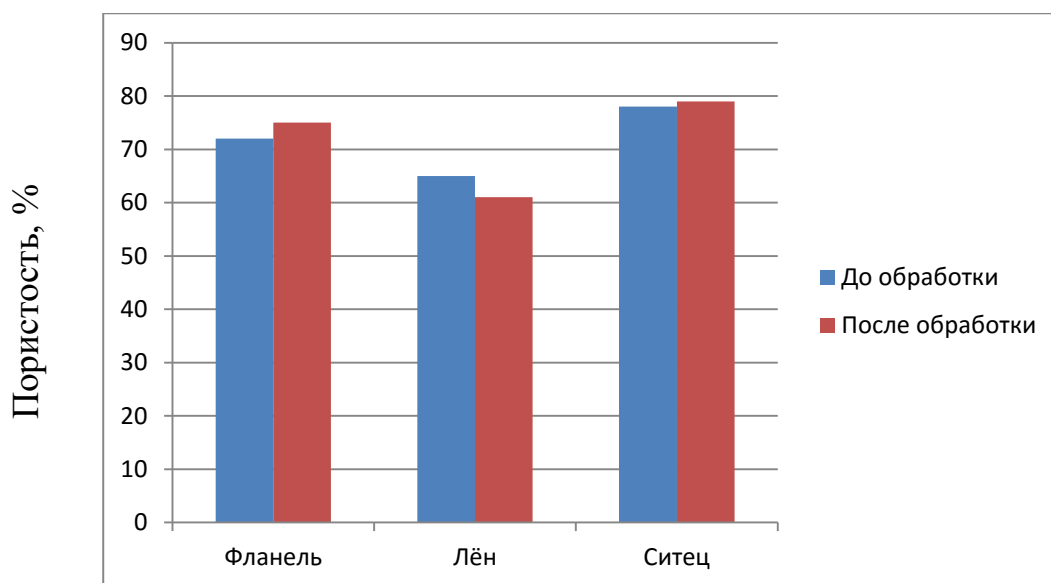


Рисунок 71. Оценка пористости тканей до и после обработки.

Оценка механических параметров исходных образцов тканей и образцов с наночастицами висмута показывает, что все материалы соответствуют требованиям ГОСТ 29223-91 [125]. Воздействие, которому подвергались ткани в результате обработки не приводит к заметным изменениям. Существующие отличия в различных показателях связаны с присутствием воды в процессе заключительной отделки, потоки которой вызывают дополнительный эффект. Происходит небольшая дополнительная усадка материала. При этом основные потребительские свойства остаются практически неизменными.

Таким образом, разработан жидкофазный метод изготовления модифицированного текстильного материала с наночастицами висмута. На основе экспериментальных исследований влияния СВЧ излучения на модифицированный текстильный материал показано, что:

- по коэффициенту ослабления СВЧ излучения наиболее перспективна ткань, изготовленная с использованием боргидрида натрия;
- тип ткани (лен, фланель, шерсть, ситец и др.) оказывает определенное воздействие на коэффициент экранирования;
- 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;

- материал для защиты от электромагнитных излучений может широко применяться, так как обеспечивает безопасность в различных частотных диапазонах.

Оценка механических параметров полученных тканей показала, что их основные потребительские свойства в результате обработки остаются практически неизменными.

3.4. Выводы по главе 3

1. Разработана жидкофазная технология модификации текстильных материалов наночастицами серебра с устойчивыми биоцидными свойствами.
2. Разработана жидкофазная технология модификации текстильных материалов наночастицами висмута с устойчивыми противорадиационными свойствами.
3. На основе комплекса испытаний установлено, что модифицированная наночастицами серебра хлопчатобумажная ткань обладает биоцидными свойствами в разной степени в зависимости от метода обработки.
4. На основе экспериментальных исследований влияния СВЧ излучения на модифицированный текстильный материал показано, что:
 - по коэффициенту ослабления СВЧ излучения наиболее перспективна ткань, подготовленная с использованием боргидрида натрия в качестве восстановителя наночастиц висмута;
 - тип ткани (лен, фланель, шерсть, ситец и др.) оказывает определенное воздействие на коэффициент экранирования;
 - 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.

