

**МЕТОДЫ НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЯ
КОЛЛОИДНЫМ РАСТВОРОМ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА
ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СПЕЦИАЛЬНОЙ ОДЕЖДЫ**

**METHODS OF NANOMODIFICATION
OF SILVER NANOPARTICLES WITH COLLOIDAL SOLUTION
OF TEXTILE MATERIALS FOR SPECIAL CLOTHING**

V.V. ХАММАТОВА, Р.Ф. ГАЙНУТДИНОВ

V.V. KHAMMATOVA, R.F. GAINUTDINOV

(Казанский национальный исследовательский технологический университет)

(Kazan National Research Technological University)

E-mail: venerabb@mail.ru

В статье рассматриваются вопросы, связанные с разработкой наномодифицированных текстильных материалов для одежды специального назначения на основе применения неравновесной низкотемпературной плазмы и пропитки коллоидным раствором наночастиц серебра, что приводит к подавлению роста патогенных микроорганизмов в пододежном пространстве, уменьшению неприятного запаха. Это позволяет использовать изделие без стирки более длительный промежуток времени, так как его загрязнение влаговыделениями кожного покрова человеческого тела происходит медленнее. При оценке антибактериальных свойств текстильных материалов установлена сохранность этого эффекта с течением времени. При химической модификации текстильных волокон препаратами коллоидного серебра недостатками метода являются его нестабильность и быстрая вымываемость серебра из ткани. В данной работе закрепление частиц серебра на поверхности ткани производилось с помощью плазменной обработки, что не привело к изменению химического состава и структурных характеристик наномодифицированных текстильных материалов.

The article discusses issues related to the development of nanomodified textile materials for special-purpose clothing based on the use of nonequilibrium low-temperature plasma and impregnation with a colloidal solution of silver nanoparticles, which leads to the suppression of the growth of pathogenic microorganisms in the underbody space, reducing unpleasant odors. This allows you to use the product without washing for a longer period of time, since its contamination by moisture secretions of the skin of the human body occurs more slowly. When assessing the antibacterial properties of textile materials, the preservation of this effect over time has been established. When chemically modifying textile fibers with colloidal silver preparations, the disadvantages of the method are its instability and the rapid leaching of silver from the fabric. In this work, silver particles were fixed on the fabric surface using plasma treatment, which did not lead to a change in the chemical composition and structural characteristics of nanomodified textile materials.

Ключевые слова: плазма, наночастицы серебра, коллоидный раствор, наномодификация, текстильный материал, специальная одежда, стирка, микроскопические исследования, структура.

Keywords: plasma, silver nanoparticles, colloidal solution, nanomodification, textile material, special clothing, washing, microscopic studies, structure.

В настоящее время среди технических текстильных материалов выделился особый весьма перспективный вид, создание которого связано с развитием нано- и биотехнологий и использованием последних достижений физики и химии. Это так называемый функционально активный текстиль, каждый конкретный вариант которого разрабатывается в соответствии с определенным назначением. Именно назначение и определяет, какие модифицирующие компоненты используются для придания текстилю тех или иных свойств.

Особенно актуально создание таких материалов в нынешних условиях, когда резкое падение текстильного производства в условиях ужесточения конкуренции настойчиво подталкивает отечественных производителей к кардинальному пересмотру ассортимента ряда изделий, завоеванию новых сегментов рынка за счет расширения выпуска изделий, востребованных потребителем. Среди наиболее известных следует отметить антимикробные и антигрибковые изделия. Подавление роста патогенных микроорганизмов в подмышечном пространстве приводит к уменьшению неприятного запаха, что позволяет использовать изделие без стирки более длительный промежуток времени, так как его загрязнение влаговыделениями кожного покрова человеческого тела происходит медленнее.

Для реализации этих проблем в современном мире быстро развиваются нанотехнологии, которое характеризуются изменением морфологии натуральных волокнистых материалов наноразмерными частицами металлов (1...50 Нм) [1]. Среди значительного числа препаратов, использующихся (или рекомендованных к применению) для создания антимикробных, бактерицидных, фунгицидных текстильных материалов, в последнее время в качестве наиболее перспективных, рассматриваются металлы, а именно серебро, медь, золото, платина, олово, свинец, ртуть в различных формах: растворы солей, комплексные со-

единения металлов с органическими лигандами, коллоидные растворы наноразмерных частиц металлов и др.

