

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НАНОЗОЛЕЙ: ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ, СПЕЦИФИКА ИХ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

FUNCTIONALIZATION OF SYNTHETIC FIBROUS MATERIALS BY MEANS OF COATINGS ON THE BASIS OF NANOSOLS: PRINCIPLES OF FORMING COATINGS, SPECIFICATION OF THEIR STRUCTURE AND PROPERTIES

Н.П. Пророкова
N.P. Prorokova

Институт химии растворов имени Г.А. Крестова Российской академии наук, (г. Иваново)
Ивановский государственный политехнический университет
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Science (Ivanovo)
Ivanovo State Polytechnic University
E-mail: npp@isc-ras.ru

В тексте лекции дается информация о нанозолях и их использовании для модифицирования волокнистых материалов. Приводятся примеры исследований, направленных на создание полиэфирных текстильных материалов с фотокаталитическими свойствами и высокой гидрофобностью. Рассматриваются особенности подходов к формированию на волокнах покрытий на основе нанозолей диоксида титана и теломеров тетрафторэтилена.

Ключевые слова: нанозоль, синтетические волокна, модифицирование волокон, фотокаталитические свойства, диоксид титана, гидрофобизация, теломеры тетрафторэтилена

The text of the lecture provides information on nanosols and their use for the modification of fibrous materials. Examples of studies aimed at creating polyester textile materials with photocatalytic properties and high hydrophobicity are given. The features of the approaches to the formation of coatings based on nanosols of titanium dioxide and tetrafluoroethylene telomers on the fibers are considered.

Keywords: nanosol, synthetic fibers, fiber modification, photocatalytic properties, titanium dioxide, hydrophobization, tetrafluoroethylene telomeres

В последние годы все большее внимание уделяется использованию в процессах модифицирования волокнистых материалов золь-гель технологии синтеза нанозолей и формирования с их помощью модифицирующего покрытия на поверхности волокон. Её реализация предполагает малый расход модифицирующего препарата, проведение обработки при достаточно низких температурах, использование традиционного оборудования [1-6].

Нанозоли представляют собой коллоидные растворы частиц нанометрового размера в водных или органических растворителях [1,2]. Из-за очень высокой площади поверхности таких частиц нанозоли метастабильны [3], что, по мнению авторов [1], приводит в процессе удаления растворителя к образованию трехмерной сетчатой структуры. Диаметры частиц нанозолей составляют от нескольких нанометров до 100 нм. Частицы могут формировать покрытия, размеры которых лежат в интервале, начинающемся с мономолекулярных пленок и заканчивающемся трехмерными объектами толщиной несколько сотен нанометров. Процесс формирования покрытий включает стадии синтеза наночастиц с использованием золь-гель процесса [4,5], осаждения частиц и сушки [1,6]. Условия получения золей (например, растворитель, значение рН, температура, концентрации реагентов, в том числе, прекурсора) определяют форму и размер частиц.

Нанозоли часто используются при формировании функциональных покрытий на разных материалах (например, стекле [7], древесине [8,9]). Однако при нанесении на волокнистые материалы можно использовать не все нанозоли: к их свойствам и технологиям нанесения предъявляются особые требования. Главное ограничение в выборе используемых при модифицировании волокнистых материалов нанозолей связано с низкой

термостойкостью волокон. В частности, температура плавления такого волокнообразующего полимера как полиэтилентерефталат составляет 260 °С, а максимальная температура, при которой волокна из него могут находиться в течение длительного времени – 175 °С [10]. В то же время известно [1,2], что получение большинства кристаллических оксидных покрытий с высокой плотностью происходит при температурах выше 500 °С. Термическая обработка при температурах ниже 200 °С приводит к образованию неорганических ксерогелей, в результате чего следует ожидать формирования аморфных, достаточно пористых покрытий. Таким образом, чтобы получить покрытия, содержащие неорганические оксиды в кристаллической форме, для большинства нанозолей требуется высокотемпературная обработка, неприемлемая при модифицировании большей части синтетических волокон, в том числе, полиэфирных.

