

УДК 677.016

DOI 10.47367/0021-3497\_2023\_5\_117

**ОЦЕНКА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫХ ПИГМЕНТОВ И ЭФФЕКТА САМООЧИЩЕНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**ASSESSMENT OF PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF INTERFERENCE PIGMENTS AND SELF-CLEANING EFFECT OF TEXTILE MATERIALS**

*Н.В. ДАЩЕНКО<sup>1</sup>, А.М. КИСЕЛЕВ<sup>1</sup>, О.И. ОДИНЦОВА<sup>2</sup>, В.Е. РУМЯНЦЕВА<sup>3</sup>, Е.В. РУМЯНЦЕВ<sup>3</sup>*

*N.V. DASHCHENKO<sup>1</sup>, A.M. KISELEV<sup>1</sup>, O.I. ODINTSOVA<sup>2</sup>, V.E. RUMYANTSEVA<sup>3</sup>, E.V. RUMYANTSEV<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,  
<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
<sup>3</sup>Ивановский государственный политехнический университет)

<sup>1</sup>St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design,  
<sup>2</sup>Ivanovo State University of Chemical Technology,  
<sup>3</sup>Ivanovo State Polytechnic University)

E-mail: dnv77@mail.ru, odolga@yandex.ru, varrim@gmail.com

*Представлены результаты исследований в области синтеза и применения наноразмерных интерференционных пигментов на основе диоксида титана и оксидов других элементов с целью формирования покрытий на текстильном материале с эффектами «структурной» окраски, самоочищения поверхности от загрязнений и защиты от ультрафиолетового излучения. В работе использованы методы энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии для анализа состава синтезированных пигментов и распределения наночастиц на поверхности. В результате проведенных исследований установлено, что максимальный эффект самоочищения поверхности текстильных материалов достигается в том случае, когда в качестве фотокатализаторов используются интерференционные пигменты, имеющие в своем составе оксиды металлов с обязательным присутствием наночастиц диоксида титана в анатазной кристаллической модификации. Экспериментально доказано, что покрытия на основе интерференционных пигментов, содержащих TiO<sub>2</sub>, сформированные на поверхности ткани, оказывают на нее защитное действие, блокируя и снижая интенсивность солнечного (дневного) УФ-излучения, что подтверждается сравнительными данными о разрывной нагрузке исходной и модифицированной ткани.*

*The results of research in the field of synthesis and application of nano-sized interference pigments based on titanium dioxide and oxides of other elements are presented for the purpose of forming coatings on textile materials with the effects of structural coloring, surface self-cleaning from contamination and protection from ultraviolet radiation. The work used methods of energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy and scanning electron microscopy to analyze the composition of synthesized pigments and the distribution of nanoparticles on the surface. As a result of the studies, it was established that the maximum effect of self-cleaning of the surface of textile materials is achieved when interference pigments containing metal oxides with the obligatory presence of titanium dioxide nanoparticles in the anatase crystalline modification are used as photocatalysts. It has been experimentally proven that coatings based on interference pigments containing TiO<sub>2</sub> formed on the surface of the fabric have a protective effect on it, blocking and reducing the intensity of solar (daytime) UV radiation, which is confirmed by comparative data on the breaking load of the original and modified fabric.*

**Ключевые слова:** наноразмерные частицы, интерференционный пигмент, диоксид титана, фотокаталитическая активность, текстильный материал, эффект самоочищения, защита от излучений.

**Keywords:** nanoscale particles, interference pigment, titanium dioxide, photocatalytic activity, textile material, self-cleaning effect, radiation protection.

#### *Введение*

Развитию текстильной промышленности в полной мере отвечает внедрение в процессы отделки текстиля принципиально новых нано-, био-, информационных и когнитивных (NBIC) технологий, направленных на создание интеллектуальных, многофункциональных текстильных материалов и изделий нового поколения [1].

