

3. Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: монография / под ред. В.Ф. Разумова и М.В. Ключева. – Иваново: Ивановский гос. ун-т, 2015. – 676 с.

4. Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Бузник В.М., Завадский А.Е. Модифицирование полипропиленовых волокнистых материалов ультрадисперсным политетрафторэтиленом. ВМС, Серия А. 2013. Т. 55, №11. - С. 1333-1342.

5. Кособудский И.Д., Губин С.П. Новый тип металлополимеров – металлические кластеры в полимерных кластерах // Высокомолекулярные соединения. 1985. Т. 27. № 3. С. 689 – 695.

6. Юрков Г.Ю. Наночастицы оксида железа (III) в матрице полиэтилена / Г.Ю.Юрков, С.П. Губин, Д.А. Панкратов, Ю.А. Кокшаров, А.В. Козинкин, Ю.И. Спичкин, Т.И. Недосейкина, И.В. Пирог, В.Г. Власенко // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. № 2. С. 180 - 195.

7. Вавилова С.Ю., Пророкова Н.Н., Пикалов А.П. Влияние условий формования и ориентационного вытягивания полипропиленовой нити на ее физико-механические свойства // Изв. вузов. Технология легкой промышленности. 2011. Т. 12. № 2. С. 17–20.

8. Завадский А.Е., Вавилова С.Ю., Пророкова Н.П. Особенности кристаллизации волокон при формовании нитей из смеси полипропилена с малым количеством полиэтилена. Химические волокна, 2016, № 2, с. 12-16.

УДК 677.494.674: 546.824-31

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТКАНИ С ПОКРЫТИЕМ, ОБЛАДАЮЩИМ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

METHODOLOGY OF EVALUATION OF PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF FABRICS WITH COATING WITH PHOTO-CATALYTIC PROPERTIES

К.А. Ерзунов¹, Т.Ю. Кумеева², Н.П. Пророкова²
K.A. Erzunov¹, T.Yu. Kumeeva², N.P. Prorokova²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (г. Иваново)

¹Ivanovo State University of Chemistry and Technology (Ivanovo)

²G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Science (Ivanovo)

E-mail: erzunovk@mail.ru, tyk@isc-ras.ru, npp@isc-ras.ru

Представлен способ формирования на полиэфирной ткани покрытия на основе наноразмерных частиц диоксида титана в форме анатаза, синтезированного золь-гель методом. Обоснован выбор способа предварительной активации ткани. Описана методика оценки фотохимических свойств модифицированной ткани и устойчивости покрытия к эксплуатационным воздействиям.

Ключевые слова: наноразмерный диоксид титана; полиэфирная ткань; фотохимические свойства; предварительная активация.

The method of coating formation on polyester fabric based on nanosized titanium dioxide particles in the form of anatase, synthesized by the sol-gel method, was submitted. Selecting a method of the preliminary activation of fabrics was substantiated. A methodology for estimating the photochemical properties of the modified fabrics and the resistance of the coating to operational influences was described.

Keywords: nano-sized titanium dioxide; polyester fabric; photochemical properties; preliminary activation of fabrics.

В настоящее время весьма популярными являются материалы со способностью к самоочищению. В частности, сформировалась потребность в самоочищающихся текстильных материалах, в первую очередь, полиэфирных. Придания полиэфирным тканям способности к самоочищению можно достичь за счет формирования на их поверхности

устойчивого покрытия с фотокаталитическими свойствами. Одним из наиболее перспективных путей решения этой задачи является нанесение на ткань наноразмерного кристаллического диоксида титана в форме анатаза, обладающего высокой фотокаталитической активностью. На первом этапе процесса под воздействием УФ-облучения в зоне проводимости появляется электрон, оставляющий дырку в валентной зоне. На втором этапе электрон и дырка реагируют с адсорбированными веществами-загрязнителями с образованием нестабильных радикалов, которые, в свою очередь, разлагаются с образованием углекислого газа и воды.

Настоящая работа посвящена разработке способа модифицирования полиэфирной (ПЭФ) ткани наноразмерным диоксидом титана (далее – TiO_2), синтезированным золь-гель методом.

