

линии заключительной отделки. Введенная в линию высокочастотная установка по скорости движения ткани легко согласуется со скоростью работы остального оборудования, поскольку, изменяя принцип заправки полотна, можно регулировать продолжительность воздействия на него электромагнитного излучения.

Таким образом, одним из наиболее действенных путей повышения эффективности и культуры производства можно считать практическое применение плазменной активации и ВЧ-обработки в технологии заключительной гидрофобной отделки технических тканей с целью интенсификации процессов, снижения материальных и энергетических затрат на их осуществление и улучшения качества готовой продукции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Владимирцева Е.Л., Шарнина Л.В., Блиничева И.Б., Мельников Б.Н. Современные способы подготовки текстильных материалов // Изв.вузов. Технология текстильной промышленности. 1998. № 5. С. 49-57.
2. Владимирцева Е.Л., Шарнина Л.В., Циркина О.Г. Заключительная отделка гидрофобных тканей. Решение проблем пропитки и фиксации аппрета // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2009. № 5. С. 49-54.
3. Методики анализа в текстильной химии /Е.Л.Владимирцева [и др.]. Иваново. 2007. 93 с.
4. Отделка хлопчатобумажных тканей. Ч.1: Технология и ассортимент хлопчатобумажных тканей. Справочник / Под. Ред. Мельникова Б.Н. М.: Легпромбытиздат, 1991. 432 с.
5. Кулыгин Ю.Н., Циркина О.Г., Никифоров А.Л., Мельников Б.Н. Особенности энергетики технологических процессов облагораживания целлюлозосодержащих тканей в СВЧ/ВЧ-полях. / Изв.вузов. Технология текстильной промышленности. 2007. № 2. С. 72-74.

*\*Работа выполнена в соответствии с  
Государственным заданием Министерства образования и науки РФ*

УДК 661.882.222: 677.027.52

### НАНОРАЗМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ В ПРОЦЕССАХ ОТДЕЛКИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

### NANO-SIZE SYSTEMS IN THE PROCESSES OF FINISHING TEXTILE MATERIALS

Т.А. Пантелеева, Л.А. Жук, В.В. Жидкова, Н.В. Дашченко, А.М. Киселев  
T.A. Panteleeva, L.A. Zhuk, V.V. Zhidkova, N.V. Dashchenko, A.M. Kiselev

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна  
St. Petersburg State University of Industrial Technology and Design  
E-mail: dnv77@mail.ru

**В статье рассмотрены способы получения наноразмерных интерференционных пигментов на основе диоксида титана, приведены методы оценки их фотокаталитических свойств. Установлено влияние природы интерференционного пигмента на фотокаталитические свойства текстильных материалов с пигментным печатным рисунком.**

**Ключевые слова:** интерференционные пигменты; диоксид титана; фотокаталитические свойства; нанотехнологии.

**In the article methods of obtaining nanoscale interference pigments based on titanium dioxide are considered, methods for evaluating their photocatalytic properties are given. The influence of the nature of the interference pigment on the photocatalytic properties of textile materials with a pigmented printed pattern is found.**

**Keywords:** interference pigments; titanium dioxide; photocatalytic properties; nanotechnologies.

Среди современных и перспективных направлений в развитии процессов производства материалов текстильной и легкой промышленности является создание научно обоснованных технологий, основывающихся на использовании наноразмерных соединений и препаратов.

Нанотехнологии ориентированы на манипуляцию отдельными атомами с возможностью получения молекулярных структур с максимально точным построением. Это является принципиальным отличием нанотехнологий от общеизвестных технологий, базирующихся на микро-и макроуровнях. Раскрытие закономерностей манипулирования атомами и молекулами веществ – одна из главных задач молекулярной нанотехнологии.

Актуальные области применения нанотехнологий в текстильной промышленности можно разделить на три группы: улучшение свойств материалов с помощью нанопрепаратов и нанопокровтий, внедрение в них электронных компонентов и микроэлектромеханических систем (мэмс), гибридизация текстильных материалов и биомиметических объектов.

В структуру любого химического волокна на стадии приготовления раствора или расплава волокнообразующего полимера можно вносить частицы наполнителя, имеющие размеры в нанометровом диапазоне. В зависимости от химической природы наночастиц наполнителя можно получать волокна с разными свойствами (высокая механическая прочность, электропроводность, фотоактивность, антимикробные, сенсорные свойства, чувствительность к изменению температуры и т.д.). Отсюда определяются и потенциальные области применения: потребности силовых структур, спорт, медицина, домашний текстиль, одежда.