В рамках данного перспективного научно-технологического направления выполнен цикл исследований по синтезу и применению наноразмерных интерференционных пигментов на основе диоксида титана и оксидов других элементов с целью формирования покрытий с эффектом «структурной» окраски, обладающих фотокаталитической активностью и свойствами самоочищения поверхности текстильных материалов. В частности, проведен синтез наноразмерных неорганических пигментов с фотокаталитической активностью с их элементным анализом, исследованы фотокаталитические свойства покрытий на их основе с использованием тестовых красителей, изучено влияние УФ-

излучения и фотокаталитических пигментов на прочностные показатели текстильного материала и эффект самоочищения его поверхности от загрязнений различной природы.

#### *Методы*

Экспериментально осуществлен поэтапный золь-гель синтез наноразмерных оксидных пигментов с фотокаталитической активностью путем нанесения на подложку из диоксида кремния SiO<sub>2</sub> (слюды) нанослоев TiO<sub>2</sub> и SnO<sub>2</sub> с дополнительным слоем оксидов различных металлов (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, CoO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Содержание элементов в синтезированных пигментах оценивали методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе EDX-8100P фирмы «Shimadzu». Оценку распределения наночастиц синтезированных пигментов на поверхности проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan MIRA 3 LMU. Фотокаталитическую активность синтезированных интерференционных пигментов изучали в реакции разложения модельного органического за-

грязнителя метиленового голубого (МГ) под действием УФ-лучей. В качестве источника УФ-излучения использовали ртутную лампу низкого давления ДРТ-125 мощностью 125 Вт. Для пигментов в свободном состоянии оценивали значение оптической плотности растворов МГ на приборе КФК-3; для пигментов, закрепленных на поверхности текстильного материала, – значение коэффициента отражения R на спектрофотометре ColorI5 фирмы «Gretag Macbeth», на основании значений R рассчитывали интенсивность окраски по функции Гуревича-Кубелки-Мунка (K/S).

Разрывную нагрузку образцов оценивали на приборе РМ-250.

### Результаты и обсуждение

При оценке свойств диоксида титана отмечена его высокая фотокаталитическая активность в анатазной кристаллической модификации. Исходя из квантово-электронных представлений и особенностей протекания фотоокислительных процессов, рассмотрены механизмы фотокатализа и фотоокислительной деструкции химических соединений (в частности, загрязнений) на поверхности текстильного материала под влиянием УФ-излучения (рис. 1).

