

УДК 547.495

Е. А. Панкова, И. Ш. Абдуллин, Ф. С. Шарифуллин

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ГИДРОФОБИЗАЦИИ МЕХОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ключевые слова: меховые материалы, гидрофобизация, ВЧ плазма, индукционный разряд, наночастицы серебра, бактерицидные свойства.

Установлено, что обработка мехового полуфабриката наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы позволяет гидрофобизировать материал и придать ему бактерицидные свойства.

Keywords: fur materials, hydrophobization, HF plasma, induction discharge, nanoparticles of silver, bactericidal properties.

It is established that processing of a fur semifinished product with nanoparticles of silver in the conditions of HFI plasma allows hydrophobization a material and to give it bactericidal properties.

Введение

Природные высокомолекулярные материалы (коллаген, кератин) образующие структуру мехового полуфабриката имеют гидрофильную природу, что не обеспечивает готовым меховым полуфабрикатам и изделиям из них необходимой водонепроницаемости и водостойкости. Для решения данной проблемы применяют гидрофобную обработку, которая позволяет обеспечить меху водонепроницаемость и снизить степень загрязняемости готовых изделий, это особенно актуально для меха дешевого и средней стоимости ассортимента (например, овчина), т.к. предполагается продолжительная носка изделий [1, 2]. Длительная эксплуатация в свою очередь способствует накоплению и размножению внутри материала патогенной флоры, поэтому наряду с улучшением эксплуатационных свойств материала необходимо обеспечить материалу бактерицидные свойства. Особенно актуальным это становится в условиях резкого ухудшения инфекционной обстановки, появления высокопатогенных вирусов, обладающих высокой вирулентностью и устойчивостью. Существующие технологии обработки не обеспечивают появления у материала комплекса указанных свойств, т.к. они обладают узконаправленным действием и зачастую приводят к ухудшению целого ряда других характеристик, определяющих качество мехового полуфабриката.

1. Экспериментальная часть

Для обработки в качестве плазмообразующего газа использовали аргон. Входные параметры плазменной установки изменяли в следующих пределах: давление (Р) в рабочей камере от 13,3 до 26,6 Па, расход плазмообразующего газа (G) от 0,04 до 0,06 г/с, мощность разряда (W_p) от 0,4 до 2,2 кВт, время обработки (t) от 1 до 10 мин. Оптимальные параметры обработки ($W_p=0,5$ кВт; $G=0,06$ г/с; $t=1$ мин) определены с помощью пакета программ STATISTICA 6.0. Указанные режимы ВЧ разряда имеют ряд характерных черт и оказывают различное влияние на материал, поэтому при оценке результатов принимался во внимание режим ВЧ разряда. Объектом исследования выбраны шкуры овчины

меховой. Для обработки использовали коллоидный водный раствор наночастиц серебра «Агбион-2» (состав: наноразмерные частицы серебра Ag^+ - 2,54-2,77моль/дм³, вода дистиллированная – 95%, ПАВ диоктилсульфосукцинат натрия – 0,04 моль/дм³). Контрольные и опытные образцы отбирались по методу половинок.

2. Результаты и их обсуждение

Известно, что материалы с добавлением наночастиц приобретают уникальные по своим показателям гидрофобность, гидрофильность, грязеотталкивание, а также целый ряд других свойств. В этой связи применение наночастиц для модификации меховых полуфабрикатов является весьма перспективным направлением исследований. Анализ литературных данных показал, что среди наночастиц различных металлов именно наночастицы серебра способны долго сохранять бактерицидные свойства после нанесения на многие твердые поверхности, а также они обладают высокой электропроводностью, что позволяет создавать различные проводящие материалы, поэтому исследовалось влияние, металлизации натуральных меховых материалов наночастицами серебра на качественные характеристики меха, в частности исследовалась возможность создания водоотталкивающего, бактерицидного покрытия. Среди многообразия форм и видов наночастиц серебра представленных различными производителями для обработки выбрали коллоидный водный раствор наночастиц серебра «Агбион-2». Сопоставление различных препаратов на основе наночастиц серебра, проведенное в Институте химии растворов РАН, выявило существенные преимущества препаратов серии «АгБион». Введение наночастиц серебра в объем материала позволяет придать ему противовирусные, антибактериальные, противогрибковые свойства. Безопасность препаратов для человека, даже при их попадании внутрь организма проверена в ходе исследований на животных в Институте питания РАМН. Для модификации твердых материалов наночастицы наносятся путем адсорбции на различные твердые подложки (стекло, керамику, ткани, углеродные материалы, силикагель и др.), однако в случае обра-