Помимо этого придание текстильным материалам специальных свойств может осуществляться путем нанесения нанопрепаратов или напокровтий на поверхность материалов.

Отсюда следует, что колорирование и заключительная отделка текстильных материалов являются важными областями использования нанотехнологий в текстильной промышленности – это.

Пигментная печать представляет собой большой интерес с точки зрения достижения высоких колористических качеств напечатанных тканей. Интерференционные наноразмерные пигменты на основе  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  обладают характерным блеском, яркостью и «радужным» эффектом, что связано с особенностью их строения. Частички интерференционного пигмента — это прозрачные и тонкие пластинки с высоким коэффициентом преломления, частично отражающие и частично пропускающие свет, что зрительно создает эффект глубины восприятия окраски.

Поскольку степень фиксации пигментных красителей близка к 100%, то после термообработки не требуется промывка, что существенно упрощает весь технологический цикл крашения или печатания; повышается экологичность технологии, так как нет сточных вод.

В связи со специфическим механизмом фиксации в пигментном крашении и печатании, пленкообразующий препарат определяет качество окраски и в первую очередь ее устойчивость в условиях эксплуатации.

В отделочном производстве текстильной промышленности постоянно сталкиваются с проблемами экологии производства, с задачами по сокращению использования природных и энергетических ресурсов, поскольку в технологиях колорирования и заключительной отделки тканей используются токсичные химические вещества и красители при высоких показателях расхода воды и электроэнергии. Создание малозатратных, ресурсосберегающих и экологически безопасных технологий колорирования с возможностью совмещения с заключительной отделкой на основе нанотехнологий является актуальной научной задачей, решение которой имеет большое практическое значение. В связи с появлением наноразмерных препаратов и интерференционных пигментов с особым строением и свойствами становится возможным решение данной актуальной проблемы.

Для получения наночастиц  $\text{TiO}_2$  используют такие методы, как гидротермальный, сольвотермический, золь-гель технология, прямое окисление, химическое осаждение из паровой фазы (CVD), электроосаждение, сонохимический и микроволновой. В настоящей работе для получения наночастиц  $\text{TiO}_2$  использовался золь-гель метод с помощью гидролиза прекурсоров титана. В качестве прекурсора использовался алкоксид титана или тетрахлорид титана. На первой стадии для получения основы интерференционного пигмента – частиц  $\text{SiO}_2$  раствор силиката натрия наносили на непрерывную пленку из полиэтилентерефталата с последующей сушкой и осаждением частиц  $\text{SiO}_2$  с использованием соляной кислоты. Полученные частицы слюды промывали до нейтральной реакции, отфильтровывали и высушивали. На второй стадии золь-гель процесса при интенсивном перемешивании проводили гидролиз тетрахлорида титана с нанесением на частицы слюды золя частиц гидроксидов, толщина слоя которых не превышает несколько десятков нанометров.

В настоящее время допирование структуры диоксида титана другими элементами является наиболее перспективным подходом для модифицирования  $\text{TiO}_2$ . Оно позволяет расширить спектр поглощения  $\text{TiO}_2$ , а также повысить его фотокаталитическую активность. Для допирования полученных частиц  $\text{TiO}_2$  использовали послойное осаждение частиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с получением многослойных наноразмерных пигментов  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

На второй стадии коллоидные частицы отстаивались и фильтровались с последующей сушкой и обжигом при температурах от 400 до 800 °С для удаления воды, сопровождающейся полиморфным превращением диоксида титана «анатаз – рутил». Установлено, что в зависимости от температуры прокаливания изменяются колористические свойства полученных пигментов (рис. 1).

