

## ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ТКАНЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

### FUNCTIONALIZATION OF FABRICS USING PLASMA CHEMICAL PROCESSING

Б.Л. Горберг<sup>1</sup>, В.А. Титов<sup>2</sup>  
B.L. Gorberg<sup>1</sup>, V.A. Titov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет

<sup>2</sup>Институт химии растворов имени Г.А. Крестова Российской академии наук, (г. Иваново)

<sup>1</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology

<sup>2</sup>G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Science, Ivanovo

E-mail: Gorberg@isuct.ru, titov25@gmail.com

Рассматривается область применения низкотемпературной плазмы для придания новых функциональных свойств текстильным материалам. Представлены примеры генераторов плазмы при пониженном и атмосферном давлении, в том числе, плазмы, контактирующей с жидкостями. Плазмохимическая обработка позволяет регулировать гидрофильность тканей и адгезионные свойства, наносить функциональные слои, придающие текстильным материалам электропроводность, бактерицидную активность, биосовместимость. Рассмотрены характеристики промышленного оборудования для плазмохимической обработки тканей и полимерных пленок.

Ключевые слова: плазма, текстильный материал, модифицирование, функционализация, магнетронное распыление.

In this paper, we consider the field of application of low-temperature plasma to impart new functional properties to textile materials. Examples of plasma generators at reduced and atmospheric pressure, including plasma in contact with liquids, are presented. Plasma-chemical treatment allows us to adjust the hydrophilicity and adhesive properties of fabrics, apply functional layers that give textile materials electrical conductivity, bactericidal activity, biocompatibility. The characteristics of industrial equipment for plasma-chemical processing of fabrics and polymer films are considered.

Keywords: plasma, textile material, modification, functionalization, magnetron sputtering

Интенсивные исследования и разработки методов модифицирования синтетических и природных полимерных материалов (пленок, волокон, тканей) с использованием неравновесной плазмы начались в 70-х годах XX века. В качестве генераторов плазмы используются как газовые разряды при пониженном давлении (тлеющий разряд постоянного тока, ВЧ- и СВЧ-разряды), так и разряды при атмосферном давлении (коронный и поверхностно-барьерный, тлеющий разряд, стабилизированный быстрым потоком газа, плазменные струи, создаваемые при различной частоте электромагнитного поля).

Для неравновесной плазмы при пониженном давлении характерны следующие параметры: температура нейтральных частиц газа  $\sim 300$  К, температура ионов  $\sim 300 - 1000$  К, температура электронов  $\sim 10000 - 50000$  К. Именно сильная неравновесность плазмы, которая приводит к высоким концентрациям активных частиц при низкой температуре газа и обрабатываемой поверхности, делает ее чрезвычайно привлекательным инструментом модифицирования нетермостойких текстильных материалов.

Активными компонентами плазмы в процессах взаимодействия с материалами могут быть электроны и ионы, атомы и радикалы, возбужденные молекулы, а также вакуумное ультрафиолетовое излучение. Основная роль в их образовании принадлежит соударениям электронов с атомами и молекулами исходного плазмообразующего газа.

Важной особенностью плазмохимической модификации полимеров является то, что изменениям подвергается лишь тонкий поверхностный слой материала (от 10 нм до нескольких мкм). Основная же масса материала не изменяется, сохраняя его физико-химические свойства.

К модификации поверхности полимерных материалов в неравновесной плазме ведут несколько типов взаимодействий. Во-первых, это реакции активных частиц плазмы с макромолекулами, которые приводят к формированию в тонком поверхностном слое материала новых функциональных групп (-ОН, -С=О, -СООН, -СN, =NH, =CF<sub>3</sub>, -CF<sub>2</sub> и др.). Состав функциональных групп зависит от структуры обрабатываемого соединения и состава плазмообразующего газа, а концентрации групп определяются балансом скоростей их образования и разрушения до газообразных продуктов и зависят от времени обработки, мощности, рассеиваемой в плазме, и других условий процесса.

Под действием активных компонентов плазмы неизбежно происходят процессы разрыва полимерных цепей с образованием макрорадикалов, продуктами рекомбинации которых являются двойные связи и сшивки макромолекул. В результате конкуренции процессов деструкции и сшивания изменяется средняя молекулярная масса полимера. Процессы деструкции ведут также к травлению поверхности, изменению ее рельефа и удельной поверхности.

Второй подход к функционализации поверхности тканей связан с осаждением слоев новых химических соединений, состав которых определяется только газообразными компонентами плазмы. Таковы, например, процессы плазмохимической полимеризации и осаждения слоев металлов или их соединений (оксидов, нитридов) при распылении металлических мишеней ионной бомбардировкой. Для получения металлических покрытий используется плазма в инертных газах (как правило, в аргоне), осаждение соединений металлов происходит при добавлении к аргону азота или кислорода.