Известно, что диоксид титана существует в виде трех полиморфных форм: анатаза, рутила и брукита. Наибольшую активность в фотостимулированных каталитических и фотоэлектрических реакциях проявляет анатазная модификация, что объясняется более высоким положением уровня Ферми у анатаза (3,3 – 3,4 эВ) по сравнению с рутилом (3,1 – 3,2 эВ) [1]. В связи с этим для модифицирования ПЭФ ткани был выбран наноразмерный TiO_2 в форме анатаза, полученный в виде геля гидролизом тетраизопропилата титана в водной среде в присутствии 0,1 М азотной кислоты [2,3]. Нанесение на ПЭФ ткань суспензии, содержащей TiO_2 , производили методом окунания с последующей сушкой при температуре 40⁰С. Концентрацию суспензии регулировали таким образом, чтобы на ткани содержалось 8 и 16 г/м² TiO_2 .

Суспензию TiO_2 наносили на ткань, подвергнутую предварительной активации. На основании предварительных экспериментов для активации ПЭФ ткани перед модификацией TiO_2 были выбраны обработка раствором гидроксида натрия (химическая активация) [4] и обработка поверхностно-барьерным разрядом (плазменная активация) [5]. Для химической активации ПЭФ ткани её обрабатывали раствором гидроксида натрия (NaOH) концентрации 0,095, 0,188 и 0,375 моль/л при температуре 100 °С в течение 20 мин. Активацию плазмой поверхностно-барьерного разряда (ПБР) осуществляли с помощью установки, конструкция которой описана в работе [5], в течение 5, 15 и 90 сек. при выходном напряжении 3,5 кВ и частоте 22 кГц.

О фотохимической активности модифицированной ткани судили по степени обесцвечивания нанесенной на её поверхность капли раствора красителя эозина (тетрабромфлуоросцеина) при воздействии ультрафиолетового (УФ) излучения в интервале 5 – 250 мин. Среди ряда красителей, традиционно используемых для исследования фотохимической активности катализаторов, был выбран эозин, который позволяет минимизировать ошибку эксперимента, поскольку мало адсорбируется диоксидом титана [6] и совсем не адсорбируется ПЭФ тканью. Источник УФ-излучения - лампа типа VL-6 LC (фирма “Vilber Lourmat”) мощностью 6 Вт с максимумом излучения при 365 нм.

Эффективность фотокаталитического действия модифицированной ткани оценивали колориметрическим методом - по уменьшению интенсивности окраски капли индикатора, нанесенного на ткань, которую определяли после воздействия на образец дозированного УФ-излучения. Интенсивность окраски капли, нанесенной на образец, количественно оценивали по её цветовым различиям, которые измеряли с использованием цветоизмерительного комплекса, оснащенного программой «Колорист» (версия 4.2.1994, 99 г., авторы Побединский В.С., Телегин Ф.Ю., Данилин И.А.). В качестве примера на рис. 1 приведены графические зависимости цветовых различий ПЭФ ткани с нанесенной на поверхность капель эозина, от продолжительности УФ-облучения.

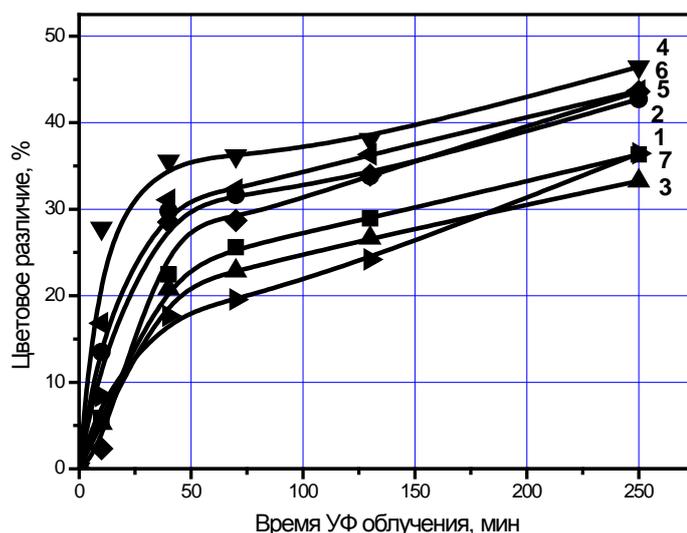
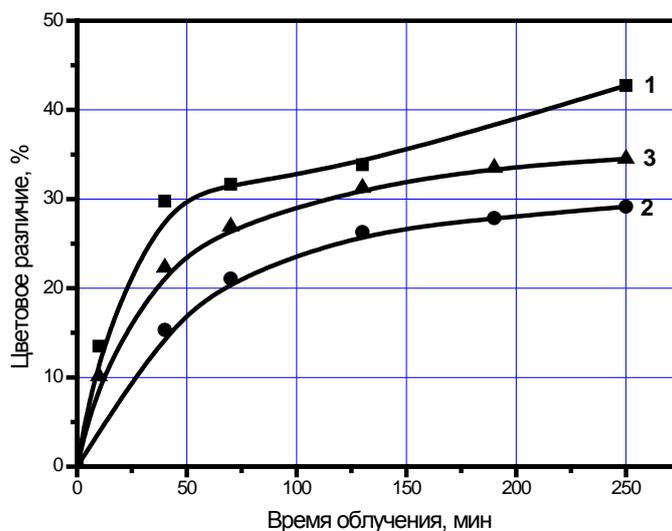


