

**ПРОВЕДЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ МИКРОСТРУКТУРЫ ОБРАЗЦОВ
НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ СПЕЦИАЛЬНОЙ ОДЕЖДЫ МЕТОДАМИ МИКРОСКОПИИ***

**RESEARCHES OF THE MICROSTRUCTURE OF SAMPLES
OF THE NANOMODIFIED TEXTILE MATERIALS
FOR SPECIAL CLOTHES BY MICROSCOPY METHODS**

В.В. ХАММАТОВА, К.Э. РАЗУМЕЕВ
V.V. KHAMMATOVA, K.E. RAZUMEYEV

(Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Московский государственный университет дизайна и технологии)
(Kazan National Research Technological University,
Moscow State University of Design and Technology)
E-mail: venerabb@mail.ru; k.razumeev@rambler.ru

В статье рассматриваются вопросы, связанные с проведением исследований микроструктуры контрольных и наномодифицированных натуральных текстильных материалов с использованием методов сканирующей электронной микроскопии на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе Olympus OLS LEXT 4000 и атомно-силовом микроскопе NTEGRA Prima (NT-MDT, Россия), которые обеспечивают получение изображений поверхности текстильного материала. Исследованы морфологические особенности микроскопических объектов на примере нано- и микроструктуры контрольных и наномодифицированных образцов с содержанием натуральных хлопковых волокон, а также расположение наночастиц серебра на их поверхности. Для устойчивого закрепления и равномерного распределения наночастиц серебра на поверхности текстильного материала "Премьер Cotton 300" предлагается проводить их обработку в потоке неравновесной низкотемпературной плазмы пониженного давления.

The article discusses issues related to research of microstructure control and nanomodified natural textile materials using methods of scanning electron microscopy on a confocal laser scanning microscope Olympus LEXT OLS 4000 and an atomic-force microscope NTEGRA Prima (NT-MDT, Russia), which provide images of the surface of the textile material. Investigated morphological characteristics of microscopic objects on the sample nano - and microstructure control and nanomodified samples with a content of natural cotton fibers, as well as the location of silver nanoparticles on their surface. For stable fixation and a uniform distribution of silver nanoparticles on the surface of the textile fabric Premier Cotton 300 it is proposed to conduct the treatment in a flow of nonequilibrium low-temperature plasma of reduced pressure.

Ключевые слова: текстильный материал, плазма, наномодифицирование, коллоидный раствор, наночастицы серебра, специальная одежда, микроскопия, атомно-силовой сканирующий микроскоп.

* Проект выполняется в организации исполнителя (Получателе субсидии) при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в соответствии с требованием соглашения № 14.577.21.0019 о предоставлении субсидии на проведение прикладных научных исследований. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57714X0019.

Keywords: textile material, plasma, nanomodification, the colloidal solution of silver nanoparticles, special clothing, microscopy, atomic-force scanning microscope.

В последние годы перспективным направлением в науке является разработка текстильных материалов с принципиально новыми антимикробными, антигрибковыми и вирулицидными свойствами специального назначения, способствующими повышению комплекса эксплуатационных характеристик спецодежды, которые применяются для многих отраслей промышленности: нефтехимической, строительной, энергетической и т.д. [1], [2].

Основой таких материалов специального назначения, как правило, являются натуральные и смешанные синтетические волокна, производство которых в Российской Федерации является оправданным благодаря огромным запасам природного сырья (нефть, газ).

Текстильные материалы специального назначения, производимые в России, различаются как исходным сырьем, так и по виду применяемых отделочных пропиток. В ряде случаев при заключительной отделке текстильных материалов необходимо не только улучшить эксплуатационные свойства и повысить санитарно-гигиенические показатели, но и придать тканям специфические свойства, такие как способность отталкивать воду, противостоять масляным и другим загрязнениям, быть огнестойкими, бактерицидными, устойчивыми к гниению. Такие виды отделок называются специальными [3].