Третья группа процессов обусловлена образованием макрорадикалов на поверхности, контактирующей с плазмой. Последующие реакции радикалов позволяют осуществить химическое модифицирование текстильного материала и после его обработки в плазме, например, путем прививочной сополимеризации или иммобилизации необходимых соединений. Таким образом удается совместить активацию поверхности материала в плазме с последующими химическими операциями, что существенно расширяет возможности функционализации поверхности.

Результатом структурно-химических превращений в поверхностном слое полимера являются прикладные эффекты, такие как регулируемое изменение смачиваемости и адгезионных характеристик, придание биосовместимости и бактерицидных свойств, изменение транспортных характеристик и селективности мембран, придание требуемой электропроводности полимерным пленкам, волокнам, тканям и другие.

Значимым результатом стало создание к середине 80-х годов промышленного оборудования для плазмохимической обработки полимерных пленок и тканей в плазме пониженного давления. Новые технологии нашли свое место в промышленности, обеспечивая экономичность и экологическую чистоту производственных процессов. На рис. 1 показана фотография установки KPR-270 для обработки тканей в плазме пониженного давления. Технические характеристики некоторых промышленных установок приведены в табл. 1, а примеры их использования для функционализации текстильных материалов - в работах [1-5].

Созданы и успешно эксплуатируются промышленные установки для нанесения слоев металлов или их соединений на поверхность тканей, нетканых волокнистых материалов и полимерных пленок методом магнетронного ионно-плазменного распыления (рис. 2). Характеристики установок, работающих на предприятии "Ивтехномаш" (Иваново), представлены в табл. 2. Показаны возможности формирования покрытий из серебра, алюминия, титана, меди, нержавеющей стали, латуни, бронзы на поверхности текстильных материалов, искусственных кож и полимерных пленок [6 - 10]. Использование высокочастотного магнетронного распыления позволяет наносить покрытия из политетрафторэтилена, которые придают материалам водоотталкивающие свойства [11].



Рис. 1. Установка KPR-270 для обработки тканей в плазме пониженного давления

Таблица 1  
Характеристики промышленных установок для обработки текстильных материалов в плазме пониженного давления

Установка	Ширина обрабатываемого материала, мм	Диаметр рулона, мм	Скорость обработки, м/мин	Длина зоны обработки, м	Мощность, кВт	Диаметр вакуумной камеры, мм
LPCN-180SH	1700	1350	0 - 80	8.5	90	1600
KPR-180/1	1700	1050	0 - 80	6.7	80	2000
KPR-270	2600	700	0 - 80	5.0	85	2000
KPR-200	2000	700	0 - 80	5.4	80	2000
KPR-50/50-1	500	500	0 - 50	2.5	3.2	1050



Рис. 2. Фотографии установок УМН-180 и ММ-180 для нанесения покрытий на ткани и полимерные пленочные материалы

Таблица 2  
Технические характеристики установок магнетронного напыления УМН-180 и ММ-180 [6]

Параметр	УМН-180	ММ-180
Рабочая ширина, мм	1800	1800
Максимальный диаметр загружаемого рулона, мм	700	700
Объем вакуумной камеры, м <sup>3</sup>	15	15
Количество магнетронов	2	4
Рабочее давление, мм. рт. ст.	$(0,5 - 3) \cdot 10^{-3}$	$(0,5 - 3) \cdot 10^{-3}$
Ток разряда (для одного магнетрона), А	1 - 25	1 - 25
Скорость движения материала, м/мин	0 - 20	0 - 40

С применением метода магнетронного распыления получены новые ткани и искусственные кожи с покрытием "металлик". Осаждение слоев оксида или нитрида титана обеспечивает интересные декоративные эффекты, обусловленные интерференцией света в тонких пленках. Такие материалы могут быть использованы для декорирования интерьеров. Солнцезащитные шторы на основе полиэфирных тканей, обладая высокой отражательной способностью, позволяют обеспечить экономию на кондиционирование помещений в жаркие солнечные дни. Отметим, что нанесение металлических слоев должно приводить и к уменьшению риска возгорания материалов.

Найдено, что, регулируя поверхностную электропроводность тканей за счет выбора материала металлического покрытия и его толщины, можно добиться высокой степени экранирования электромагнитных излучений в широком диапазоне частот, что необходимо для защиты оборудования и персонала.

Поверхностная электропроводность металлизированных тканей обеспечивает их антистатические свойства. Металлизированные ткани могут использоваться при изготовлении искробезопасных фильтров для взрыво- и пожароопасных производств.

Показано, что нанесение тонких металлических покрытий на полиэфирные ткани существенно улучшает их теплоотражающие свойства. При этом покрытия обладают хорошей адгезией к текстильным материалам и не изменяют их воздухо- и паропроницаемость. Это позволяет выпускать спецодежду для персонала, работающего в условиях повышенных тепловых нагрузок (сталевары, пожарные), а также комфортную, сохраняющую тепло одежду для работы при низких температурах.