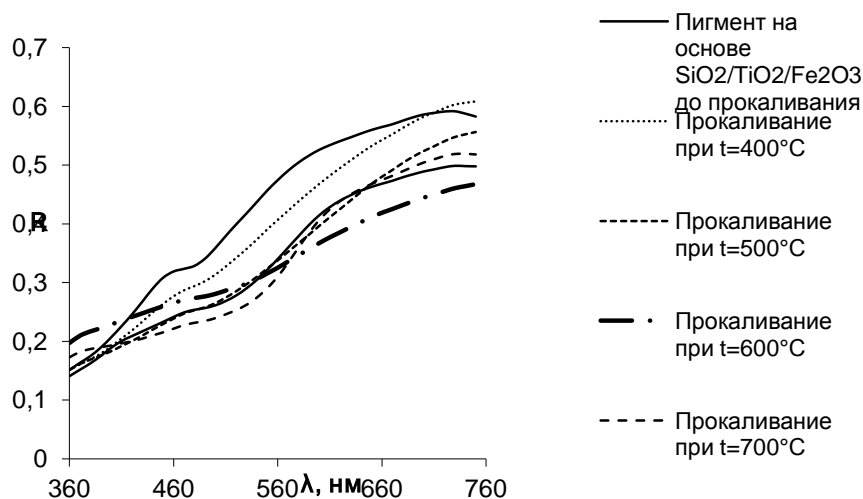


Рис. 1 Спектры отражения синтезированных пигментов на основе  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$

Суть фотокаталитического процесса окисления органических соединений состоит в следующем: под действием световой энергии в частицах  $\text{TiO}_2$  образуются электрон-дырочные пары. Дырки, при выходе на поверхность частицы, вступают во взаимодействие с донором электронов или с гидроксил ионами с образованием сильных окислителей таких, как гидроксильные или супероксидные радикалы. В свою очередь, электроны проводимости, выходя на поверхность  $\text{TiO}_2$ , взаимодействуют с кислородом, что приводит к образованию супероксид-анион-радикала  $\text{O}_2^-$ , электрон может также взаимодействовать с органическими веществами, которые выступают в роли акцепторов электронов. Образование такого рода частиц придает поверхности  $\text{TiO}_2$  сильные окислительные свойства, что позволяет проводить минерализацию вредных веществ путем их фотокаталитического окисления до  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . На рисунке 2 показана схема образования таких окислителей на поверхности  $\text{TiO}_2$  под действием световой энергии.

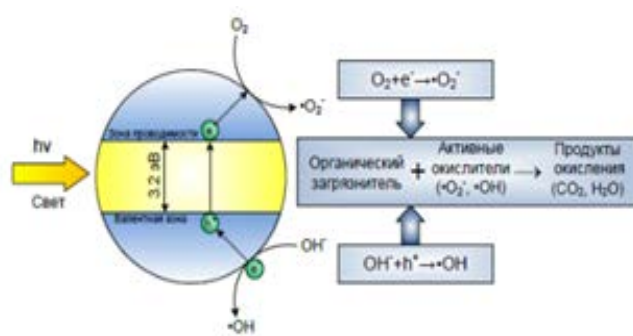


Рис. 2 Схема образования частиц  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$  на поверхности  $\text{TiO}_2$  под действием света

Радикальная частица  $\text{OH}^\bullet$  является очень сильным окислителем (стандартный окислительно-восстановительный потенциал 2,8 В), что позволяет окислять большинство органических веществ до низкомолекулярных веществ.

Более того, материалы на основе  $\text{TiO}_2$ , обладающие супергидрофильными свойствами, помогают быстрому и полному стеканию капель воды по поверхности, что также способствует более эффективному удалению загрязнений (рисунок 3).

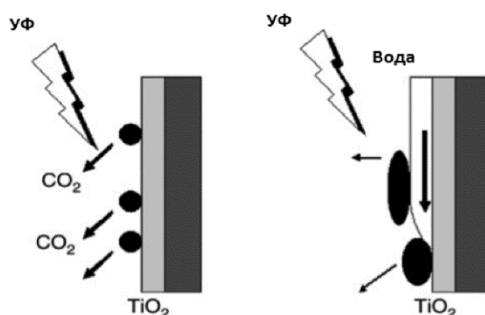


Рис. 3 Схематичное представление процесса удаления загрязнений на самоочищающихся покрытиях

В литературе имеются данные о реакциях, в которых обе кристаллические фазы проявляют одинаковую активность, а также содержатся сведения о более высокой активности рутила. Кроме того, есть работы, в которых авторы утверждают, что смесь анатаза (70 - 75 %) и рутила (30 - 25 %) является более активным фотокатализатором, чем чистый анатаз. Расхождение этих данных может быть связано с различными факторами, такими как удельная площадь поверхности, размер пор и кристаллитов, способ получения, а также с тем, в какой форме выражена активность.