Для того чтобы избежать воздействия высоких температур на волокнистые материалы, ведется разработка низкотемпературных способов синтеза нанозолей. Используется метод гидротермального синтеза, при котором высокотемпературное воздействие осуществляется до нанесения покрытия на волокнистые материалы [11,12], кратковременное микроволновое воздействие во время золь-гель синтеза [13,14], а также комбинации различных подходов [15-16]. Кроме того, вопрос о том, как влияет концентрация кристаллической фазы неорганического оксида в формируемом покрытии на свойства волокнистого субстрата, остается открытым: не лишено логики предположение, что слишком высокое содержание неорганических оксидов в кристаллической форме может привести к повышению жесткости волокнистого материала, падению его драпируемости и эластичности. По-видимому, для выяснения этого вопроса требуется проведение исследований, которые позволят определить оптимальное для сохранения свойств волокнистых материалов соотношение содержания в покрытии аморфной и кристаллической составляющих.

К настоящему времени известно большое количество работ, в которых, с помощью поверхностного модифицирования на основе использования нанозолей, достигается придание волокнистым материалам как отдельных новых свойств, например, высокой гидрофобности [17,18], пониженной электризуемости [19], так и их комплекса, например, сочетания антистатических свойств, водо- и маслоотталкивания [20,21], водоотталкивания и антимикробности [22,23], фотокаталитических и антимикробных свойств [24-28].

Однако решение задачи получения функционализированных синтетических волокнистых материалов затруднено за счет ряда особенностей таких волокон и тканей как объектов модифицирования. Например, получение полиэфирных материалов с фотокаталитическими свойствами, достигаемыми за счет формирования покрытия на основе нанозолей диоксида титана, осложняется, прежде всего, двумя факторами [25-29].

Первым фактором является необходимость обеспечения очень прочной фиксации наноструктурированного покрытия на поверхности полиэфирных волокон. Указанное требование диктуется условиями эксплуатации волокнистого материала, включающими интенсивные истирающие воздействия в сухом и мокром состоянии, стирки, химические чистки и т.п., которые могут привести к износу непрочного нанесенного покрытия. Однако достижению высокой адгезии препятствует то, что волокна на основе полиэтилентерефталата содержат очень мало карбоксильных и гидроксильных функциональных групп, за счет взаимодействия с которыми, как известно, диоксид титана может фиксироваться на поверхности волокон. Кроме того, высокая гладкость поверхности полиэфирных волокон также отрицательно влияет на фиксацию на них диоксида титана.

Второй фактор связан с тем, что для придания волокнистым материалам высокой фотокаталитической активности исследователи, по аналогии с модификацией стекол и строительных материалов, и в стремлении обеспечить волокну высокий уровень фотокаталитических свойств, наносят на ткани значительное количество диоксида титана, который образует на поверхности покрытие большой толщины и откладывается не только на волокне, но и в межволоконном пространстве. При этом не принимается во внимание, что

волокнистый материал после модификации должен сохранять такие важные потребительские характеристики как мягкость, способность драпироваться, что невозможно при нанесении на ткань избытка диоксида титана. Кроме того, отложение диоксида титана в межволоконном пространстве может привести к его осыпанию с ткани в процессе эксплуатации. Таким образом, для успешной модификации волокнистого материала необходимо формировать на поверхности каждого волокна, составляющего ткань, очень тонкое покрытие из диоксида титана, не допуская отложения последнего в межволоконном пространстве. Однако при этом остается открытым вопрос, будет ли модифицированная таким образом ткань обладать достаточно высоким уровнем фотохимической активности.

Для обеспечения прочной фиксации покрытия в ИХР РАН было предложено [25-29] использовать предварительную активацию волокнистых материалов. Основой активации полиэфирных волокон, подробно описанной в работах [30-34], является регулируемый слабый поверхностный гидролиз полиэтилентерефталата, осуществляемый в условиях, обеспечивающих сохранение исходного уровня прочности волокнистого материала. В результате активации на поверхности полиэфирных волокон образуется дополнительное количество активных функциональных групп и увеличивается степень шероховатости поверхности, что создает благоприятные условия для повышения адгезии к волокнам покрытий на основе диоксида титана.