ботки материалов обладающих сложной морфологической структурой, таких как кожная ткань и волосяной покров необходимо обеспечивать высокую равномерность распределения наночастиц по всему объему материала, а также их прочную фиксацию там. Учитывая особенности капиллярно-пористого строения кожной ткани и волосяного покрова, с целью обеспечения равномерности распределения наночастиц и их прочной фиксации на поверхности мехового материала нанесение осуществляли из коллоидного раствора в условиях ВЧИ плазмы. Принцип работы ВЧИ плазменной установки основан на ионизации плазмообразующего газа под действием электромагнитного поля индуктора. При подаче на индуктор ВЧ напряжения, в разрядной камере образуется плазменный сгусток, при продуве через который плазмообразующий газ образует плазменную струю - инструмент обработки. Для нанесения наночастиц на меховой полуфабрикат применялось приспособление, обеспечивающее получение и подачу в разрядную камеру смеси плазмообразующего газа и наночастиц серебра. При прохождении смеси плазмообразующего газа и наночастиц серебра через плазменный сгусток в результате комплексного воздействия ряда факторов (энергия ионов, кинетический удар, электромагнитное поле, температура) происходит активирование поверхности наночастиц, что делает их реакционно-способными. Активированные наночастицы серебра, размером 5-9 нм, распространяясь в газовом потоке, легко проникают внутрь мехового материала и оседают на поверхности его структурных элементов. Ионы серебра способны образовывать комплексные соединения со многими аминокислотами, входящими в состав белков (глицин, аланин, аспаргин, гистидин, серин и т.д.). В свою очередь часть функциональных группировок на поверхности мехового полуфабриката под действием ионной бомбардировки приобретает повышенную реакционную способность за счет перехода в ионизированное состояние. Все выше описанные механизмы обеспечивают возможность образования комплексных соединений серебра с аминокислотами белков коллагена и кератина за счет вытеснения водорода карбоксильной группы и координационной связи иона серебра с азотом, что обеспечивает прочную фиксацию серебра с белком.

Установление конкретных закономерностей изменения свойств мехового полуфабриката от режимов ВЧ плазменной обработки при пониженных давлениях производилось в зависимости от мощности разряда, расхода плазмообразующего газа, давления, времени воздействия на полуфабрикат и концентрации рабочего раствора. Высокое содержание функциональных групп, способных к взаимодействию способствует быстрой насыщаемости материала наночастицами. В этой связи возникает необходимость регулирования концентраций используемых коллоидных растворов и продолжительности обработки. Поэтому для обработки мехового полуфабриката применяли растворы следующих концентраций: 1%; 0,5%; 0,25%; 0,1%, однако в ходе экспериментальных исследований выявлено, что целесо-

образным является применение растворов с концентрацией 0,1% и 0,25%, поскольку увеличение концентрации раствора вызывает ухудшение органолептических свойств (волосяной покров становится жестким) мехового полуфабриката [3]. Продолжительность обработки определяли экспериментальным путем, для этого меховой полуфабрикат обрабатывали в оптимальном режиме с различной продолжительностью (τ): 1, 3, 5, 7 и 10 минут для каждой выбранной концентрации. В случае материалов с микропористой поверхностью (поры до 2 нм), наночастицы образуют тонкую пленку, в случае пористых материалов, таких как кожная ткань и волосяной покров меха, наночастицы проникают внутрь и ориентируются на структурных элементах. Наличие серебра в волосяном покрове меха после обработки подтверждается данными элементного анализа. О наличии металла в кожной ткани свидетельствует анализ мехового полуфабриката на содержание минеральных веществ, содержание которых увеличивается в случае обработки на 2-5%. На основе данных электронной микроскопии образцов мехового полуфабриката, установлено, что имплантация наночастиц серебра в среде ВЧИ плазмы пониженного давления приводит к развитию и дополнительной фиксации волокнисто-пористой структуры дермы, посредством комплексообразования серебра с функциональными группами белка, одновременно повышается шероховатость кутикулы волосяного покрова, обеспечивающая насыщение развитой поверхности волоса наночастицами, а также формирование их в виде целостного монослоя. Описанные выше, изменения морфологии мехового полуфабриката неизбежно приводят к изменению свойств материала в целом и его поверхности в частности. Для изучения поверхностных свойств материала использовали многофункциональный модульный прибор фирмы «KRÜSS GmbH».

Из рисунка 1 видно, что угол смачивания опытного образца снижается менее интенсивно по сравнению с опытным образцом, кроме того, продолжительность впитывания опытного образца в два раза превышает данный показатель контрольного образца, что свидетельствует о гидрофобности его поверхности.

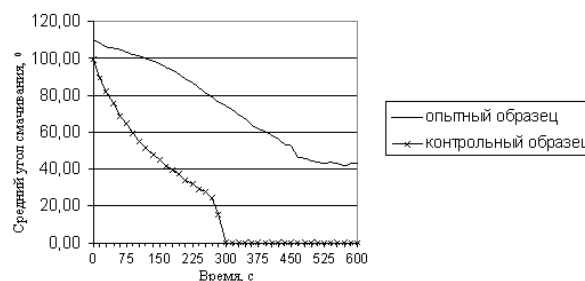


Рис. 1 – Изменение среднего угла смачивания поверхности мехового материала во времени

Это также подтверждается данными полученными в результате видеонаблюдения во время проведения эксперимента. На рисунке 2 представлены изображения поверхности мехового полуфабри-

ката контрольного и опытного образцов через 3 минуты после его начала.