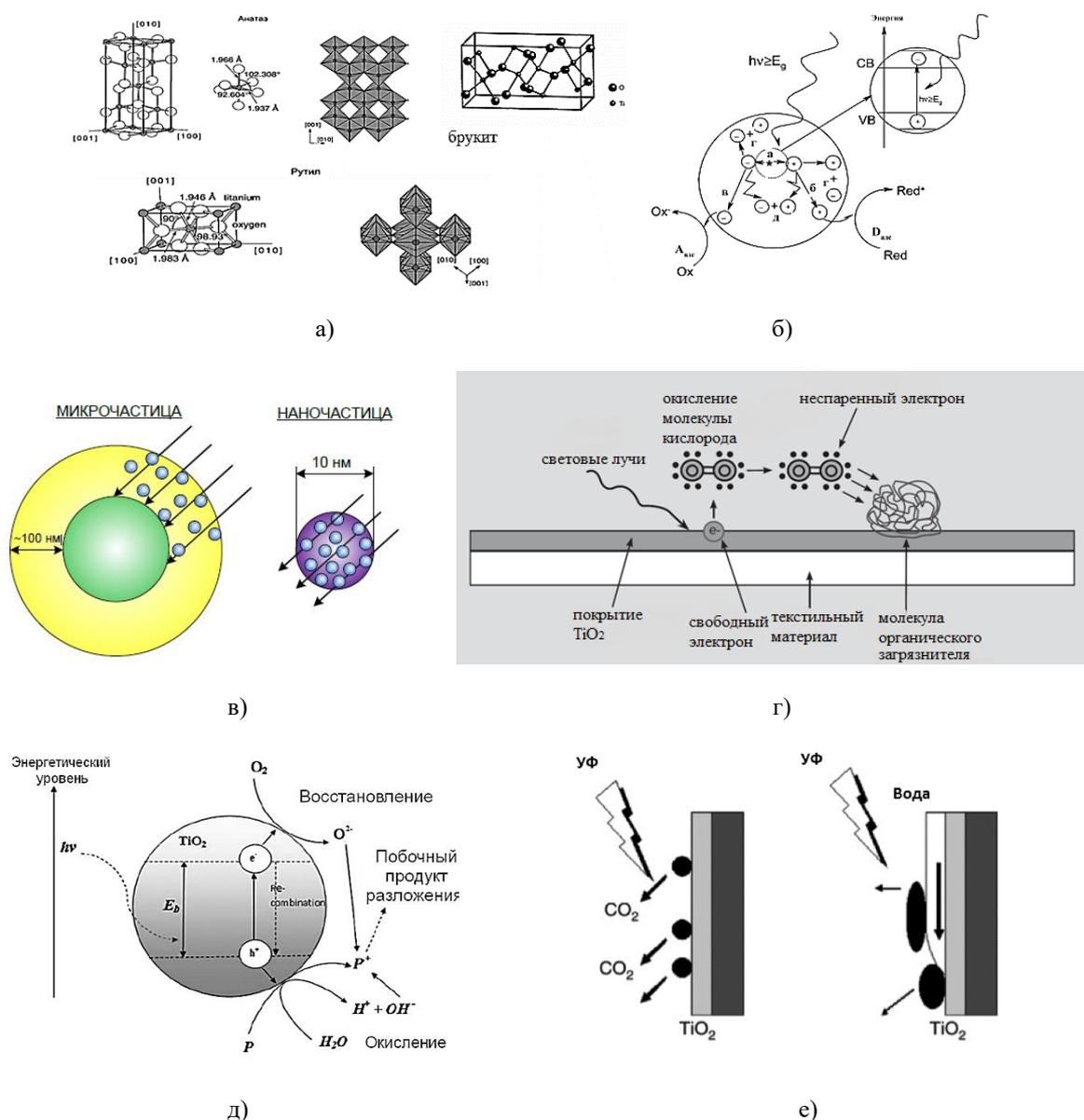
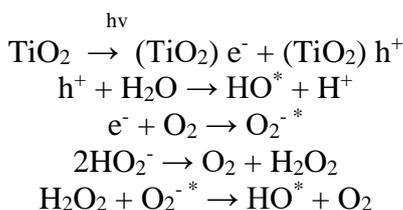


Рис. 1

Процессы, происходящие на поверхности частиц диоксида титана при фотоокислении органических соединений, можно представить следующими реакциями:



Один из вариантов синтеза наночастиц  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  и их нанесения на текстильный материал показан на рис. 2.

