

**СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТА ФОТОАКТИВНОСТИ ПОЛИЭФИРНЫХ ТКАНЕЙ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДИОКСИДОМ ТИТАНА,  
ДОПИРОВАННЫМ ЖЕЛЕЗОМ И СЕРЕБРОМ**

**COMPARISON OF THE EFFECT OF PHOTOACTIVITY OF POLYESTER TISSUES  
MODIFIED BY TITANIUM DIOXIDE,  
DOPED BY IRON AND SILVER**

Т.Ю. Кумеева, М.Р. Кумеев, Н.П. Пророкова  
T.Yu. Kumeeva, M.R.Kumeev, N.P. Prorokova

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

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

**Показана возможность придания полиэфирной ткани фотохимической активности с помощью модифицирования ткани наноразмерными частицами  $TiO_2$ . Рассмотрен эффект от модифицирования при использовании диоксида титана, допированного железом и серебром. Произведена оценка устойчивости эффекта к эксплуатационным воздействиям и влияние УФ-облучения на прочность модифицированной ткани.**

**The possibility of imparting the photochemical activity of polyester fabric by modifying the fabric with nano-sized  $TiO_2$  particles is shown. The effect of modification when using titanium dioxide doped with iron and silver is considered. An assessment was made of the sustainability of the effect on the operational effects and the influence of ultraviolet radiation on the strength of the modified fabric.**

У современного потребителя существует спрос на декоративные и отделочные текстильные материалы, которые обладают свойствами самоочистки по фотокаталитическому механизму. Особенно важно придание таких свойств синтетическим, в первую очередь, полиэфирным (ПЭФ) тканям, которые широко используются при отделке помещений, изготовлении штор и других декоративных деталей интерьера. Однако обращает на себя внимание тот факт что, при наличии на рынке довольно большого количества различных самоочищающихся материалов с фотохимической активностью, ткани бытового и отделочного назначения, обладающие такими свойствами, до сих пор не производятся, хотя исследования по разработке научных основ технологии их получения ведутся достаточно интенсивно.

Указанного эффекта можно достичь путем нанесения на текстильные материалы наноразмерного кристаллического диоксида титана в форме анатаза, обладающего более высокой фотокаталитической активностью по сравнению с другими его кристаллическими структурами – брукитом и рутилом [1]. Для его получения используется пиролиз солей титана, гидротермальный способ, химическое или физическое осаждение паров, золь-гель технология. В данном исследовании синтез монодисперсных порошков проводили по методу золь-гель получения диоксида титана путем гидролиза соответствующего алкоксида общей формулы  $Ti(OR)_n$ , где R – алкоксидный радикал из спиртового раствора [2]. В дальнейшем в работе использовался подход, основанный на формировании на поверхности ПЭФ волокон ультратонкого слоя  $TiO_2$ .

Самоочистка по фотокаталитическому механизму является предпочтительным для большинства материалов, эксплуатируемых в закрытых помещениях,. Важным дополнительным аргументом в пользу этого является способность наночастиц  $TiO_2$  не только обеспечивать деструкцию органических загрязнений, но и эффективно ингибировать жизнедеятельность патогенных бактерий при облучении светом видимого и УФ-диапазонов. Известно, что основным механизмом при ингибировании бактерий материалами с покрытием

на основе  $\text{TiO}_2$  является фотокаталитический. Исходя из этого, предположили, что отсутствие у модифицированной ПЭФ ткани биоцидных свойств [3] объясняется, по-видимому, тем, что при освещении ПЭФ ткани с малым содержанием  $\text{TiO}_2$  генерируется меньше активных радикалов, чем необходимо для ингибирования жизнедеятельности бактерий. Для повышения фотохимической активности модифицированной ПЭФ ткани было решено увеличить фотохимическую активность модификатора. Известно, что одним из простых путей достижения указанной цели является допирование кристаллической решетки  $\text{TiO}_2$  рядом других элементов. В частности, высокую фотокаталитическую активность демонстрирует  $\text{TiO}_2$ , допированный железом и серебром [4], полученный методом золь-гель синтеза [5,6].

Нанесение на ПЭФ ткань суспензии, содержащей различные модификации  $\text{TiO}_2$ , производили методом окунания с последующей сушкой при температуре  $40^\circ\text{C}$ . Концентрацию суспензии  $\text{TiO}_2$  регулировали таким образом, чтобы на ткани содержалось  $8\text{ г/м}^2\text{ TiO}_2$ . О фотохимической активности модифицированной ткани судили по степени обесцвечивания нанесенной на её поверхность капли раствора красителя эозина (тетрабромфлуоросцеина) при воздействии ультрафиолетового (УФ) излучения.

Эффективность фотохимического действия чистого и допированного железом и серебром диоксида титана представлена на рис. 1.