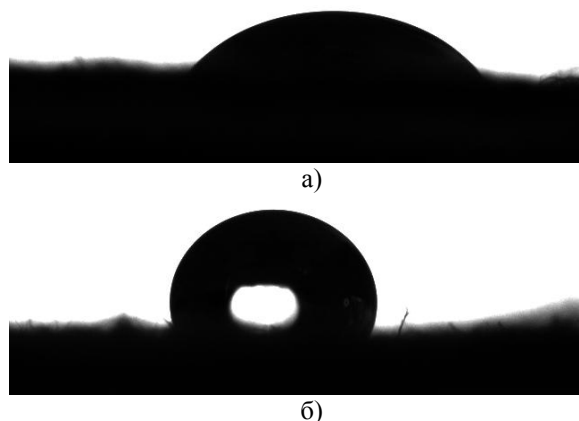


Рис. 2 – Изображения поверхности мехового полуфабриката через 3 минуты после начала изменения краевого угла смачивания: а) – контрольный образец; б) – опытный образец

Рисунок 2 наглядно демонстрирует различие углов (θ), образованных касательными к межфазным поверхностям, ограничивающим смачивающую жидкость и характеризующих способность поверхности к смачиванию, в случае контрольного образца данный угол составляет 37° , а в случае опытного образца 95° . В результате измерения краевого угла и поверхностного натяжения стало возможным рассчитать энергию поверхности материала. Установлено, что энергия поверхности обработанного образца по сравнению с контрольным снижается в 2,5 раза, это приводит к тому, что вода не может удерживаться на поверхности материала и просто скатывается по ней. Необходимо отметить, что своего максимума данный эффект достигает через 48 часов, т.е. когда окончательно завершается формирование покрытия и поверхность проявляет гидрофобные свойства [4]. Измерение времени впитывания капли поверхностью показало, что применение концентрации рабочего раствора равной 0,1%, обеспечивает более глубокую имплантацию наночастиц в структуру и постепенное насыщение поверхностного слоя материала, в то время как более высокая концентрация (0,25%) напротив, приводит к быстрому насыщению наночастицами поверхностного слоя дермы -, что в последующем затрудняет проникновение наночастиц в более глубокие слои (рис. 3).

Органолептическая оценка образцов обработанных наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы пониженного давления не выявила у них никаких визуальных изменений. Меховой полуфабрикат, обработанный наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы приобретает бактерицидные

свойства, что подтверждается данными лабораторных испытаний.

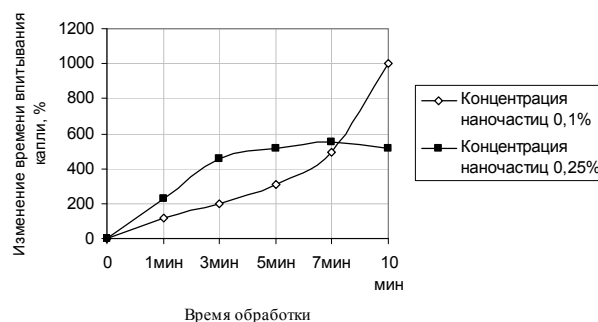


Рис. 3 – Зависимость изменения времени впитывания капли кожной тканью меха от времени обработки в режиме $W_p=0,5\text{кВт}$; $G=0,06\text{ г/с}$; $\tau=1\text{мин}$

Таким образом, обработка мехового полуфабриката наночастицами серебра в условиях ВЧИ плазмы пониженного давления позволяет гидрофобизировать материал и придать ему бактерицидные свойства.

Литература

1. Шарифуллин Ф.С. Изменение электростатических свойств волосяного покрова меховой овчины с применением высокочастотной плазмы индукционного разряда пониженного давления / Ф.С. Шарифуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №11. – С.613-615.
2. Шарифуллин Ф.С. Влияние плазменной обработки на характеристики кожной ткани меховой овчины в подготовительных процессах / Ф.С. Шарифуллин, И.М. Нуриев // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №5. – С.274-277.
3. Панкова Е.А. Влияние азотосодержащей плазмы на качественные характеристики мехового полуфабриката из шкурок кролика / Е.А. Панкова // Кожевенно-обувная промышленность. – 2010. – № 6. – С.40-42.
4. Панкова Е.А. О возможности регулирования сорбционных свойств меха путем модификации ВЧ плазмой / Е.А. Панкова, И.Ш. Абдуллин [и др.] // Кожевенно-обувная промышленность. – 2009. – № 6. – С.35-36.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы по соглашению 14.В37.21.1948 от 14 ноября 2012г.