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 дигидрокверцетин.
2. На основании исследования степени белизны тканей показано, что наиболее полно реакция восстановления серебра на ткани прошла при использовании в качестве восстановителя дигидрокверцетина.
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-дигидрокверцетин». Данное свойство позволяет использовать дигидрокверцетин 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 лучший 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 литературных источников

1. Баллюзек, Ф. В. Лечебное серебро и медицинские нанотехнологии / Ф. В. Баллюзек, А. С. Куркуев, В. Я. Сквирский. СПб: Диля, 2008- 112 с.
2. Богданов, К. Ю. Что могут нанотехнологии? – М.: «Просвещение», 2009 – с. 15.
3. C. Meng, Li-Ying, Jian-Tao Han, Jun-Yan Zhang, Zhi-Yuan Li, Dong-Lin Qian. Preparation and Study of Polyacryamide-Stabilized Silver Nanoparticles through a One-Pot Process//Journal of Fudan University. 2006. Vol. 45. №17. P. 34-38.
4. Букина, Ю.А. Современные материалы для производства спортивной одежды и термобелья / Ю.А. Букина, Е.А. Сергеева // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. - №9. – С. 112-114.
5. Гаврилова, О.Е. Новые методы и подходы к отделке текстильных материалов из полимерных волокон / О.Е. Гаврилова, Л.Л. Никитина, Г.И. Гарипова // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. - № 7. – С. 118-120.
6. Р. Ф. Гатиятуллина, Л. Н. Абуталипова. Анализ способов модификации полимерных текстильных материалов с целью улучшения их антистатических характеристик. вестник казанского технологического университета. Выпуск № 6 / том 16 / 2013
7. Побединский В.С. Активирование процессов отделки текстильных материалов энергией электромагнитных волн ВЧ, СВЧ и УФ диапазонов. — Иваново: ИХР РАН, 2000. — 128 с.: ил.
8. И. П. Ершов, Е. А. Сергеева, Л. А. Зенитова, И. Ш. Абдуллин Модификация синтетических волокон и нитей. Обзор. СПГУТД, 2013. – С. 29.
9. Степанова, Т. Ю. Теоретическое обоснование и технология поверхностной модификации текстильных волокнистых материалов. Автореферат диссертации...доктора технических наук. 05.19.02 / Степанова Татьяна Юрьевна- Санкт-Петербург, 2013 – 16 с.
10. Сергеева, Е. А. Регулирование свойств синтетических волокон, нитей, тканей и композиционных материалов на их основе с помощью неравновесной низкотемпературной плазмы. Автореферат диссертации...доктора технических

- наук. : 05.19.01 / Сергеева Екатерина Александровна - Казань, 2010.- 16 с.
11. Мишаков, В. Ю. Развитие научно-методических основ разработки и методов исследования антимикробных и защитных материалов на нетканых волокнистых носителях. Автореферат диссертации ... доктора технических наук : 05.19.01 / Мишаков Виктор Юрьевич- Москва, 2008 – 20 с.
12. Баранова, О. Н. Разработка метода придания антисептических свойств целлюлозным текстильным полотнам бельевого ассортимента и оценка их качества. Автореферат диссертации...кандидата технических наук. 05.19.01 / Баранова Ольга Николаевна - Москва – 2012 – 21 с.
13. Пророкова Н. П. Направленное изменение свойств поверхности волокнистых материалов в процессах химико-текстильного производства: диссертация... д-ра техн. наук: 05.19.02 / Пророкова Наталия Петровна - Иваново, 2006 – 20 с.
14. Тимошина Ю. А. Разработка трикотажных и нетканых волокнистых материалов с антибактериальными свойствами диссертация...кандидата технических наук: 05.19.01 / Тимошина Юлия Александровна – Казань, 2014 – 16 с.
15. Пат. 2350356 Российская Федерация. Антибактериальный текстильный волокнистый материал и способ его получения / А.В. Вишняков, Т.В. Минаева, В.А. Чашин, Д.В. Хотимский. - № 2007124816/12; заявл. 03.07.2007; опубл. 27.03.2009
16. Пат. 2552467 Российская Федерация. Способ модификации текстильных материалов наночастицами металлов. /И. В. Ворначева, А. Н. Кутуев /- № 2013150723/05, 15.11.2013. Опубликовано: 10.06.2015.
17. Соловьева, Е.С. Применение нанотехнологий в процессах отделки текстильных материалов / Е.С. Соловьева, Н.В. Дащенко, А.М. Кисилев // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2012. – Т. 17, № 3. – С. 48-52.
18. Низамов, Т. Р. Синтез и химическое модифицирование поверхности анизотропных наночастиц серебра. Диссертация ...кандидата химических наук. — 02.00.04 / Низамов Тимур Радикович - Москва, 2015 — 153 с.