В наноразмерном состоянии большинство веществ приобретают новые свойства и становятся крайне активными в биологическом отношении. Наиболее перспективны наноматериалы, отвечающие таким основным требованиям, как биосовместимость и программируют позитивное действие на биологический объект. В числе наноматериалов, которые производятся в настоящее время промышленностью, особое внимание привлекают препараты наночастиц серебра и других драгоценных металлов, обладающие антибактериальными свойствами [2].

В качестве наномодифицирующего агента в данной работе выбрано наносеребро. Этот выбор основан на его полифункциональности, обусловленной тем, что, помимо известной для других наполнителей способности влиять на физико-механические, изолирующие и другие эксплуатационные характеристики текстильных и кожаных материалов, кроме того, наноразмерные частицы серебра обладают высокими антибактериальными свойствами [3].

В последние годы в науке XXI века при модифицировании тканей все больше внимание уделяется коллоидному раствору наночастиц серебра, так как возрастает необходимость создания материалов с новыми и улучшенными характеристиками без применения методов химического синтеза. Это обусловлено, прежде всего, широким спектром возможностей их практического применения, в которых используются специфические свойства как самих наночастиц серебра, так и наномодифицированных ими материалов.

В готовом виде коллоидного раствора наночастиц серебра не существует, необходимо его синтезировать по стандартной методике. Синтез наночастиц серебра, обладающих уникальным сочетанием оптических, антибактериальных, каталитических свойств, в настоящее время относится к активно развивающимся направлениям кол-

лоидной химии. Поэтому в лаборатории Центра коллективного пользования ФГБОУ ВО "КНИТУ" стали получать коллоидный раствор наночастиц серебра различной концентрации.

Для осуществления эффективной пропитки антибактериальным препаратом текстильных материалов проводится обработка материалов в неравновесной низкотемпературной плазме (ННП) пониженного давления. Обработка в ННП пониженного давления является эффективным методом изменения поверхностных свойств текстильных материалов и волокон, что показано во многих исследованиях [4].

Цель плазменной обработки заключается в активации поверхности текстильных материалов, что в дальнейшем благоприятно влияет на впитывающую способность ткани. Для установления закономерностей воздействия ННП пониженного давления на образцы текстильных материалов изменяются входные параметры установки в следующих пределах: мощность разряда от 0,6 до 2,2 кВт, время обработки от 60 до 600 секунд, расход плазмообразующего газа от 0 до 0,2 г/с и давление в рабочей камере от 13,3 до 533 Па. В качестве плазмообразующего газа используются аргон и воздух, а также смеси газов аргон и азот в соотношении 70% : 30% соответственно [5].

Для придания антибактериальных свойств текстильным материалам проводится их модификация путем пропитки активированных материалов водным коллоидным раствором наночастиц серебра, с концентрацией по металлу ~ 10 мг/мл. Для исследований применяются коллоидные растворы с концентрацией наночастиц серебра 0,1 г/л; 0,2 г/л; 0,3 г/л. Раствор необходимой концентрации получается путем разбавления исходного коллоидного раствора наночастиц серебра, полученного ранее, дистиллированной водой (ГОСТ 6709–72).

Пропитка текстильных материалов осуществляется посредством полного помещения каждой пробы в раствор антибактериального препарата. Время пропитывания варьируется в диапазоне 5, 10, 15 минут, температура раствора поддерживается 20...24°C. После пропитки образцы матери-

ала извлекаются из раствора серебра и просушиваются в подвешенном состоянии без прямого попадания солнечных лучей до полного высыхания при температуре воздуха 22...26°C.

Методика исследования экспериментальных образцов

После плазменной обработки и пропитывания текстильных материалов наночастицами серебра проводятся экспериментальные исследования полученных свойств.

При оценке антибактериальных свойств текстильных материалов важно учитывать сохранность этого эффекта с течением времени. При химической модификации текстильных волокон препаратами коллоидного серебра недостатками метода являются его нестабильность и быстрая вымываемость серебра из ткани. В данной работе закрепление частиц серебра на поверхности ткани производилось с помощью плазменной обработки.

Влияние этой обработки на прочность закрепления наночастиц серебра в поверхностном слое материалов, пропитанных раствором наночастиц серебра, исследовалось путем определения количества содержащегося в образце серебра до и после 5 циклов промывки. Данная операция имитировала циклы стирки в обычных условиях эксплуатации изделия. Промывка образцов производилась в течение 20 мин в среде дистиллированной воды, водопроводной воды, а также водопроводной воды с добавлением ПАВ при температуре воды 40°C. Количество промывок составляло от 1 до 5. После каждого цикла промывки образцы высушивали при комнатных условиях, избегая прямого попадания солнечных лучей.