Медицинские текстильные материалы - наиболее динамично развивающийся сектор текстильной отрасли. В последние годы интенсивно разрабатывается медицинский текстиль, обладающий как биосовместимостью, так и бактерицидной активностью. Исследуются возможности метода магнетронного распыления для создания композиционных материалов медицинского назначения [6, 12, 13]. В лаборатории ионно-плазменных процессов ИГХТУ разработана технология получения новых медицинских материалов с хорошими бактерицидными свойствами - марли и салфеток с нанослоями серебра, которые прошли клинические испытания. Выпускаются и салфетки для косметических и гигиенических применений.

Еще одним направлением функционализации технического текстиля является создание каталитически активных материалов. Так, было показано, что ткань из стекловолокон с покрытием из оксида титана, нанесенного методом магнетронного распыления, проявляет каталитическую активность в процессах плазмохимической деструкции фенола в водной среде [14].

Дальнейшие перспективы применения плазмохимических технологий для получения текстильных материалов и изделий с заданными свойствами связаны с развитием методов нанесения функциональных слоев с использованием плазмы как пониженного, так и атмосферного давления, включая плазму, контактирующую с жидкостями [15]. При этом плазменная обработка может выступать лишь как способ активации поверхности с последующей традиционной химической обработкой. Именно такой подход рассматривается в качестве основы создания "умных" текстильных материалов, способных, в частности, реагировать на изменения температуры, освещенности, влажности и другие изменения окружающей среды. Значительные усилия ученых и инженеров направлены сегодня на развитие методов, связанных с использованием плазмы атмосферного давления, чтобы снизить затраты на реализацию технологических процессов.

Решение поставленных задач, несомненно, требует объединения усилий специалистов как в области текстильного материаловедения, так и физики и химии плазмы, ибо рассматриваемое направление является междисциплинарным.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука, 2004. 496 с.
2. Morent R., De Geiter N., Verschuren J., De Clerck K., Kiekens P., Leys K. // *Surface and Coatings Technology*, 2008, V. 202, P. 3427 - 3449.
3. Maximov A.I., Gorberg B.L., Titov V.A. In: *Textile Chemistry - Theory, Technology, Equipment*. Ed. A.P. Moryganov. New-York: Nova Science Publishers Inc., 1997, P. 225 - 245.
4. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И., Титов В.А. // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2002, Т. 46, № 1, С. 103 - 115.
5. Shishoo R. *Plasma technologies for textiles*. Woodhead Publishing, Inc. in association with the Textile Institute, Cambridge, 2007.
6. Горберг Б.Л., Иванов А.А., Мамонтов О.В., Стегнин В.А., Титов В.А. // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2011, Т. 55, № 3, С. 7 - 13.
7. Gorberg B.L., Ivanov A.A., Mamontov O.V., Stegnin V.A., Titov V.A. // *Russian Journal of General Chemistry*, 2013. V. 83, № 1. P. 157 - 163.
8. Горберг Б.Л., Иванов А.А., Мамонтов О.В., Стегнин В.А., Титов В.А. // VI Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии (5 - 9 сентября 2011 г.): сборник трудов. Иваново: Ивановский гос. хим.-технол. ун-т, 2011, С.24 - 25.
9. Горберг Б.Л., Иванов А.А., Стегнин В.А., Рыбкин В.В., Титов В.А. // Тез. докл. 1-ой Международной научно-практ. конф. "Нанотехнологии в индустрии текстиля". М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2006. С. 27 - 32.
10. Горберг Б.Л., Иванов А.А., Рыбкин В.В., Титов В.А. В кн.: Исследования и разработки в области нанотехнологий. / Под ред. В.И. Светцова. Иваново: Ивановский гос. хим.-технол. ун-т, 2009, С. 163 - 167.
11. Кумеева Т.Ю., Горберг Б.Л., Пророкова Н.П. // Тез. докл. III Международной научно-технической конференции "Текстильная химия-2008". Иваново, 9 - 11 декабря 2008 г.
12. Chen Q., Zhou M., Fu Y., Weng J., Zhang Y., Yue L., Xie F., Huo Ch. // *Surf. and Coat. Technol.*, 2008, V. 202, P. 5576 - 5578.
13. Kaczorovsky W., Batory D., Nieldselski P. // *J. Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2009, V. 37, № 2, P. 286 - 291.
14. Bubnov A.G., Burova E.Y., Grinevich V.I., Rybkin V.V., Kim J.K., Choi H.S. // *Plasma Chem/Plasma Process*. 2006, V. 26, № 1, P. 9 - 30.
15. Cvelbar U., Walsh J.L., Cernak M., et al // *Plasma Process Polym.* 2018. V. 16 № 1. 1700228.