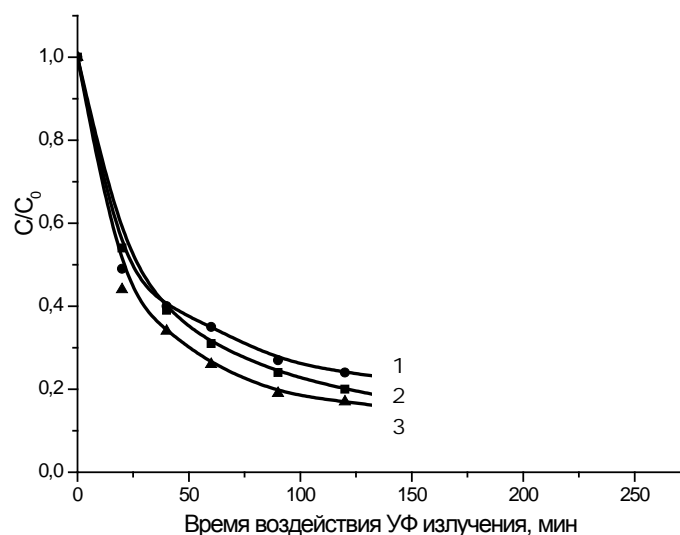


Рис. 1. Цветовые различия по эозину для ПЭФ ткани после модифицировании её наночастицами: 1 -  $\text{TiO}_2$ , 2 -  $\text{TiO}_2$ , допированными железом; 3 -  $\text{TiO}_2$ , допированными серебром.

Из графиков, приведенных на рисунке 1, видно, что наиболее эффективно разлагает окрашенный индикатор покрытие из диоксида титана, допированного серебром. Об этом свидетельствует наибольшая скорость убывания значений соотношения цветовых характеристик в период первых 40 минут выдержки под УФ излучением (кривая 3).

К важным характеристикам модифицированной ПЭФ ткани, которые определяют возможность ее практического использования, относится устойчивость достигнутого эффекта к воздействию сухого трения. В связи с этим оценивали устойчивость покрытий на основе наноразмерного диоксида титана, нанесенных на ткань, к эксплуатационным воздействиям, традиционным для текстильных материалов.

Выявлено, что под действием сухого трения скорость и интенсивность фотохимического разложения красителя ПЭФ тканью с покрытиями на основе недопированного и допированного железом  $\text{TiO}_2$  несколько снижается. Можно предположить, что это связано с удалением части недостаточно прочного зафиксированного

TiO<sub>2</sub> при интенсивном истирающем воздействии. Однако при использовании в качестве модификатора TiO<sub>2</sub>, допированного серебром, фотохимическая активность ПЭФ ткани не только не уменьшается, но даже проявляет тенденцию к возрастанию.

Покрытия, полученные нами, были протестированы на микробиологическую активность. Для эффективной инактивации болезнетворных бактерий по фотокаталитическому механизму бактериальные клетки должны быть сорбированы покрытием на основе наночастиц TiO<sub>2</sub> [7,8]. Поэтому возможность модифицированной ПЭФ ткани ингибировать жизнедеятельность болезнетворных организмов оценивали с использованием «счетного» теста. Эксперимент по этому методу основан на обеспечении контакта исследуемой ткани с суспензиями тестовых организмов. В результате этого обеспечивается возможность сорбции последних покрытием. Данные, полученные в ходе исследования, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Способность ПЭФ ткани с покрытием на основе TiO<sub>2</sub> ингибировать жизнедеятельность болезнетворных бактерий

Состав покрытия модифицированной ПЭФ ткани	Рост (+) или ингибирование (-) патогенных культур, %		
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>C. albicans</i>
Наночастицы TiO <sub>2</sub>	+ 31	+ 63	+ 83
Наночастицы TiO <sub>2</sub> , допированные железом	- 27	+ 53	+ 61
Наночастицы TiO <sub>2</sub> , допированные серебром	- 50	+ 35	+ 8

Из таблицы следует, что ПЭФ ткань с покрытиями на основе TiO<sub>2</sub> не оказывает инактивирующего действия на *грам*-положительные бактерии и условно-патогенные грибы рода *Candida*. Однако при переходе от покрытия на основе наночастиц недопированного TiO<sub>2</sub> к покрытиям, сформированным наночастицами TiO<sub>2</sub>, допированными железом и серебром, модифицированная ПЭФ ткань приобретает способность инактивировать *грам*-отрицательные бактерии. Эти бактерии, как показано в работе [8], обладают более высокой, по сравнению с *грам*-положительными бактериями, чувствительностью по отношению к патофизиологическому воздействию активных радикалов, генерируемых при УФ-облучении. Указанная чувствительность определяется, в первую очередь, особенностями строения клеточных стенок бактерий [9]. Как видно из таблицы, значительно более высокую биоцидную активность по отношению к *E. coli* проявляют наночастицы TiO<sub>2</sub>, допированные серебром, что совпадает с выводами, сделанными авторами работы [10]. Более детально действие покрытия на основе TiO<sub>2</sub> на патогенные микроорганизмы рассмотрено в работе [11].