Кроме вышеизложенных требований для потребителя большое значение имеют экологическая и гигиеническая чистота продукции – факторы, обеспечивающие расширение и постоянное обновление ассортимента текстильных полотен. В этом случае следует отдать предпочтение наномодифицированным текстильным материалам, которые предварительно обрабатываются коллоидным раствором наночастиц серебра, имеющим концентрацию 0,2 г/л. После пропитки образцов текстильных материалов коллоидным раствором наночастиц серебра их извлекали и закрепляли

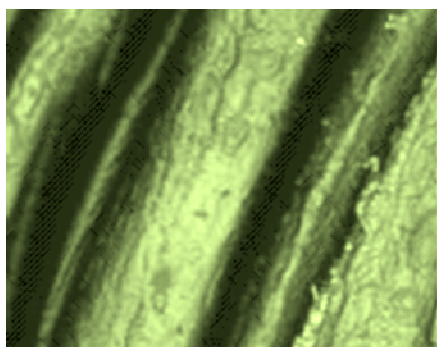
потоком неравновесной низкотемпературной плазмы (ННТП) пониженного давления в соответствии с разработанной технологией [4]. Использование наноразмерных частиц металлов с целью получения новых материалов специального назначения служит основой для создания экологически чистых текстильных материалов, получаемых в мягких условиях и при минимальных затратах ресурсов (энергии и реагентов).

Широкий спектр применения наномодифицированных текстильных материалов требует проведения микроскопических исследований, которые должны быть обоснованы с точки зрения получаемой бактерицидной ткани согласно выбранной технологии и их структуры. Кроме того, необходимо выяснить механизмы воздействия коллоидного раствора наночастиц серебра, взаимодействие волокон друг с другом, их взаимное расположение и характеристики нового текстильного материала, поскольку именно данные факторы структуры будут определять механические свойства получаемого материала.

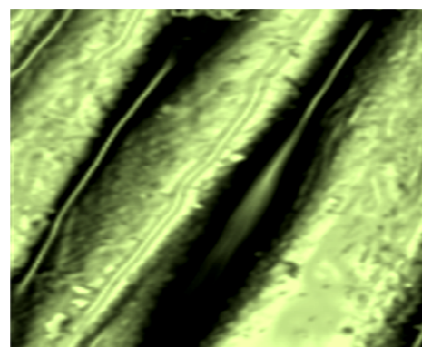
Наиболее перспективным современным направлением исследований текстильных материалов является метод неразрушающего контроля внутренней структуры [5]. В данном направлении проводились работы с применением компьютерной томографии [6]. Однако размеры поперечного сечения одиночных нитей тканых структур существенно больше размеров поперечного сечения одиночных волокон, достигающих величины 0,05 мм. Анализ исследований, выполненных в данном направлении, показал, что получение качественного изображения одиночной нити в структуре тканого материала при использовании томографов медицинского назначения представляет существенные проблемы [7].

В последние десятилетия быстрое и точное решение прикладных задач в текстильном материаловедении возможно осуществить с использованием сканирующей электронной микроскопии [8]. В связи

с этим изображением поверхности волокон образцов ткани до и после их наномодифицирования коллоидным раствором наночастиц серебра получали методом сканирующей электронной микроскопии на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе Olympus OLS LEXT 4000, поскольку это позволяет измерять экспериментальные образцы с наклоном до 85° и общий диапазон увеличений составляет до 17280 крат. Разрешение по горизонтали до 120 нм, по вертикали – до 10 нм.



а)



б)

Рис. 1

Детальное изучение расположения наночастиц серебра позволяет отметить их наличие не только на поверхности, но и внутри хлопкового волокна, что можно проследить по любой, произвольно взятой нити, на рис. 1. Внешняя поверхность хлопковой нити неровная и напоминает гофрированный шланг. Такая поверхность, безусловно, способствует усилению взаимозацепления (трения) частиц наносеребра и укреплению структурных элементов внутри материала. Кроме того, полученные микрофотографии свидетельствуют о достаточно равномерном распределении наночастиц серебра по поверхности наномодифицированных волокон, что должно обеспечить одинаковое проявление их антибактериальной активности.