Предлагаемые в работе методы микробиологического исследования заимствованы из стандартных методов исследования стерильности биологических объектов, которые описаны при исследовании материалов [6].

Химический состав и структурные характеристики наномодифицированных текстильных материалов после стирок оценивались с помощью методов инфракрасной (ИК) спектроскопии, а также микроскопии

ческих исследований поверхности образцов до и после наномодификации.

С целью исследования изменения химического состава текстильных материалов контрольных и наномодифицированных образцов спектры поглощения снимались на инфракрасном Фурье-спектрометре ФСМ 1202 ООО "Инфраспек" с погрешностью определения волновых чисел $\pm 0,1 \text{ см}^{-1}$. Спектры пропускания снимались с использованием приставки МНПВО с алмазным кристаллом в диапазоне $650...4000 \text{ см}^{-1}$, разрешение $0,5 \text{ см}^{-1}$, скорость сканирования 10 КГц. К числу основных преимуществ ИК-Фурье спектрометров ФСМ можно отнести высокую чувствительность, которая позволяла регистрировать предельно низкие концентрации, а также малые количества вещества.

Результаты ИК-спектроскопии экспериментальных образцов ткани "Премьер Комфорт 250А" артикул 18422 а/х-М, наномодифицированных коллоидным раствором наночастицами серебра, представлены на рис. 1 (ИК-спектры лабораторных образцов ткани "Премьер Комфорт 250А" артикул 18422 а/х-М. Режим обработки: $W_p=1,4 \text{ кВт}$; $P=24-26 \text{ Па}$, плазмообразующий газ аргон, где 1 – контрольный образец; 2 – образец, обработанный в ННП и наномодифицированный наночастицами серебра (время пропитки 5 мин, концентрация серебра 0,2%).).

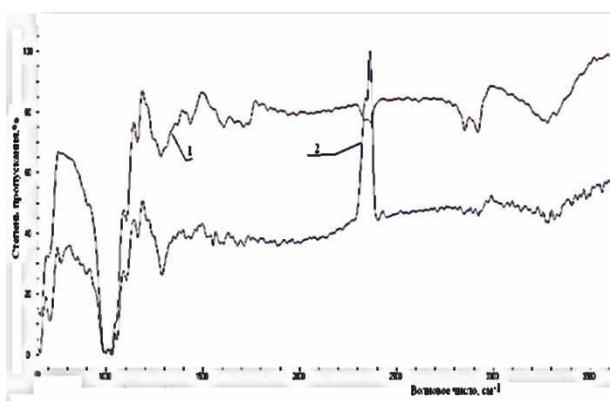
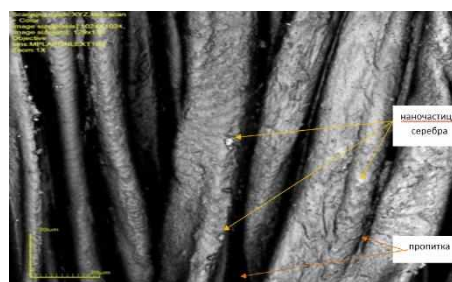


Рис. 1

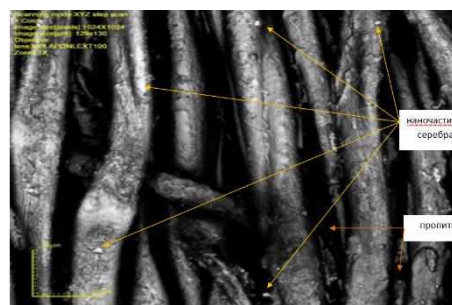
На полученных ИК-Фурье спектрах наномодифицированных образцов ткани ННП пониженного давления и наночастицами серебра в контрольных образцах су-

щественных изменений не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии химических изменений в структуре ткани.

Для исследования структуры и поверхностных изменений текстильных материалов использовался конфокальный лазерный сканирующий микроскоп Olympus OLS LEXT 4000. Общий диапазон увеличений составляет от 50 до 17280 крат и зависит от используемых объективов. Разрешение по горизонтали до 120 нм, по вертикали до 10 нм. Микрофотографии экспериментального образца расшлихтованной ткани с пропиткой "Премьер Комфорт 250А" артикул 18422 а/х-М с наночастицами Ag представлены на рис. 2 (микрофотографии экспериментального образца расшлихтованной ткани с пропиткой "Премьер Комфорт 250А" артикул 18422 а/х-М с наночастицами Ag: а) – контрольный образец $\times 2138$, б) – наномодифицированный образец $\times 2138$).