Для преодоления указанных выше сложностей в ИХР РАН использовали совокупность различных подходов. Так для уменьшения толщины формируемого покрытия суспензию диоксида титана применяли в разбавленном состоянии. Для повышения фотохимической активности наночастиц TiO_2 , получаемых методом золь-гель синтеза, допировали их частицами железа и серебра. Нанозоль диоксида титана наносили на ткань, подвергнутую предварительной активации химическим способом (гидроксидом натрия и карбамидом) и плазмой поверхностно-барьерного разряда, о необходимости которой было упомянуто выше.

Решение задачи придания полиэфирным материалам повышенной гидрофобности с использованием коллоидных растворов теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ), которые тоже можно считать нанозолями, также проводилось с учетом особенностей структуры и свойств волокнистых материалов и специфических требований, предъявляемых к качеству готовых изделий на их основе [35-41].

Согласно современным воззрениям, придание высокой гидрофобности ткани, также как и любому твердому телу, можно обеспечить за счет совместного действия двух факторов. К ним относятся понижение поверхностной энергии с помощью изменения химического состава поверхности, чаще всего, за счет нанесения на поверхность вещества с более низкой поверхностной энергией (гидрофобизатора), а также текстурирование поверхности для придания ей многомодальной шероховатости.

При достижении поставленной цели важно, чтобы готовая ткань не теряла хороших воздухо- и паропроницаемости, т.е. сохраняла способность «дышать». Это означает, что формируемое покрытие не должно перекрывать межниточные и межфиламентные пространства.

Кроме того, ткань с водоотталкивающими свойствами должна характеризоваться не только высоким краевым углом смачивания, но и низким водопоглощением. Водопоглощение оценивается количеством воды, удерживаемой образцом ткани после полного погружения его в жидкость в течение одного часа. Ясно, что для достижения низкого водопоглощения ткани необходимо, чтобы вода не проникала под покрытие. Этого можно добиться в случае формирования сплошного покрытия, имеющего минимальное количество дефектов. Кроме того, чтобы покрытие приобрело шероховатость за счет повторения микрорельефа ткани, оно должно быть ультратонким. Водоотталкивающие свойства ткани должны сохраняться в течение длительного времени.

Известно, что в процессе эксплуатации ткань испытывает интенсивные истирающие воздействия. Следовательно, для долговременного сохранения гидрофобности ткани нужно, чтобы покрытие на основе гидрофобизатора обладало высокой устойчивостью к трению.

Для того чтобы ткани со свойством водоотталкивания были свободны от перечисленных выше недостатков, были специально синтезированы нанозоли теломеров тетрафторэтилена, характеризующиеся очень низкой поверхностной энергией и образующие на поверхности полиэфирных волокон ультратонкие, пластичные покрытия, не перекрывающие межволоконные пространства ткани [35-41]. Кроме того, для повышения адгезии покрытия к волокнистой подложке была использована предварительная активация полиэфирной ткани [30-34].

Таким образом, задачи функционализации синтетических тканей с использованием нанозолей можно успешно решить на основе комплексного анализа свойств нанозолей и построения технологического процесса формирования покрытий с обязательным учетом требований, предъявляемых к готовым модифицированным волокнистым материалам и изделиям из них.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Ивановской области в рамках научных проектов р_центр_а №№ 15-48-03064 и [18-48-370005](#)