Положительным моментом является значительное превышение радиуса наномодифицированной хлопковой нити. Этот факт позволяет сделать вывод об отсутствии трещинообразования, ломки или наличия напряжений в хлопковых нитях вследствие изгиба. С точки зрения физико-механических свойств шероховатая мато-

Рассмотрим исследование морфологических особенностей микроскопических объектов на примере нано- и микроструктуры контрольных и наномодифицированных образцов натуральных текстильных материалов "Премьер Cotton 300", артикул 10408, состав: 100% хлопок (поверхностная плотность 300 г/м^2), с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 1: а) – контрольный образец; б) – наномодифицированный образец).

вая поверхность с равномерной толщиной хлопковой нити способствуют упрочнению текстильного материала в целом.

Наличие коллоидного раствора наночастиц серебра на поверхности текстильного материала подтверждается исследованиями, проведенными с помощью атомно-силового микроскопа NTEGRA Prima (NT-MDT, Россия), которое обеспечивало получение изображений поверхности микро- и нанообъектов, определение ее шероховатости прерывисто-контактным (полуконтактным) методом. Этот метод более чувствителен к различным взаимодействиям с поверхностью, что позволяет работать с более мягкими и легко разрушающимися материалами, такими как полимеры и биоматериалы. Для обеспечения воспроизводимости результатов экспериментальных образцов необходимо, чтобы исследуемые поверхности контрольных и наномодифицированных образцов были относительно ровными и имели среднюю шероховатость не более 10 мкм.

В сканирующем зондовом микроскопе исследование микрорельефа поверхности

и ее локальных свойств проводили с помощью специальным способом приготовленных зондов в виде игл. Рабочая часть таких зондов (острие) имела размеры порядка десяти нанометров. Характерное расстояние между зондом и поверхностью образцов в зондовых микроскопах по порядку величин составляло 0,1...10 нм.

Обработку полученных данных исследования нано-и микроструктуры экспериментальных контрольных и наномодифицированных образцов натуральных текстильных материалов проводили с помощью программного обеспечения NOVA (NT-MDT). Определение структуры поверхности экспериментальных образцов натуральных текстильных материалов осуществляли прямым измерением. Экспериментальные образцы тканей сканировались и сравнивались попарно (нано-

модифицированные и контрольные образцы). Результаты исследований текстильных материалов "Премьер Cotton 300" (100% хлопок) с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ) приведены на рис. 2 (а) – контрольный образец; б) – наномодифицированный образец). Использование метода атомно-силовой микроскопии позволило визуально оценить изменение не только поверхности наномодифицированного текстильного материала, но и его формы. Таким образом, изменения поверхности наномодифицированного текстильного материала при его подготовке к отделочным операциям, а также изменения формы внутреннего объема дают возможность менять сорбционные свойства волокна, что особенно важно в процессах отделки.