19. Mustafa E. Üreyen, Özer Gök, Mustafa ATES и др.
Evaluation of silver content and antibacterial activities of silver loaded fiber/cotton blended textile fabrics. *Tekstil ve konfeksiyon* 2/2010.
20. Ю. А. Крутяков, А. А. Кудринский, А. Ю. Оленин, Г. В. Лисичкин, “Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы”, *Усп. хим.*, 77:3 (2008), 242–269.
21. S. Chen, D.L. Carroll. Synthesis and Characterization of Truncated Triangular Silver Nanoplates//*Nano letters*. 2002. Vol.34. №9. P. 1003-1007
22. Lilia Coronato Courrol. A simple method to synthesize silver nanoparticles by photo-reduction/ Lilia Coronato Courrol, Flavia Rodrigues de Oliveira Silva, Larercio Gomes// *EPUSP*. - 2007. - Vol.18, №6. - P.12.
23. Lilia Coronato Courrol. A simple method to synthesize silver nanoparticles by photo-reduction/ Lilia Coronato Courrol, Flavia Rodrigues de Oliveira Silva, Larercio Gomes// *EPUSP*. – 2007. – Vol.18, №6. – P.15.
24. Henglein A., Giersig M. Formation of colloidal silver nanoparticles: catalytic action of citrate // *Journal of Physical Chemistry B* 1999. V. 103. № 44. P. 9533-9539.
25. Yin Y., Li Z.-Y. Zhong Z., Gates B., Xia Y., Venkateswaran S. Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the Tollens process. // *J. Mater. Chem.* 2002. V.12. P. 522-527.
26. Оленин А.Ю., Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Лисичкин Г.В. Формирование поверхностного слоя наночастиц серебра в водных и водно-органических средах. // *Колл. Жур.* 2008. Т.70. С. 78-84.
27. A. Ryatenco, K. Shimokawa, M. Yamagichi, O. Nishimiura, M. Suzuki. *Appl. Phys. A*, 79, 803 (2004).
28. Оленин А. Ю., Крутяков Ю. А., Лисичкин Г. В. О механизмах формирования анизотропных наноструктур серебра в условиях полиольного синтеза // *Российские нанотехнологии*. — 2010. — Т. 5, № 5-6. — С. 87–90.
29. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В.. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы. *Успехи химии*, том 77, №3, 2008: 242-269.

30. Пат. 2426484 Российская Федерация. Способ изготовления медицинской маски / В.М. Жариков, Д.Г. Шарапов; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" - № 2010108904/12; заявл. 11.03.2010; опубл. 20.08.2011
31. S.T.Dubas, P.Kumlangdudsana, P.Potiyaraj. Layer-by-layer deposition of antimicrobial silver nanoparticles on textile fibers/Colloids Surf. A, 289, 105 (2006).
32. Волков В.А., Щукина Е.Л. и др. Нанотехнология молекулярного наслаивания при антиадгезионной модификации волокон тканей. Химические волокна №2, 2008, с.34-40.
33. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980 - 320 с.
34. Ушаков К.З., Каледина Н.О., Кирин Б.Ф., Сребный М.А. Безопасность жизнедеятельности. - М.: МГГУ, 2012.
35. Островский О.С., Одаренко Е.Н., Шматько А.А. Защитные экраны и поглотители электромагнитных волн. ФИП PSE, 2003, том 1, № 2, vol. 1, No. 2
36. Николайчук Г. А. Радиопоглощающие материалы на основе наноструктур. Электроника: Наука, Технология, Бизнес 1/2010
37. Буслаева Е. Ю.. Сверхкритический изопропанол как восстановитель неорганических оксидов: диссертация ... доктора химических наук: 02.00.01 / Буслаева Елена Юрьевна - Москва, 2009. - 183 с.: ил. РГБ ОД, 71 09-2/41
38. Пат. 2545342 Российская Федерация. Способ получения наночастиц висмута / Борщ Н. А., Емельянов С. Г., Миргород Ю. А. Заявка: 2013116812/05, 12.04.2013.
39. S.D. Jensen, US Patent No. 20100210161 (19 August 2010).
40. Пат. 2102801 Российская Федерация. Материал для защиты от воздействия излучений Марейчев А. В. Заявка: 94037127/25, 28.09.1994.
41. Позднякова, С. А. Структурирование и самоорганизация нанокomпозитов в поле световой волны: диссертация ... кандидата физико-математических наук: 01.04.05 / Позднякова Светлана Алексеевна; - Санкт-Петербург, 2014. - 131 с.