Нанесение наночастиц  $\text{TiO}_2$  на текстильные материалы осуществляют методом аппретирования с последующей сушкой и термофиксацией, ультразвуковым напылением, методом электростатической самосборки (electrostatic self-assembly), шелкотрафаретными сетчатыми шаблонами, прямым нанесением раклей (шпредингование), золь-гель методом и магнитным распылением, а также техникой Ленгмюра – Блуджетт (метод формирования моно- и мультимолекулярных пленок на поверхности твердой подложки).

Наиболее эффективным способом нанесения наночастиц  $\text{TiO}_2$  с точки зрения стоимости и технологической простоты является аппретирование. Однако, при получении наноразмерных частиц диоксида титана в золь-гель процессе в системе образуются гидроксиды титана, а оксиды – при термическом обжиге, проводимом при температурах от 400 до 800 °С, что недопустимо при обработке текстильных материалов. Поэтому полученные и прокаленные наноразмерные пигменты наносили на поверхность текстильных материалов способом печати. Поскольку в процессе взаимодействия  $\text{TiO}_2$  с волокнами лучшей для его фиксации является карбоксильная группа, для нанесения наночастиц

пигмента использовалась акриловая печатная композиция, содержащая акриловый загуститель с карбоксильными группами. Карбоксильные группы могут быть связаны по моодентатной схеме с образованием сложного эфира, или каждый из двух атомов кислорода может связываться либо с одним атомом Ti (образование бидентатного хелата), либо с двумя атомами Ti (бидентатный мостик). Кроме того, они могут взаимодействовать с поверхностью TiO<sub>2</sub> за счет образования водородных связей либо с поверхностно связанной гидроксильной группой и / или атомом кислорода решетки. Таким образом, введение дополнительных карбоксильных групп в виде акрилового загустителя будет способствовать увеличению степени фиксации на них наночастиц TiO<sub>2</sub>.

В результате проведенных исследований установлено, что закрепление пигментов на текстильном материале в пленке связующей композиции снижает их фотокаталитический эффект. Так, например, пигменты в свободном состоянии обесцвечивают весь модельный раствор красителя метиленового голубого за 20 минут, причем наилучшими фотокаталитическими свойствами обладает пигмент, состоящий из наночастиц SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. После нанесения на текстильный материал интерференционные пигменты снижают свою фотокаталитическую активность, и, для достижения аналогичных результатов по обесцвечиванию, требуется уже не менее 60 мин. Установлено, что наиболее сильное влияние на снижение фотокаталитических свойств оказывает связующее, поскольку пленка, образующаяся на поверхности текстильного материала после полимеризации латекса, препятствует контакту раствора метиленового голубого с наноразмерным интерференционным пигментом.

Выявлено, что образцы, обработанные TiO<sub>2</sub> / SiO<sub>2</sub> обладают более высокой фотокаталитической активностью, чем ткани, обработанные TiO<sub>2</sub>. Эта повышенная фотоактивность связана с меньшим размером наночастиц, существованием связи Si-O-Ti, повышенной гидрофильностью и высоким показателем поглощения УФ-излучения TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> в зависимости от размера частиц.

Для оценки влияния природы наноразмерного пигмента на его фотокаталитическую активность потребовалась разработка принципиально новой методики оценки таких свойств.

Фотокаталитическую активность интерференционных пигментов на основе оксидов SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тестировали в реакции разложения органического красителя метиленового голубого и неорганического пигментно-масляного загрязнителя, содержащего сажу (по ГОСТ 22567.15-95). Для эксперимента навеску пигмента 25 мг наносили на ткань в составе акриловой печатной композиции (связующее + загуститель), сушили и термофиксировали, затем помещали в водный раствор метиленового голубого (МГ) с концентрацией 20 мг/л и в приготовленный пигментно-масляный раствор (ПМЗ). Раствор выдерживали с образцом в темноте до достижения сорбционного равновесия. После образец высушивали и облучали УФ-излучением, в качестве источника которого использовали ртутную лампу низкого давления УФО-2 мощностью 125 Вт. В течение 400 мин, с интервалом 30 мин, с последующим снятием спектра отражения облученных образцов и определением значений интенсивности окраски (по функции Гуревича – Кубелки - Мунка) (рис. 4).