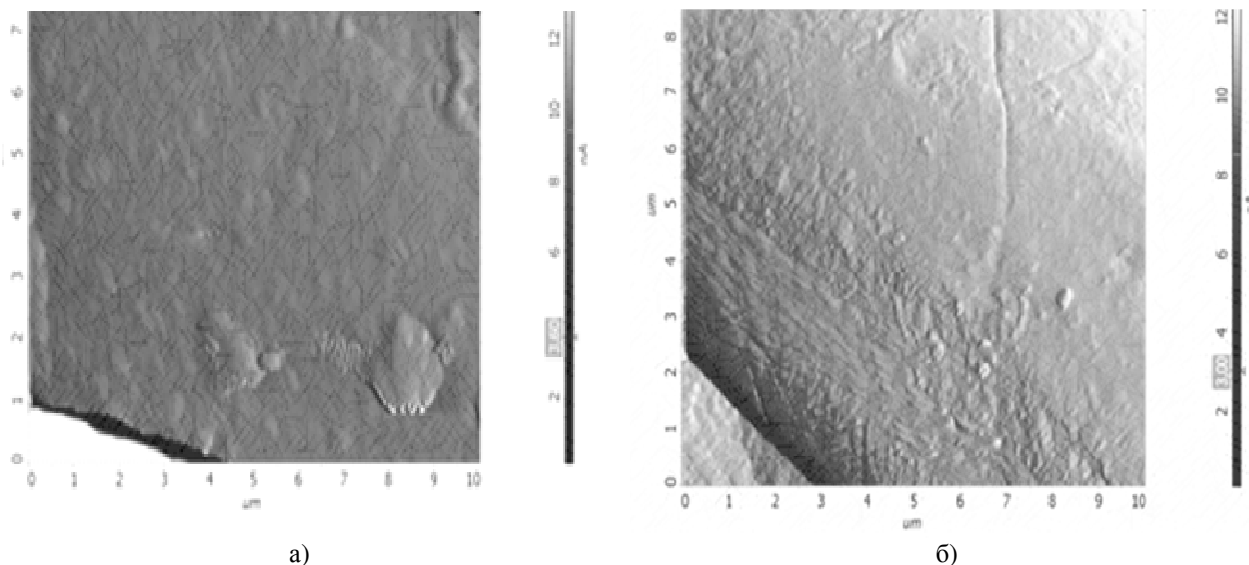


Рис. 2

При исследовании тканей контрольного образца "Премьер Cotton 300" (100% хлопок) и наномодифицированного образца установлено (рис. 2), что поверхность волокон ткани контрольного образца обладает большей шероховатостью. На поверхности наблюдаются не только многочисленные включения размером от 200 до 500 нм, не имеющие выраженной асимметрической формы, но и отдельные включения с продольными и поперечными размерами 1...2 и 0,5...1 мкм соответственно. Кроме того, по-

верхность ткани наномодифицированного образца более ровная, без включений большого размера. В то же время на волокнах ткани наномодифицированного образца "Премьер Cotton 300", в зависимости от выбранного участка от 2,0 до 5,0 нм, наблюдаются отличающиеся друг от друга структуры, которые рассмотрены на рис. 3 (а) – контрольный образец 5×5 мкм; б) – наномодифицированный образец 5×5 мкм; в) – контрольный образец 2×2 мкм; г) – наномодифицированный образец 2×2 мкм).