42. Кособудский, И.Д. Введение в химию и физику наноразмерных объектов. / И.Д. Кособудский, Н.М. Ушаков, Г.Ю. Юрков. Саратов: Саратов. техн. ун-т, 2006. – 182 с.
43. Каргин, Ю. Ф. Получение наночастиц висмута в опаловой матрице восстановлением соединений висмута изопропанолом в сверхкритическом состоянии / Ю. Ф. Каргин, С. Н. Ивичева, Е. Ю. Буслаева, Т. Б. Кувшинова, В. Д. Володин, Г. Ю. Юрков // Неорганические материалы. – Основан в январе 1965 года. – 15/05/2006 . – Т. 42, N 5 . – с. 547-550.
44. Kachmar M. Radiation Protection in Small to Extralarge//Microwaves and RF.-1986. - Vol.25. N7, pp.41-42.
45. Сафонов, В.В. Химическая технология отделочного производства/В.В. Сафонов. - М., 2002. - 279 с.
46. ГОСТ 9.802-84 Единая система защиты от коррозии и старения. Ткани и изделия из натуральных, искусственных, синтетических волокон и их смесей. Метод испытания на грибостойкость – М.: Издательство стандартов, 1984 – 22 с.
47. ГОСТ 20566-75 Ткани и штучные изделия текстильные. Правила приемки и метод отбора проб – М.: Издательство стандартов, 1975 – 3 с.
48. ГОСТ 21768-76 Ткани и штучные изделия военного ассортимента. Правила приемки – М.: Издательство стандартов, 1976 – 8 с.
49. ГОСТ 9.048-89 Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов – М.: Издательство стандартов, 1989 – 23 с.
50. Нагорнов Ю.С., Ясников И.С., Тюрков М.Н. Способы исследования поверхности методами атомно-силовой и электронной микроскопии. Тольятти: ТГУ, 2012. 58 с.
51. G. Binnig., H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy // Helv. Phys. Acta. - 1982, - V. 55, p. 726.
52. Бусев, А. И.. Аналитическая химия висмута. Издательство академии наук СССР. Москва. 1953.

53. Захаров С.Г. , Каверзнева Т.Т. Влияние электромагнитного излучения на жизнедеятельность человека и способ защиты от него. Учебное пособие. СПГТУ, 1992, 74 с.
54. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов/Учебн. для ВУЗов. – ч. 1, 2, 3. – М.: 2000.
55. Соловьев А.Н., Оценка и прогнозирование качества текстильных материалов / А.Н. Соловьев, С.М. Кирюхин. М.: Легкая и пищ. пром-сть, 1984. - 215 с.
56. Циркина О. Г. Теоретическое и экспериментальное обоснование повышения эффективности технологий отделки текстиля с использованием поля токов высокой частоты. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Иваново-2015.
57. Шабиев Р.О., Смолин А.С. Анализ электрокинетических параметров бумажной массы: учебное пособие / СПб ГТУРП. – СПб, 2012. – 80 с.
58. Пророкова Н. П. Направленное изменение свойств поверхности волокнистых материалов в процессах химико-текстильного производства. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук Иваново – 2006.
59. Пальтиель Л.Р., Зенин Г.С., Волынец Н.Ф. Физическая химия: поверхностные явления и дисперсные системы PDF. СЗТУ, 2004. - 69с.
60. Накаров Г.В. Охрана труда в химической промышленности. М.: Химия, 1989.
61. Лысак Г. В. Создание и физико-химическое исследование систем «наночастицы (Ag, TiO₂, SnO₂, TiO₂/SnO₂) – полипропиленовый волокнистый носитель». Автореферат диссертации...кандидата химических наук: 02.00.04 Лысак Галина Владиленовна. Томск 2011.
62. И.В. Пятницкий, В.В. Сухан. Аналитическая химия серебра. Издательство: Наука. Год: 1975 - 264 с.
63. ГОСТ Р 8.698-2010. Размерные параметры наночастиц и тонких пленок. Методика выполнения измерений с помощью малоуглового рентгеновского дифрактометра – М.:Стандартинформ, 2010 – 7 с.
64. Крушенко Г.Г., Решетникова С.Н. Проблемы определения размеров

наночастиц // Технологические процессы и материалы. Вестник СибГАУ 2011. №2. С. 167-170.