ЛИТЕРАТУРА

1. Mahltig B., Textor T. Nanosols and Textiles. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2008. 224 p.
2. Gashti M.P, Pakdel E., Alimohammadi F. Nanotechnology - based coating techniques for smart textiles / In book: Active Coatings for Smart Textiles. UK: Woodhead Publishing, 2016. P. 243–268 p.
3. Schmidt H. Considerations about the sol-gel process: From the classical sol-gel route to advanced chemical nanotechnologies // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2006. V. 40, P.115-130.
4. Hench L.L., West J.K. The Sol-Gel Process // Chem. Rev. 1990.V 90. P. 33-72.
5. Brinker C.J., Scherer G. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing 1990. Boston: Academic Press. 908 p.
6. Nurhan O.C., Buket A. Sol-Gel Applications in Textile Finishing Processes / In book: Recent Applications in Sol-Gel Synthesis/ INTECH, 2017. P. 253-281.
7. Celzard A., Marêche J.F. Applications of the Sol-Gel Process Using Well-Tested Recipes // J. Chem. Edu. 2002. V. 79. P. 854-858.
8. Mai C., Militz H. Modification of wood with silicon compounds. Inorganic silicon compounds and sol-gel systems: a review // Wood Sci. Technol. 2004. V. 37. P. 339-348.
9. Mahtig B., Swaboda C., Roessler A., Böttcher H. Functionalising Wood by Nanosol Application // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. P. 3180-3192.
10. Химический энциклопедический словарь / Гл. редактор Кнунянц И.Л.. М.: Советская энциклопедия. 1983 г. С. 470.
11. Hirano M., Nakahara N., Ota K., Tanaike O., Inagaki N. Photoactivity and phase stability of ZrO₂-doped anatase-type TiO₂ directly formed as nanometer-sized particles by hidrothermal conditions // J. Solid State Chem. 2003. V. 170. P. 39 -47.
12. Demazeau G. Solvothermal reactions: an opening-up on the synthesis of novel materials or the development of new processes. // High Pressure Research. 2007. V. 27, P. 173-177.
13. Liuxue Z., Peng L., Zhixing, S. Photocatalysis anatase thin film coated PAN fibers prepared at low temperature // Materials Chemistry and Physics. 2006. V. 98. P. 111-115.
14. Tompsett G.A., Conner W.C., Yngvesson K.S. Microwave Synthesis of Nanoporous Materials // Chem. Phys. Chem. 2006. V. 7. P. 296-319.
15. He O., Zhang Z., Xiong J., Xiao H. A novel biomaterial – Fe₃O₄:TiO₂ core-shell nano particle with magnetic performance and visible light photocatalytic activity // Opt. Mater. 2008. V. 31. P. 380-384.

16. Luan Y.B., Jing L.Q., Meng Q.Q., Nan H., Luan P., Xie M.Z., Feng Y.J. Synthesis of efficient nanosized rutile TiO₂ and its main factors determining its photodegradation activity: roles of residual chloride and adsorbed oxygen // *J. Phys. Chem. C.* - 2012. V. 116. H. 17094-17100.
17. Brambilla R., Pires G.P., dos Santos J.H.Z., Lacerda Miranda M.S., Chornik B. Octadecylsilane-modified silicas prepared by grafting and sol-gel methods // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* 2007. V. 156-158. P. 413-420.
18. Daoud W.A., Xin J.H., Tao X. Synthesis and characterization of hydrophobic silica nanocomposites // *Appl. Surf. Sci.* 2006. V. 252. P. 5368-5371.
19. Schottner G. Hybrid Sol-Gel-Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials // *Chem. Mater.* 2001. V. 13, P. 3422-3455.
20. Textor T., Mahltig B. Nanosols for preparation of antistatic coatings simultaneously yielding water and oil repellent properties for textile treatment // *Materials Technology.* 2010. V. 25. P. 74-80.
21. Textor T., Mahltig B. A sol-gel based surface treatment for preparation of water repellent antistatic textiles // *Applied Surface Science.* 2010. V. 256. P. 1668-1674.
22. Mahltig B., Fischer A. Inorganic/Organic Polymer Coatings for Textiles to Realize Water Repellent and Antimicrobial Properties—A Study with Respect to Textile Comfort // *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics.* 2010. V. 48. P. 1562–1568.
23. Textor T., Mahltig B.; Nanosols for preparation of antistatic coatings simultaneously yielding water and oil repellent properties for textile treatment // *Materials Technology.* 2010. V. 25. P. 74-80.
24. MacKenzie JD. Sol-gel research – achievements since 1981 and prospects for the Future // *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 2003. V.26. P.23–27.
25. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Агафонов А.В., Иванов В.К. Модифицирование полиэфирной ткани наноразмерным диоксидом титана с целью придания фотоактивности // *Перспективные материалы.* 2017. №1. С. 19-29.
26. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Холодков И.В. Фотохимическая активность полиэфирных тканей, модифицированных наноразмерным диоксидом титана, допированным металлами // *Все материалы. Энциклопедический справочник.* 2017. № 10. С. 2 – 8.
27. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Кузнецов О.Ю. Антимикробные свойства полиэфирных тканей, модифицированных наноразмерным диоксидом титана // *Перспективные материалы.* 2017. № 11. С. 34 – 44.
28. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Герасимова Т.В., Агафонов А.В. Влияние структуры нанокompозитов на основе диоксида титана, допированного железом, на фотокаталитическую активность модифицированных ими полиэфирных тканей // *Неорганические материалы.* 2017. Т. 53, № 12. С. 1365-1371.
29. Пророкова Н.П. Научные основы придания полиэфирным текстильным материалам фотокаталитической активности // *Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX-2016).* Сб. материалов XIX Междунар. науч.-прак. форум 23 – 27 мая 2016 г. Иваново, ИВГПУ. 2016, Часть 2, с. 19 – 25.
30. Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю. Модифицирующее действие нитрата аммония и гидроксида натрия на полиэтилентерефталатные материалы // *Химич. волокна,* 2004, № 6, с. 19 – 21.
31. 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 // *Химич. волокна,* 2009, № 3, с. 11 – 16.
32. Kuzmin S.M., Prorokova N.P., Khorev A.V. Chapter 19. Plasma-assisted modification of textile yarns in liquid environment / In book: *Textiles: Types, uses and production methods.* Editor A.El Nemr. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2012, p. 557 – 578.