Важным аспектом придания волокнистым материалам новых свойств, который необходимо учитывать при оценке эффективности метода модифицирования, является его влияние на прочностные характеристики ткани, особенно при эксплуатации последней в неблагоприятных условиях. Так ткань с покрытием на основе TiO<sub>2</sub> будет эксплуатироваться при УФ-излучении, которое, как известно, вызывает деструкцию многих полимеров, в результате чего при длительном облучении может наблюдаться потеря прочности волокнистых материалов. Некоторые исследователи считают, что нанесение фотоактивного покрытия на волокно может защитить его от фотодеструкции [12], другие, напротив, придерживаются мнения, что оно может привести к дополнительной деструкции волокна [13]. Проведенная нами оценка влияния модифицирования ПЭФ ткани TiO<sub>2</sub> на её физико-механические характеристики свидетельствует, что УФ-облучение и необработанной, и

модифицированной наночастицами  $\text{TiO}_2$  ПЭФ ткани в течение 250 мин. не вызывает снижения разрывной нагрузки и разрывного удлинения ПЭФ ткани.

В ходе исследования, проведена оценка влияния на фотохимическую активность модифицированной ПЭФ ткани сформированных на её поверхности покрытий из нанокompозитов на основе диоксида титана, допированного железом и серебром. Исследование показало, что использование допированного диоксида титана для модифицирования ПЭФ ткани вызывает увеличение скорости деструкции красителя при УФ облучении, при этом полученное покрытие обладает хорошей устойчивостью к трению, прочностные характеристики текстильного материала после обработки сохраняются.

#### 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  $\text{TiO}_2$  by EPR // J. Electron Spectrosc. 2006. V. 150. - P. 155-163.
2. Apphouse P., Varghese A., Tendero C. Stable hydrosols for  $\text{TiO}_2$  coatings // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2010. V. 56. P. 250-263.
3. 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. Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu., Agafonov A.V., Ivanov V. K. Modification of Polyester Fabrics with Nanosized Titanium Dioxide to Impart Photoactivity // Inorganic Materials: Applied Research, 2017, Vol. 8, No. 5, p. 696–703.
4. Neri G., Rizzo G., Galvagno S., Loiacono G., Donato A., Musolino M.G., Pietropaolo R., Rombi E. Sol-gel synthesis, characterization and catalytic properties of Fe-Ti mixed oxides // Appl. Catal. A: General. 2004. V. 274. P. 243 – 251.
5. Apphouse P., Varghese A., Tendero C. Stable hydrosols for  $\text{TiO}_2$  coatings // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2010. V. 56. P. 250-263.
6. Герасимова Т.В. Низкотемпературный золь-гель синтез наноразмерных материалов  $\text{TiO}_2$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ - $\text{CoO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ,  $\text{CoTiO}_3$  и твердых растворов Fe(III) в  $\text{TiO}_2$ : дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 2014. 143 с.
7. Bui T.H., Felix C., Pigeot-Remy S., Herrmann J.M., Lejeune P., Guillard C. Photocatalytic inactivation of wild and hyper-adherent *Escherichia coli* strains in presence of suspended or supported  $\text{TiO}_2$ : influence of the Isoelectric point of the particle size and of the adsorptive properties of titania // J. Adv. Oxid. Technol. 2008. V. 11. P. 510 – 518.
8. Надточенко В.А., Радциг М.А., Хмель И.А. Антимикробное действие наночастиц металлов и полупроводников // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 5-6. С. 37-46.
9. Антоновская Л.И., Скорб Е.В., Уласевич С.А., Свиридов Д.В., Беясова Н.А. Фотокаталитическая и фотобиоцидная активность композитных пленок на основе наноструктурного диоксида титана // Вестник БГУ. Сер. 2. 2008. № 2. С. 3-8.
10. Zhang H.J., Chen G.H. Potent Antibacterial Activities of Ag/ $\text{TiO}_2$  Nanocomposite Powders Synthesized by a One-Pot Sol-Gel Method // Environ. Sci. Technol. 2009. V. 43. P. 2905-2910.
11. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Кузнецов О.Ю. Антимикробные свойства полиэфирных тканей, модифицированных наноразмерным диоксидом титана // Перспективные материалы. 2017. № 11. С. 34-44. Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu., . Kuznetsov O.Yu Antimicrobial Properties of Polyester Fabric Modified by Nanosized Titanium Dioxide // Inorganic Materials: Applied Research, 2018, Vol. 9, No. 2, P. 250–256.
12. Wang R., Wang Y., Characterization of titania hydrosol and its influence on light fastness of polyester fabric. // Procedia Eng. 2011. V.18. P. 307 – 311.
13. Selishev D.S., Karaseva I.P., Uvaev V.V., Kozlov D.V., Parmon V.N. Effect of preparation method of functionalized textile materials on their photocatalytic activity and stability under UV irradiation // Chem. Eng. J. 2013. V. 224. P. 114-120.