65. Грачёва М.А. Анализ методов определения размеров наночастиц.

66. Ткаченко С. И., Хоменко А. Ю.. Определение удельной поверхности пористых материалов методами БЭТ и Ароновича. – М.: МФТИ, 2014. – 47 с.

67. Andrea Zille, Luís Almeida, Teresa Amorim, Noémia Carneiro, Maria Fátima Esteves¹, Carla J Silva and António Pedro Souto. Application of nanotechnology in antimicrobial finishing of biomedical textiles. Mater. Res. Express 1 (2014) 032003

68. Кузнецова Г. А. Качественный рентгенофазовый анализ. Иркутск 2005 г

69. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. — М.: Физматлит, 2001. — 224 с.

70. В.Г. Додонов, Р.П. Колмыков, В.М. Пугачев. Особенности определения размеров кристаллических наночастиц переходных металлов по рентгенографическим данным. Ползуновский вестник, № 3, 2008.

71. Ю. Д. Ягодкин, С. В. Добаткин. Применение электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа для определения размеров структурных элементов В нанокристаллических материалах (Обзор). «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» № 1. 2007. Том 73.

72. Химические технологии в дизайне текстиля [монография]/ [А.В. Чешкова, Е.Л. Владимирцева, С.Ю. Шибашова, О.В. Козлова]; под ред. проф. А.В. Чешковой; ФГБОУ ВПО «Иван. гос. хим.-технол.ун-т.// – Иваново, 2013. -312 с.

73. Алеева С. В. Методологические основы совершенствования процессов биохимической модификации льняных текстильных материалов. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Иваново – 2014.

74. Сафонов, В.В.. Физико-химическое обоснование и разработка технологии подготовки текстильных материалов к колорированию: автореферат дис. ... доктора технических наук: 05.19.03, Сафонов Валентин Владимирович / Моск. текст. академия. - Москва, 1991. - 31 с.: ил. РГБ ОД, 9 91-7/610-5

75. Калмыкова Е. А. Материаловедение швейного производства: Учеб. пособие / Е.А. Калмыкова, О. В. Лобацкая. — Мн.: Выш. шю, 2001. - 412 с: ил.
76. Савостицкий Н. А., Амирова Э. К. Материаловедение швейного производства: Учеб. пособие для студ. учреждений сред. проф. образования. - М.: Изд. центр «Академия»: Мастерство: Высшая школа, 2001. - 240 с.
77. Кричевский, Г.Е. Теория и практика подготовки текстильных материалов. /Кричевский Г.Е., Никитков В.А.// М.- Легпромиздат. - 1989.- с. 38.
78. Шарнина, Л. В. Научные основы и технологии отделки текстильных материалов с использованием низкотемпературной плазмы, новых препаратов и способов колорирования: дисс. ... докт. техн. наук / 05.19.02, Шарнина Любовь Викторовна – Иваново. – 2006. – 335 с.
79. Мельников Б.Н. и др. Физико-химические основы процесса отделочного производства. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982.
80. Побединский В.С. Активирование процессов отделки текстильных материалов энергией электромагнитных волн ВЧ, СВЧ и УФ диапазонов. — Иваново: ИХР РАН, 2000. — 128 с.: ил.
81. Ершов И. П., Сергеева Е. А., Зенитова Л. А., Абдуллин И. Ш. Модификация синтетических волокон и нитей. Обзор. СПГУТД, 2013. – С. 29.
82. Губин С.П. Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии//Рос.хим.журн. 2000. XLIV. № 6. С. 23-31.
83. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков» Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение, свойства // Усп. Хим. 2005. Т. 74. № 6. С. 539-574.
84. Роговин З.А. Химия целлюлозы. - М.: Химия, 1972. — 520 с.
85. Каргин В.А. Структура целлюлозы и ее место среди других полимеров // Высокомолекулярные соединения. 1960. Т. 2. №2. С. 466-468.
86. Кричевский Г.Е., Корчагин М.В., Сенахов А.В. Химическая технология текстильных материалов. - М.: «Легпромбытиздат», 1985. - 640 с.
87. Ю.А. Крутяков, А.Ю. Оленин, А.А. Кудринский, П.С. Джурик, Г.В. Лисичкин. Агрегативная устойчивость и полидисперсность наночастиц