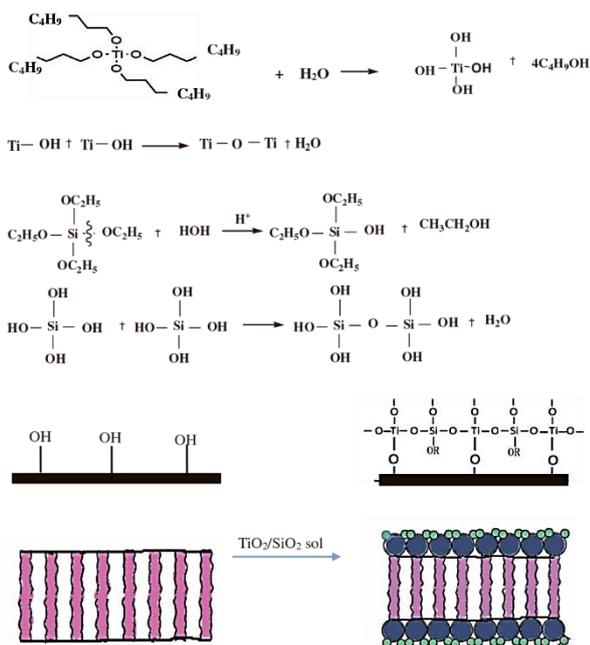


Рис. 2

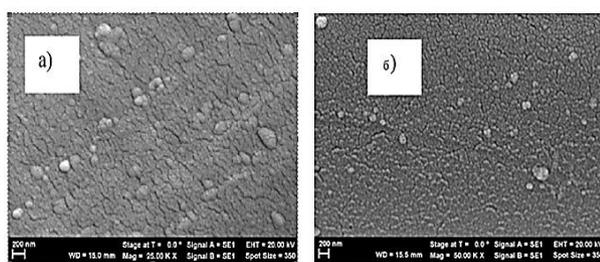
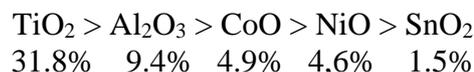


Рис. 3

Слои наночастиц диоксида титана и других индивидуальных и гибридных оксидов металлов, а также наноразмерных интерференционных пигментов на их основе, обеспечивающие достижение эффекта самоочистки текстильного материала и его защиты от УФ-излучения, могут

формироваться различными методами, некоторые из которых показаны на рис. 3.

Методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии установлено различное содержание оксидов металлов в нанослоях, определяющих цвет синтезированных пигментов, которые можно расположить в следующей убывающей последовательности:



Присутствие других оксидов составляет от 4.5 (MgO) до десятых и сотых долей процента, в малых количествах (0.001-0.89%) выявлено содержание галогенов.

Доказано, что качественное и количественное содержание элементов и соединений с фотокаталитической активностью в наноразмерных интерференционных пигментах позволяет использовать их в форме покрытий для сообщения текстильным материалам эффектов самоочистки поверхности, защиты от излучения и биоцидных свойств.

Изучены фотокаталитические свойства наноразмерных оксидных пигментов и покрытий на их основе. Установлено, что в свободном состоянии эти пигменты инициируют высокую скорость фотохимического окисления органических соединений (на примере тестового красителя метиленового голубого) (рис. 4).

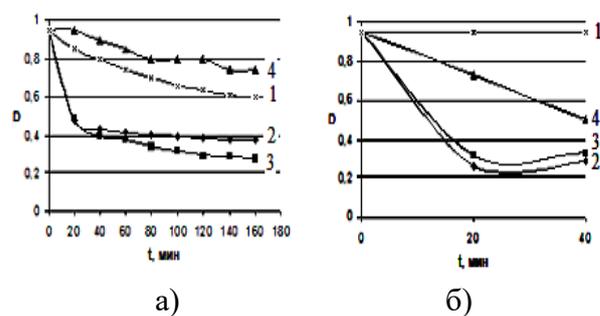


Рис. 4

Показано, что в зависимости от состава используемых пигментов их фотокаталитическая активность убывает в следующей последовательности, определяемой главным образом содержанием диоксида титана:



Максимальное деструкционное воздействие  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  на органические соединения обусловлено наибольшей емкостью слоя диоксида кремния, обеспечивающего иммобилизацию молекул разрушенного вещества вблизи каталитически активных центров  $\text{TiO}_2$  с проявлением высокого эффекта самоочистки поверхности текстильного материала. Следует отметить, что исследованные пигменты-фотокатализаторы в условиях УФ-облучения вызывают различную степень деструкции хромофорных органических соединений и не вызывают разрушения веществ неорганической природы (на примере пигментно-сажевого загрязнения) [5].

Экспериментально доказано, что покрытия на основе интерференционных пигментов, содержащих  $\text{TiO}_2$ , сформированные на поверхности ткани, оказывают на нее защитное действие, блокируя и снижая интенсивность солнечного (дневного) УФ-излучения, что подтверждается сравнительными данными о разрывной нагрузке исходной и модифицированной ткани (рис. 5).