а)



б)

Рис. 2

Равномерность распределения наночастиц серебра на поверхности материалов после стирки, исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии, где пространственное разрешение составляло 2138 нм. Кроме того, уникальная сканиру-

щая система (scanner-on-scanner) с технологией "двойная пиноль" позволяла измерять образцы с наклоном до 85°.

ВЫВОДЫ

При получении антибактериальных текстильных материалов важной задачей являлось сокращение длительности наномодифицирования технических материалов для специальной одежды и повышение устойчивости антимикробного эффекта к влажно-тепловым обработкам. Такие материалы должны обладать высокой антимикробной активностью, блокировать функцию размножения микробов, но в то же время они не должны подавлять работу иммунной системы человека.

Полученные текстильные материалы для специальной одежды на основе применения метода наномодифицирования ННП пониженного давления и коллоидного раствора наночастиц серебра показали, что они способны сохранять антимикробный эффект, так как в течение длительного времени стирок частицы коллоидного раствора наночастиц сохраняются как в контрольных образцах, так и наномодифицированных образцах. Но в наномодифицированных образцах их количество наблюдается в 3 раза больше.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дементьева О.В., Филиппенко М.А., Карцева М.Е., Рудой В.М. Наночастицы золота и серебра и наноструктуры на их основе. Синтез, свойства и перспективы применения в медицине // Альманах клинической медицины. – 2008. Т. 17. С. 317...320.
2. Петрицкая Е.Н., Абаева Л.Ф., Рогаткин Д.А., Литвинова К.С., Бобров М.А. К вопросу о токсичности наночастиц серебра при пероральном введении коллоидного раствора // Альманах клинической медицины. – 2011, № 25. С. 9...12.
3. Хамматова В.В., Разумеев К.Э., Абдуллин И.Ш. Разработка инновационных технологий производства многофункциональных натуральных материалов с управляемой микроструктурой. – Казань: Изд – во КНИТУ, 2015.

4. Тимошина Ю.А. Разработка трикотажных и нетканых волокнистых материалов с антибактериальными свойствами: Дис...канд. техн. наук. – Казань, 2014.

5. Хамматова Э.А., Гайнутдинов Р.Ф., Хамматова В.В., Матвеев Ю.Н., Васильева А.К. Совершенствование технологии промышленного производства конкурентоспособных материалов нового поколения. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2017.

6. Пат. 2496808 РФ, МПК C08L5/00 Биополимерная композиция для обработки мехового полуфабриката /Ю.В. Илькович, Г.Ф. Есина, В.С. Линева и др.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский государственный университет дизайна и технологии". -№2012107834/05, заявлено 02.03.2012, опубликовано 27.10.2013.

REFERENCES

1. Dement'eva O.V., Filippenko M.A., Kartseva M.E., Rudoy V.M. Gold and silver nanoparticles and nanostructures based on them. Synthesis, properties and prospects of application in medicine // Almanac of Clinical Medicine. - 2008. T. 17. P. 317 ... 320.

2. Petritskaya E.N., Abaeva L.F., Rogatkin D.A., Litvinova K.S., Bobrov M.A. On the toxicity of silver nanoparticles during oral administration of colloidal solution // Almanac of Clinical Medicine. – 2011, № 25. P. 9...12.

3. Khammatova V. V., Razumeev K. E. and Abdullin I. Sh. Development of innovative technologies for the production of multifunctional natural materials with controlled microstructure. - Kazan: Publishing house - in KNRTU, 2015.

4. Timoshina Yu.A. Development of knitted and non-woven fibrous materials with antibacterial properties: Dis....cand. tech. Sciences. - Kazan, 2014.

5. Khammatova E. A., Gainutdinov R. F., Khammatova V. V., Yu.N. Matveev, A.K. Vasilyeva. Improving the technology of industrial production of competitive new generation materials. - Kazan: Publishing House of KNRTU, 2017.

6. Pat. 2496808 RF, IPC C08L5/00 Biopolymer composition for processing fur semi-finished product /Yu.V. Ilkovich, G.F. Esina, V.S. Lineva and others; applicant and patent holder Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education "Moscow State University of Design and Technology". - № 2012107834/05, declared on 03/02/2012, published on 10/27/2013.

Рекомендована кафедрой дизайна. Поступила 19.11.21.