33. Prorokova N.P., Chorev A.V., Kuzmin S.M., Vavilova S.Yu., Prorokov V.N. Chemical method of fibrous materials surface activation on the basis of polyethylene terephthalate (PET) // Chemistry & Chemical Technology, 2014, v. 8, no. 3, p. 293 – 302.
34. 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, № 1, с. 119 – 127.
35. Пророкова Н.П., Бузник В.М., Кирюхин Д.П., Никитин Л.Н. Перспективные технологии гидро- и олеофобизации текстильных материалов // Химические технологии. - 2010. - Т.11, №4. - С. 213-224.
36. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Хорев А.В., Бузник В.М., Кирюхин Д.П., Большаков А.И., Кичигина Г.А. Придание полиэфирным текстильным материалам высокой гидрофобности обработкой их раствором теломеров тетрафторэтилена // Химич. волокна. – 2010. – № 2. – С. 25 - 30.
37. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Кирюхин Д.П., Никитин Л.Н., Бузник В.М. Придание полиэфирным тканям повышенной гидрофобности: формирование на поверхности волокон ультратонкого водоотталкивающего покрытия // Российский химич. журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2011. Т. LV. № 3. С. 14-23.
38. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Кирюхин Д.П., Бузник В.М. Гидрофобизация полиэфирных текстильных материалов теломерными растворами тетрафторэтилена // Журн. прикл. химии. – 2013. – Т. 86, № 1. – С. 68 - 73.
39. Кумеева Т.Ю., Пророкова Н.П., Кичигина Г.А. Гидрофобизация полиэфирных текстильных материалов растворами теломеров тетрафторэтилена, синтезированными в ацетоне и хлористом бутиле: свойства и структура покрытий // Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2015. - №4. - С. 428-435.
40. Пророкова Н.П., Бузник В.М. Модифицирование синтетических волокнистых материалов с использованием фторполимеров (обзор) // Полимерные материалы и технологии. – 2017. - Т 3, № 2. – С. 6 – 17.
41. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Новиков В.В., Холодков И.В. Регулирование трибологических характеристик тканых полиэфирных материалов при модифицировании их теломерами тетрафторэтилена // Трение и износ. – 2018. – Т. 39, № 2. – С. 157 – 165.