- серебра, полученных в двухфазных водно-органических системах / Российские нанотехнологии, Т. 3, №5–6, 2008.
88. Sui Z.M., Chen X., Wang L.Y., Xu L.M., Zhuang W.C., Chai Y.C., Yang C.J. // Capping effect of CTAB on positively charged Ag nanoparticles. *Physica E*. 2006. V. 33. P. 308-314.
89. S.K.Ghosh, S.Kundu, M.Mandal, S.Nath, T.Pal. *J. Nanopart. Res.*, 5, 577 (2003)
90. ГОСТ 18054-72 Материалы текстильные. Метод определения белизны. М.: Издательство стандартов. — 1972 — 14 с.
91. Калмантаева О. В. Антибактериальное и иммуномодулирующее действие наночастиц серебра, углеродных нанотрубок на модели здоровых и инфицированных *Mycobacterium tuberculosis* мышей: автореферат дис. ... кандидата биологических наук: 03.02.03 / Калмантаева Ольга Валериевна; [Место защиты: Государственный научный центр прикладной микробиологии и биотехнологии - Федеральное бюджетное учреждение науки], 2015
92. Sharma, V.K. Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities / V.K. Sharma, R.A. Yngard, Y. Liu // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2008. – Vol. 145. – P. 83-96.
93. Rai M, Yadav A and Gade A 2009 Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials *Biotechnol. Adv.* 27 76–83
94. Мосин, О.В. Физиологическое воздействие наночастиц серебра на организм человека / О.В. Мосин // *NanoWeek*. – 2008. - № 3. – С. 34-37.
95. Zhang F, Wu X L, Chen Y Y and Lin H 2009 Application of silver nanoparticles to cotton fabric as an antibacterial textile finish *Fibers Polym.* 10 496–501
96. Г. Николайчук, В. Иванов, С.Яковлев. Радиопоглощающие материалы на основе наноструктур. *ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес* 1/2010
97. Ковнеристый Ю.К., Лазарева И.Ю., Раваев А.А. Материалы, поглощающие СВЧ - излучения. – М.: Наука, 1982. – 164 с.
98. Петров В. В, Николайчук Г. А., Яковлев С. В., Луцев Л. В. Многоцелевые радиопоглощающие материалы на основе магнитных наноструктур: получение, свойства и применение // *Компоненты и технологии*. 2008. № 10.

99. Анзулевич А. П. Поглощение и отражение электромагнитного излучения многослойными и композитными средами: диссертация ... кандидата физико-математических наук: 01.04.02 / Анзулевич Антон Петрович; [Место защиты: Челяб. гос. ун-т]. - Челябинск, 2009.- 140 с.: ил. РГБ ОД, 61 09-1/847
100. Меньшова С. Б., Лапшин Э. В., Бибииков С. Б., Прокофьев М. В., Вергазов Р. М.. Влияние параметров микроструктуры на радиофизические характеристики Ni-Zn-ферритовых материалов. Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. № 3 (15), 2010.
101. Торшин А. С. Защита текстильных материалов от СВЧ-радиации с применением висмута в форме наночастиц. Сборник научных трудов аспирантов. Вып.20. – М.: ФГБОУ ВПО «МГУДТ», 2014. – 148 с.
102. А.С. Торшин, В.В. Сафонов, Е.Ю. Буслаева, С.П. Губин. Применение наночастиц висмута для защиты текстильных материалов от СВЧ-излучения. № 2 (53)/2015. Безопасность в техносфере, март–апрель.
103. Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы.— М.-Л, 1962, с. 179.
104. Слепцова С.К. Нетепловое модифицирующее воздействие СВЧ электромагнитных колебаний / С.К. Слепцова, С.Г. Калганова // Современные проблемы радиоэлектроники: сб. науч. тр.; под ред. А.И. Громько, А.В. Сарафанова; отв. за вып. В.И. Ризуненко. – Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2004. – С. 272-274.
105. Гандхи О.П. Применение уголковых отражателей для многостороннего облучения животных в экспериментах по исследованию биологического действия электромагнитных полей./О.П.Гандхи, Э.Хант/УТИИЭР, 1980, т.68, №1, с. 191-194.
106. Сертификат на ткань “Восход”: ГОСТ Р Ру. М 001.1.2.1112 от 17.01.94.
107. Пат. 2153785, Российская Федерация. Способ оценки радиоэкранирующих свойств радиозащитной одежды. /Т.С.Бекренева, В.И.Ефремов, Г.Ю.Захарова, В.К.Осипович, А.В.Полоник, К.А.Спиридонов; заявлено 15.12.98; опубл. 27.07.00.
108. Пат. 2119216 Российская Федерация. Поглотитель электромагнитных волн и способ его изготовления / Борзенко Г.П., Ткачев Н.А.; заявлено 13.08.1996.; опубл. 20.09.1998.