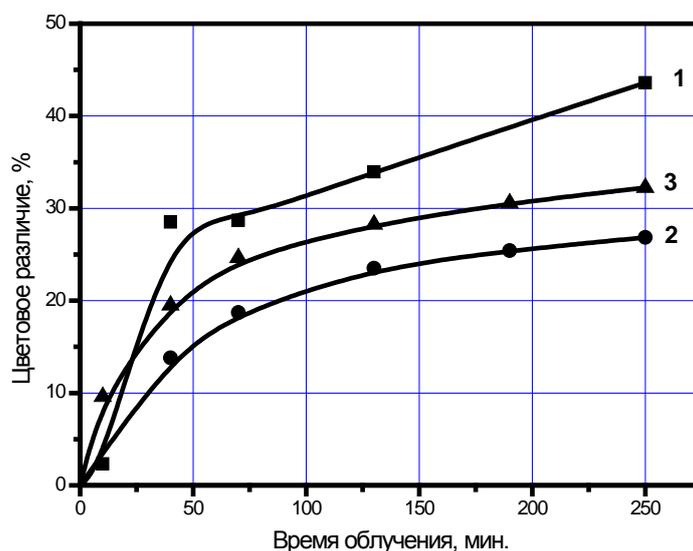
Рис. 1. Цветовые различия по эозину для ПЭФ ткани, модифицированной $16 \text{ г/м}^2 \text{ TiO}_2$: 1 – неактивированная ткань; 2 – активированная раствором NaOH концентрации $3,75 \text{ г/л}$; 3 – активированная раствором NaOH концентрации $7,5 \text{ г/л}$; 4 – активированная раствором NaOH концентрации 15 г/л ; 5 – активированная плазмой ПБР 5 сек.; 6 – активированная плазмой ПБР 15 сек.; 7 – активированная плазмой ПБР 90 сек.

Устойчивость эффекта фотохимической активации ПЭФ ткани к трению и стирке оценивали по изменению фотохимической активности модифицированной ПЭФ ткани, подвергнутой 10-кратному истирающему воздействию на приборе ТП-4 [7] или стирке в автоматической стиральной машине по стандартному режиму для смесовых и синтетических тканей (с моющим средством при температуре 40°C и последующей сушке на воздухе) [7].

В качестве примера на рис. 2 приведены графические зависимости, отражающие влияние на цветовые различия ПЭФ ткани с нанесенной на поверхность капель эозина, эксплуатационных воздействий.



а



б

Рис. 2. Влияние на цветовые различия по эозину эксплуатационных обработок ПЭФ ткани, модифицированной $16 \text{ г/м}^2 \text{ TiO}_2$ после активирования: а - раствором NaOH 3,75 г/л; б - плазмой ПБР в течение 5 с. 1 – модифицированная ПЭФ ткань; 2 - модифицированная ПЭФ ткань, подвергнутая стирке; 3 - модифицированная ПЭФ ткань, подвергнутая сухому трению.

Оценка возможности придания ПЭФ ткани способности к фотохимическому разложению органических загрязнений за счет её модифицирования малым количеством наночастиц TiO_2 , проведенная с использованием разработанной методики, показала, что при нанесении на поверхность волокнистого материала оксида в количестве не менее 8 г/м^2 ткань приобретает способность к фотохимической деструкции адсорбированных на ней органических веществ. Предварительная активация ПЭФ ткани химическим способом или плазмой поверхностно барьерного разряда, приводящая к образованию на её поверхности дополнительных активных кислородсодержащих групп и повышению шероховатости волокон, обеспечивает формирование на поверхности волокна тонкого, упорядоченного покрытия из наночастиц TiO_2 без отложения избытка в межволоконных пространствах. Это способствует значительному дополнительному повышению фотохимической активности модифицированной ткани.