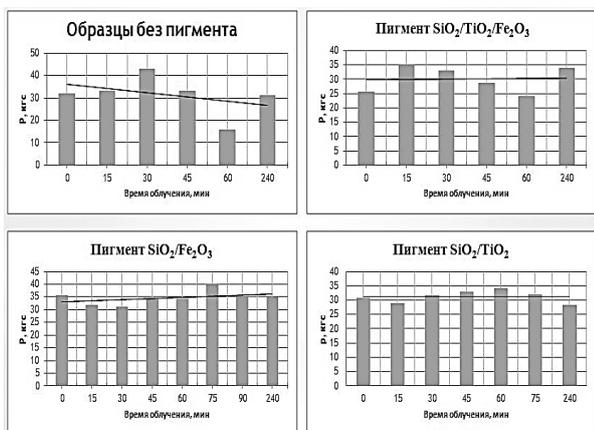
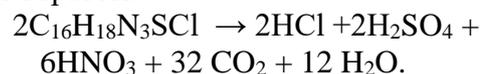


Рис. 5

Наблюдаемый защитный эффект обусловлен спецификой структуры наноразмерных интерференционных пигментов, представляющих собой прозрачные тонкие пластинки с высоким коэффициентом преломления, которые снижают доступ УФ-световой энергии к волокнообразующему полимеру с уменьшением его деструкции и сохранением прочности ткани, имеющей модифицирующее покрытие.

При оценке эффекта самоочистки модифицированной поверхности текстильного материала установлено, что максимальное обесцвечивание тестовых органических загрязнителей на сформированном покрытии достигается при содержании в нем диоксида титана. На примере тестового красителя метиленового голубого его деструкция под воздействием УФ-излучения мощностью более 3.2 эВ протекает следующим образом:



Показано, что натуральные загрязнения (кофе, сок, чай) труднее подвергаются фотохимическому обесцвечиванию по сравнению с модельным органическим красителем метиленовым голубым, и в этом случае для эффективного самоочистки поверхности требуется выбор конкретных интерференционных пигментов для каждого вида натурального загрязнения (рис. 6).

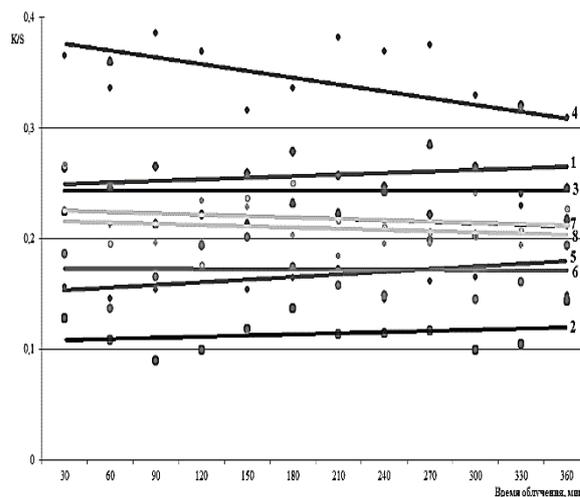


Рис. 6

Таким образом, эффект самоочистки поверхности текстильных материалов с покрытием на основе интерференционных и оксидных наноразмерных пигментов с фотокаталитической активностью максимально проявляется по отношению к органическим загрязнениям с лабильной структурой, в меньшей степени – по отношению к натуральным загрязнениям и практически не проявляется для загрязнений неорганической природы [9].

## ВЫВОДЫ

1. Осуществлен синтез наноразмерных оксидных пигментов с фотокаталитической активностью, образующих на текстильном материале покрытия с эффектами самоочистки поверхности и защиты от УФ-излучения. Предложен ряд указанных пигментов с убывающей в следующей последовательности фотокаталитической активностью:  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2 > \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .

2. Установлено, что максимальный эффект самоочистки поверхности текстильных материалов достигается в том случае, когда в качестве фотокатализаторов используются интерференционные пигменты, имеющие в своем составе оксиды металлов с обязательным присутствием наночастиц диоксида титана в анатазной кристаллической модификации.

3. Доказано, что натуральные загрязнения труднее подвергаются фотохимическому обесцвечиванию по сравнению с модельными органическими, а загрязнения неорганической природы практически не проявляют эффекта самоочистки на модифицированной поверхности текстильного материала.