109. Пат. 1790795 СССР. Способ получения радиопоглощающего материала / Бабушкин С.В., Дедов А.В., Платонов А.В., Назаров В.Г., заявлено, опубл. 1990
110. Гребёнкин А.Н., Гребёнкин А.А., Зверлин С.В., Труевцев Н.Н. О новых возможных технологиях создания текстильных материалов для защиты от электромагнитного излучения /Вестник СПГУТД №3(18), 2008, с.78 – 82.
111. Никифорова А.А., Давыдов А.Ф. Метод определения коэффициента ослабления тканей для защиты от электромагнитных излучений. // Известия ВУЗов. «Технология текстильной промышленности» № 3 (339), 2012 г.
112. Никифорова А.А., Давыдов А.Ф., Курденкова А.В., Бызова Е.В. Разработка метода оценки коэффициента прохождения электромагнитного излучения тканей специального назначения // Дизайн и технологии, № 36 (78), 2013, с. 55-61.
113. А.Н. Гребёнкин, А.А. Гребёнкин, С.В. Зверлин, Н.Н. Труевцев О новых возможных технологиях создания текстильных материалов для защиты от электромагнитного излучения /Вестник СПГУТД №3(18), 2008, с.78 – 82.
114. СанПиН 2.2.4/2.1.8.055-96 Электромагнитные излучения радиочастотного диапазона (ЭМИ РЧ).
115. Пряхин Е.А., Аклеев А.В. Влияние неионизирующих электромагнитных излучений на животных и человека: монография. Челябинск: Полиграф-Мастер, 2006. - 220 с.
116. Соловьёв А.Н. Оценка качества и стандартизация текстильных материалов / А.Н.Соловьёв, С.М.Кирюхин. М.: Лёгкая индустрия, 1974. - 248 с.
117. Кричевский Г.Е. Нанотехнологии в производстве «умных» текстильных материалов и изделий из них // Текстильная химия.- 2004, -№3. с. 33 - 38.
118. ГОСТ 29223-91 Ткани плательные, плательно-костюмные и костюмные из химических волокон. Общие технические условия. М.: Издательство стандартов, 1992.
119. ГОСТ 15898-70 Текстильные материалы. Метод определения воспламеняемости льняных и полульняных тканей — М.: Издательство стандартов. — 1970 — 14с.
120. Беклемышев В.К., Мухамедиева Л.Г., Пустовой В.И., Мауджери У.

Наноструктурированные материалы с антимикробными свойствами /
Наноиндустрия 2009. №6. - С. 18 - 20.

121. Beklemyshev V.I., Machonin I.I., Maugeri U.O.D., Orlov O.I., Pustovoy V.I. and other. Nanostructured biocides for means of rehabilitation. IV Congress «SIRAS» (Nuove tecnologie e riabilitazione di alta specializzazione), Italy, 2009, p. 25–29.

122. Maeda H.F., Tanaka Y., Fukutomi M. et al. A new high-T₀ oxide superconductor without a rare earth element // Jap. J. Appl. Phys.- 1988.- V. 27, N 2,- P. L209-L210.

123. Грехова Т.И., Перминова Л.И., Ильиных В.Е. и др. Степень отклонения состава кристаллов германата висмута от стехиометрии // Физико-химические основы технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов.- Звенигород: ИОНХ, 1980. - С.112.

124. Химические факторы производственной среды. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313-03 [Постановление главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 30 апреля 2003 г. N 76] – М.: Минюст России, 2003 – 201 с.

125. ГОСТ 29223-91. Ткани плательные, плательно-костюмные и костюмные из химических волокон. Общие технические условия – М.: ИПК Издательство стандартов, 1991 – 8 с.