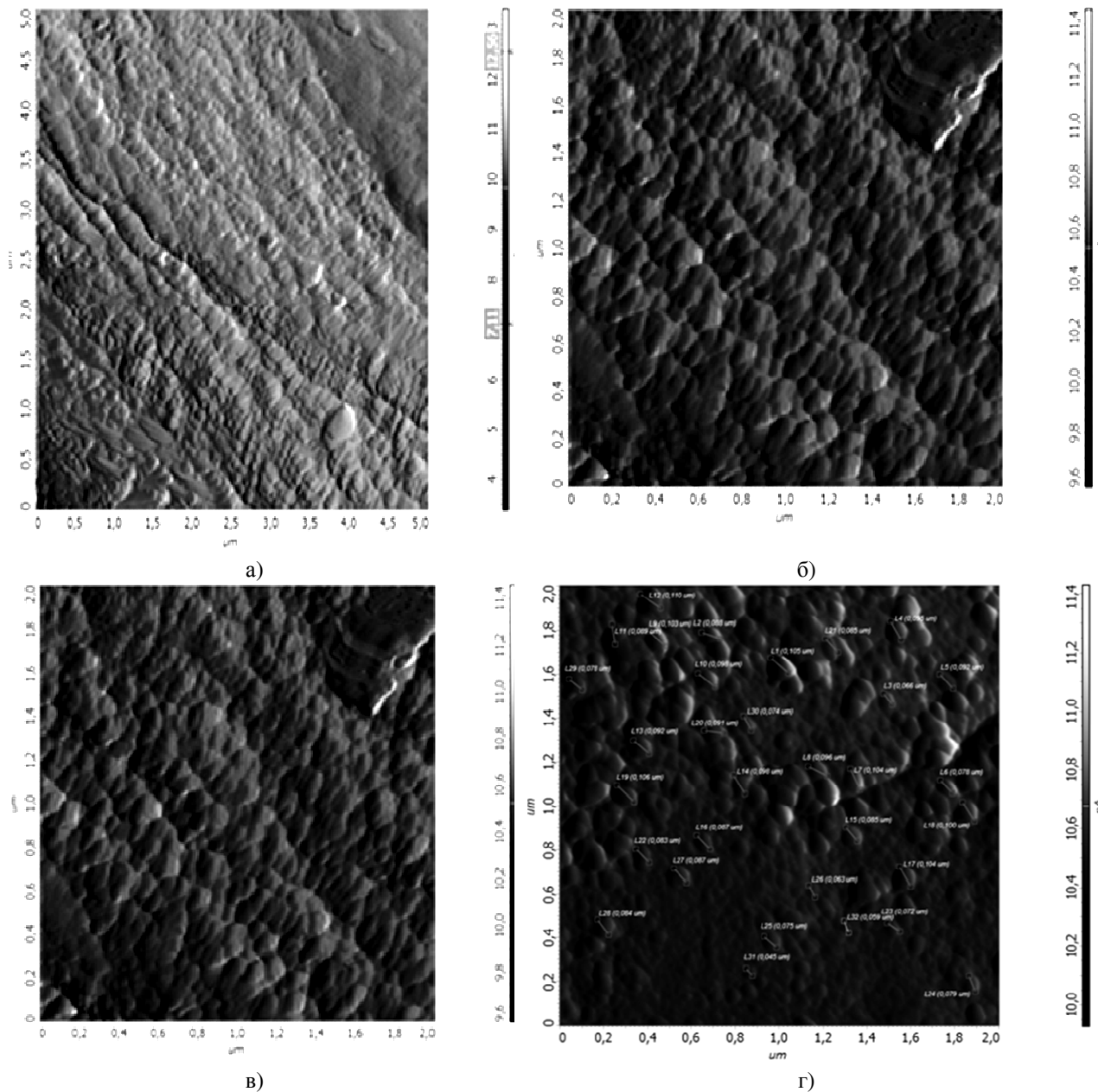


Рис. 3

Как видно из рис. 3-а и в, при исследовании поверхности одного из участков контрольного образца ткани "Премьер Cotton 300" выявлено наличие отдельных элементов структуры размерами 60...200 нм, а поверхность наномодифицированной ткани "Премьер Cotton 300" сформирована частицами большего размера – от 30 до 110 нм, возможно, представляющими собой агломераты, которые в ряде случаев образуют ориентированные структуры (рис. 3-б, г).

В результате наномодифицирования экспериментальных образцов текстильных

материалов большая часть наночастиц серебра диффундирует внутрь волокон, где они формируются и прочно удерживаются в волокне и таким образом обеспечивают продолжительный бактерицидный эффект ткани.

ВЫВОДЫ

1. Таким образом, результаты исследований методами сканирующей электронной микроскопии на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе и атомно-силовой микроскопии представленных об-

разцов тканей свидетельствуют о различиях в структуре поверхности контрольных и наномодифицированных образцов, обусловленных, очевидно, отделкой последних коллоидным раствором наночастиц серебра и плазменной обработкой для формирования элементов структуры и размеров наночастиц серебра.

2. Установлено, что для устойчивого закрепления и равномерного распределения наночастиц серебра на поверхности текстильного материала "Премьер Cotton 300" артикул 10408 целесообразно проводить их обработку в потоке ННТП пониженного давления в режиме $P_k=20...22$ Па; $W_p = 3,5$ кВт; $\tau = 1$ м/мин; $G_{\text{возд}} = 0,04$ г/с, что препятствует вымыванию наночастиц серебра с поверхности исследуемых текстильных материалов в процессе их эксплуатации и стирки.