Придание фотокаталитических свойств ПЭФ ткани за счет модифицирования наночастицами TiO_2 характеризуются приемлемой устойчивостью к эксплуатационным воздействиям, что косвенно свидетельствует о хорошей адгезии нанесенного модификатора к полиэфирной подложке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hurum D.C., Agrios A.G., Crist S.E., Gray K.A., Rajh T., Thurnauer M.C. Probing reaction mechanisms in mixed phase TiO_2 by EPR // J. Electron Spectrosc. 2006. V. 150. - P. 155-163.
2. Агафонов А.В., Виноградов А.В. // Каталитически активные материалы на основе диоксида титана. Пути повышения фотокаталитической активности // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 7. С.79–81.
3. Agafonov A.V., Vinogradov A.V. Sol-gel synthesis, preparation and characterization of photoactive TiO_2 with ultrasound treatment. // J. Sol-Gel Science and Technology. 2009. V. 49. P. 180–185.

4. Пророкова Н.П., Хорев А.В., Вавилова С.Ю. Химический способ поверхностной активации волокнистых материалов на основе полиэтилентерефталата. Часть 1. Исследование действия растворов гидроксида натрия и препаратов на основе четвертичных аммониевых солей // Хим. волокна, 2009. №3. – С. 11-16.
5. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Кузьмин С.М., Холодков И.В. Модифицирование поверхностно-барьерным разрядом полиэфирных волокнистых материалов в целях улучшения их гидрофильности // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89, вып.1. – С. 119-127.
6. Халявка Т.А., Шимановская В.В., Стрелко В.В., Капинус Е.И. Фотокаталитическая активность диоксида титана в процессах деструкции метиленового губчатого и тетрахлорфлуоресцеина в водных растворах // Теорет. и эксперим. химия. 2001. Т. 37. № 1. С. 53 – 57.
7. Красители для текстильной промышленности // под ред. А.Л. Бяльского, В.В. Карпова. М.: Химия, 1971. 312 с.

УДК 677.071./8

ИННОВАЦИИ В ПОЛУЧЕНИИ АРМИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ЛЬНЯНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ БИОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

INNOVATION IN OBTAINING OF REINFORCING MATERIALS FROM FLAX RAW TO BIOPOLYMER COMPOSITES

С.А. Кокшаров
S.A. Koksharov

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (г. Иваново)
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences (Ivanovo)
E-mail: ksa@isc-ras.ru

В докладе рассматриваются перспективы развития рынка полимерных композитных материалов с вложением льноволокнистого армирующего компонента. Показаны возможности создания технологического прорыва в сфере отечественного льноперерабатывающего производства для обеспечения индустрии композитов широким ассортиментом армирующих продуктов на основе биомодифицированного и элементаризованного льноволокна и льняной нанокристаллической целлюлозы с высокой однородностью структурных и физико-механических свойств.

Ключевые слова: биополимерные композиты, льняной армирующий наполнитель, биомодифицированное льноволокно, элементаризованное волокно, льняная наноцеллюлоза, упруго-деформационные свойства

The prospects of development market of the polymer composite materials containing the flax fibrous reinforcing component are discussed in this report. The possibility of a technological breakthrough in the domestic flax processing industry to ensure the composites production a wide range of reinforcing products containing biomodified and elementarised flax fiber and the flax nanocrystalline cellulose having a high uniformity of the structural and physical-mechanical properties having been shown

Keywords: biopolymer composites, flax reinforcing filler, biomodified flax fiber, elementarised fiber, flax nanocellulose, elastic-deformation properties

Фонд содействия инновациям в конце 2016 г. ввел новый вид программы конкурсной поддержки инновационных проектов - «РАЗВИТИЕ-НТИ», которая ориентирована на реализацию планов мероприятий ("дорожных карт") Национальной технологической инициативы (НТИ) в соответствии с постановлением Правительства РФ № 317 от 18 апреля 2016 г. НТИ разрабатывается Агентством стратегических инициатив по заданию правительства и предполагает создание стратегий развития принципиально новых рынков, встраивания в глобальные мировые рынки AeroNet, AutoNet, EnergyNet, FinNet, FoodNet, HealthNet, MariNet, NeuroNet, SafeNet и др., а