4. Полученные результаты служат основой для производства инновационных текстильных материалов и изделий улучшенного качества и с принципиально новыми свойствами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кривевский Г.Е. Нано-, био-, химические технологии в производстве нового поколения волокон, текстиля и одежды. М., 2011. 528 с.
2. Diebold U. The surface science of titanium dioxide / U. Diebold // Surf. Sci. Rep. 2003. Vol. 48. P. 53...229.
3. Linsebigler A.L. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results / A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates // Chemical Reviews. 1995. Vol. 95. P. 735...758.
4. Савинов Е.Н. Фотокатализ окислительно-восстановительных реакций в водных растворах с участием дисперсных металлов и полупроводников: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.15 / Савинов Евгений Николаевич. Новосибирск, 1993. 344 с.
5. Жук Л.А., Дащенко Н.В., Киселев А.М., Одинцова О.И. Синтез и применение наноразмерных интерференционных пигментов для колорирования и защи-

ты текстильных материалов от загрязнений // Российский химический журнал. 2019. Т. LXIII, №2. С. 3-9. – DOI: 10.6060/rcj.2019632.1

6. Пармон В.Н. Разработка физико-химических основ преобразования солнечной энергии путем разложения воды в молекулярных фотокаталитических системах: дис. ... д-ра хим. наук / Пармон Валентин Николаевич. Новосибирск, 1984. 680 с.

7. Liu K. Bio-inspired titanium dioxide materials with special wettability and their applications / K. Liu, M. Cao, A. Fujishima, L. Jiang // Chemical Reviews. 2014. V. 114. P. 10044...10094.

8. Yuranova T., Mosteo R., Bandara J., Laub D., Kiwi J. Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> coating. J. Mol. Catal. A Chem. 2006, 244, 160-167.

9. Киселев А.М., Дащенко Н.В. Нанотехнологии в индустрии текстиля // Вестник СПГУТД. 2020. №1. С. 89...103.

## REFERENCES

1. Krichevskij G.E. Nano-, bio-, himicheskie tehnologii v proizvodstve novogo pokoleniya volokon, tekstilya i odezhdy. M., 2011. 528 s.
2. Diebold U. The surface science of titanium dioxide / U. Diebold// Surf. Sci. Rep. 2003. Vol. 48. P. 53...229.
3. Linsebigler A.L. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results / A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates // Chemical Reviews. 1995. Vol. 95. P. 735...758.
4. Savinov E.N. Fotokataliz okislitel'no-vosstanovitel'nyh reakcij v vodnyh rastvorah s uchastiem dispersnyh metallov i poluprovodnikov: diss... dok. him. nauk: 02.00.15 / Savinov Evgenij Nikolaevich. Novosibirsk, 1993. 344 s.
5. Zhuk L.A., Dashchenko N.V., Kiselev A.M., Odintsova O.I. Synthesis and Application of Nanoscale Interference Pigments for Coloring and Protection of Textile Materials from Contamination // Russian Journal of General Chemistry. 2021. Vol. 91. No. 3. pp. 1...6.
6. Parmon V.N. Razrabotka fiziko himicheskikh osnov preobrazovaniya solnechnoj energii putem razlozheniya vody v molekulyarnykh fotokataliticheskikh sistemah: diss... dok. him. nauk / Parmon Valentin Nikolaevich. Novosibirsk, 1984. 680 s.
7. Liu K. Bio-inspired titanium dioxide materials with special wettability and their applications / K. Liu, M. Cao, A. Fujishima, L. Jiang // Chemical Reviews. 2014. V. 114. P. 10044...10094.
8. Yuranova T., Mosteo R., Bandara J., Laub D., Kiwi J. Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> coating. J. Mol. Catal. A Chem. 2006, 244, 160...167.
9. Kiselev A.M., Dashchenko N.V. Nanotechnologies in textile industry // Vestnik SPGUTD. 2020. №1. P. 89...103. DOI: 10.46418/2079-8199\_2020\_1\_13

Рекомендована кафедрой химической технологии волокнистых материалов Ивановского государственного химико-технологического университета. Поступила 29.06.23.