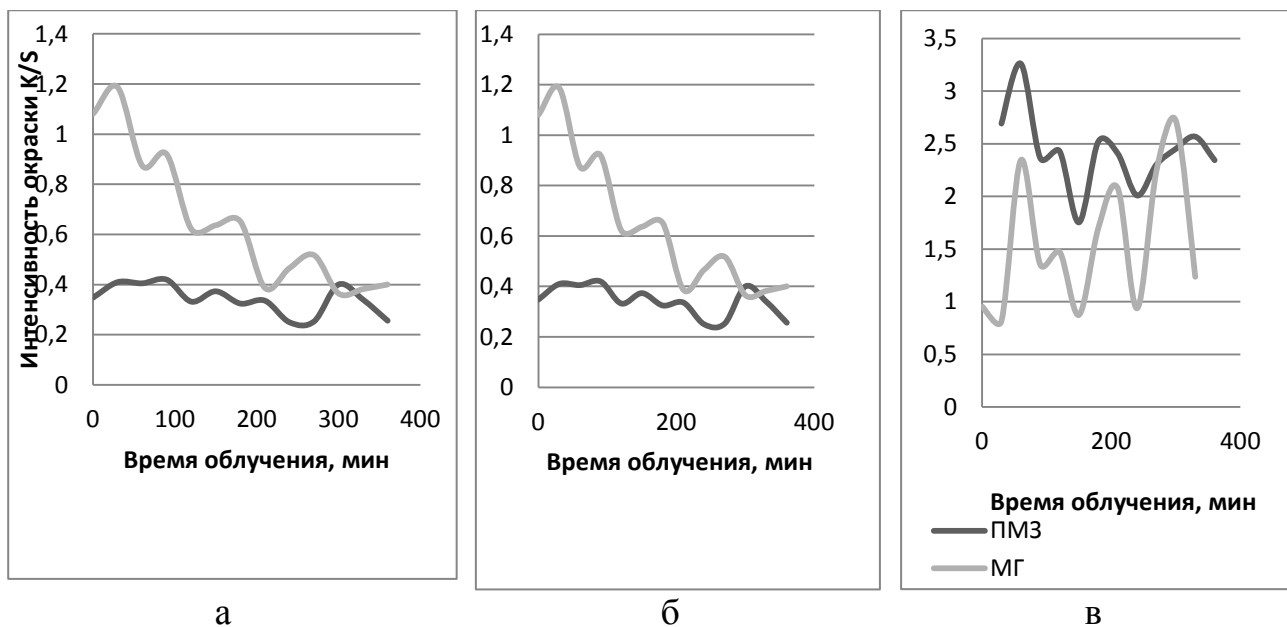


Рис. 4 Изменение интенсивности окраски образцов в зависимости от продолжительности УФ-облучения

В результате проведенных исследований установлено, что органический краситель МГ подвергается значительной фотоокислительной деструкции в отличие от неорганического загрязнителя (ПМЗ). В наибольшей степени разлагает органический краситель серебристый пигмент на основе оксидов  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , в меньшей степени комбинированный пигмент на основе оксидов  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Не разлагает органический модельный загрязнитель пигмент бронзовой серии на основе  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Выводы:

- 1) С использованием принципиально новой методики оценки фотокаталитического эффекта интерференционных пигментов на основе наноразмерного диоксида титана установлено влияние природы интерференционного пигмента на фотокаталитический эффект.
- 2) Показана принципиальная возможность построения совмещенной технологии пигментной печати и отделки (самоочистения поверхности) текстильных материалов с использованием наноразмерных интерференционных пигментов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жидкова В.В. Интерференционные пигменты нового поколения и их применение для колорирования текстильных материалов //Вестник молодых ученых СПГУТД.- 2014, № 1.- с. 16-23.
2. Дашенко Н.В., Жидкова В.В., Киселев А.М., Демидов А.В. Оценка размера частиц интерференционных пигментов и его влияния на качество печати текстильных материалов //Технология легкой пром-сти; сер.: Изв. вузов.- 2013, т.22, № 4.- с. 61-65.
3. Жидкова В.В., Дашенко Н.В. Разработка технологии совмещенного способа вытравной и пигментной печати с использованием неорганических пигментов //Технология легкой пром-сти, сер.: Изв. вузов.-2012, № 3.- с. 95-98.
4. Жидкова В.В., Дашенко Н.В., Киселев А.М. /Состав для печати текстильных материалов //Патент РФ № 2508425; опубл. 27.02.14; бюлл. № 6