3. Проведенные исследования показывают необходимость контроля качества обработки поверхности наномодифицированных текстильных материалов, что позволит эффективно проводить процессы заключительной отделки тканей для спецодежды.

Предлагаемую наномодифицированную ткань "Премьер Cotton 300", артикул 10408, обеспечивающую продолжительный бактерицидный эффект, рекомендуется применять для производства одежды специального назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хамматова Э.А. Повышение механических свойств многофункциональных текстильных материалов для производства изделий специального назначения // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2014, №5. С. 44...48.
2. Лаврентьева Е.П. Новые материалы с комплексом защитных свойств // Текстильная промышленность. – 2006, №1-2. С. 76...77.
3. Отделка хлопчатобумажных тканей. – В 2-х ч. Ч.1 Технология и ассортимент хлопчатобумажных тканей / Под ред. Б.Н. Мельникова. – М.: Легпромбытиздат, 1991.
4. Хамматова В.В. Изготовление экспериментальных образцов наномодифицированных текстильных материалов, влияющих на прочность одежды специального назначения // Изв. вузов.

Технология текстильной промышленности. – 2016, №2. С. 59...65.

5. Ивановский В.А. Развитие систем неразрушающего контроля армирующих тканых структур // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2013, №1. С. 151...155.

6. Summerscales J., Russell P.M., Lomov S.V., Verpoest I., Parnas R. The fractal dimension of X-ray tomographic sections of a woven composite // Advanced Composite Letters. – 2004. Vol 13. №2. P. 115...123.

7. Ивановский В.А. Анализ компьютерных томографов для дефектоскопии цельнотканых армирующих структур // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2013, № 3. С.23...28.

8. Нагорнов Ю.С., Ясников И.С., Тюрков М.Н. Способы исследования поверхности методами атомно-силовой и электронной микроскопии. – Тольятти: ТГУ, 2012.

REFERENCES

1. Hammatova Je.A. Povyshenie mehanicheskikh svojstv mnogofunkcional'nyh tekstil'nyh materialov dlja proizvodstva izdelij special'nogo naznachenija // Izv. vuzov. Tehnologija tekstil'noj promyshlennosti. – 2014, №5. S. 44...48.
2. Lavrent'eva E.P. Novye materialy s kompleksom zashitnyh svojstv // Tekstil'naja promyshlennost'. – 2006, №1-2. S. 76...77.
3. Otdelka hlopchatobumazhnyh tkanej. – V 2-h ch. Ch.1 Tehnologija i assortiment hlopchatobumazhnyh tkanej / Pod red. B.N. Mel'nikova. – M.: Legprombitizdat, 1991.
4. Hammatova V.V. Izgotovlenie jeksperimental'nyh obrazcov nanomodificirovannyh tekstil'nyh materialov, vlijajushhih na prochnost' odezhdyye special'nogo naznachenija // Izv. vuzov. Tehnologija tekstil'noj promyshlennosti. – 2016, №2. S. 59...65.
5. Ivanovskij V.A. Razvitie sistem nerazrushajushhego kontrolja armirujushhih tkanyh struktur // Izv. vuzov. Tehnologija tekstil'noj promyshlennosti. – 2013, №1. S. 151...155.
6. Summerscales J., Russell P.M., Lomov S.V., Verpoest I., Parnas R. The fractal dimension of X-ray tomographic sections of a woven composite // Advanced Composite Letters. – 2004. Vol. 13. №2. P.115...123.
7. Ivanovskij V.A. Analiz komp'juternyh tomografov dlja defektoskopii cel'notkanyh armirujushhih struktur // Izv. vuzov. Tehnologija tekstil'noj promyshlennosti. – 2013, № 3. S.23...28.
8. Nagornov Ju.S., Jasnikov I.S., Tjur'kov M.N. Sposoby issledovanija poverhnosti metodami atomno-silovoj i jelektronnoj mikroskopii. – Tol'jatti: TGU, 2012.

Рекомендована кафедрой дизайна КНИТУ. Поступила 04.10.16.