

Ю. А. Тимошина, Е. А. Сергеева

ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Ключевые слова: текстильный материал, метод, антибактериальные свойства, наночастицы серебра.

Проведен обзор существующих методов модификации, а также анализ преимуществ и недостатков применяемых методов для получения текстильных материалов, обладающих антибактериальными и бактериостатическими свойствами.

Keywords: Textile material, method, antibacterial property, silver nanoparticles.

Conducted a review of existing methods of modification, analysis of the advantages and disadvantages of the methods used to produce textile materials with antibacterial and bacteriostatic properties.

Основным и наиболее перспективным направлением расширения ассортимента и улучшения свойств текстильных материалов различного состава является не столько разработка новых видов химических веществ для производства текстильных волокон, сколько модификация уже существующих волокон и готовых текстильных материалов с целью придания им новых свойств.

Модификация текстильных материалов с целью придания им антибактериальных свойств может быть осуществлена на стадии переработки волокнообразующего полимера в текстильное волокно, а также на стадии обработки готового текстильного волокна, полотна или изделия.

Придание антибактериальных свойств текстильным материалам возможно на стадии синтеза и формования волокнообразующего полимера. Часто в волокно происходит внедрение не одного, а нескольких антибактериальных веществ. Такие материалы более эффективны, а введение антибактериального агента непосредственно в волокно позволяет антибактериальным текстильным материалам, получаемым данным методом, выдерживать до 250 циклов стирки [1].

К этой группе относятся, например, известные волокна Meryl Skinlife (производство итальянского концерна Nylstar) с серебряной полимерной добавкой А.М.У.Д. При этом добавление соединения серебра в волокнообразующий полимер на стадии формования волокна обеспечивает устойчивость к вымыванию антибактериального агента с поверхности волокна в процессе эксплуатации материала и сохранение антибактериальных свойств на протяжении всего цикла жизни изделия [2]. Основным недостатком данного метода является высокая вероятность агломерирования наночастиц серебра при введении их в волокнообразующий расплав, что приводит к снижению антибактериальной активности получаемых волокон и требует постоянного технологического контроля.

Придание антибактериальных свойств текстильным материалам возможно также на стадии аппретирования, а именно путем нанесения химического антибактериального вещества на материал при крашении, то есть на последнем этапе финишной отделки текстильного полотна [3].

Данный метод экономически наиболее целесообразен, так как требует перестройки технологического процесса лишь на последнем этапе. Но существенным недостатком нанесения антибактериальных веществ на стадии финишной отделки является проблема получения стойких антибактериальных покрытий. Это связано с низкой адгезией антибактериального вещества к текстильным волокнам и вымыванием биоцида с поверхности текстильных материалов в процессе эксплуатации изделий.

Еще одним методом получения антибактериальных текстильных материалов, обладающих антистатическими и теплоотражающими свойствами, является металлизация их поверхности [3]. Существующие методы металлизации текстильных материалов из растворов электролитов экологически вредны, так как при их производстве используются агрессивные и токсичные вещества, требующие утилизации. Текстильные материалы, металлизированные электрохимическим методом, имеют жесткий гриф, а покрытие обладает недостаточной адгезией к субстрату. Существует также возможность металлизации текстильных материалов методом вакуум-термического осаждения. Достоинствами метода осаждения тонких пленок ионным распылением являются регулируемая скорость осаждения и универсальность, которая заключается в том, что данным методом возможно нанесение чистых металлов, сплавов, диэлектриков и магнитных композиций [3]. Однако данный метод обладает недостатками, связанными с нерегулируемой энергией осаждаемых частиц и получением недостаточной чистоты осаждаемой пленки (из-за наличия рабочего газа).

Для металлизации текстильных материалов применяется метод магнетронного распыления, получивший широкое применение в микроэлектронике, однако практически не применявшийся в текстильной промышленности. Метод основан на использовании аномального тлеющего разряда в инертном газе с наложением на него кольцеобразной зоны скрещенных неоднородных электрического и магнитного полей, локализирующих и стабилизирующих газоразрядную плазму в прикатодной области. Положительные

ионы, образующиеся в разряде, ускоряются в направлении катода, бомбардируют его поверхность в зоне эрозии, выбивая из нее частицы материала. Покидающие поверхность мишени частицы осаждаются в виде пленки на подложке (ткани). Высокая кинетическая энергия частиц обеспечивает хороший уровень адгезии образующейся пленки к подложке. Метод магнетронного распыления позволяет наносить на ткани тонкие пленки меди, алюминия, титана, латуни, серебра, нержавеющей стали, бронзы и других металлов, и их сплавов [4]. Данный метод модификации не предполагает использование дополнительных химических реагентов, следовательно, отсутствует необходимость в очистке сточных вод. Однако к недостаткам данного метода можно отнести высокую продолжительность процесса нанесения покрытия и сложность подготовки образцов перед нанесением покрытия для получения бездефектного покрытия высокого качества.

Еще один способ получения антибактериального текстильного волокнистого материала состоит в восстановлении серебра из водного раствора нитрата серебра восстановителем, в качестве которого используют водный раствор таннина [5]. Закрепление дубильного вещества на текстильном материале происходит путем пропитки текстиля в водном растворе антимонитартрата калия, после чего происходит отделение водной фазы, а влажный текстильный материал помещают в нагретый до 50-100°C водный раствор нитрата серебра с концентрацией 0,1-3,0 мас.%. После пропитки осуществляют отделение водной фазы и сушка полученного текстильного материала с нанесенным на него серебром с последующей обработкой водными растворами гипохлорита натрия или бихромата калия [5]. Данный метод получения антибактериальных текстильных материалов позволяет повысить устойчивость полученной текстиля к влажным обработкам в процессе эксплуатации, а также расширить цветовую гамму получаемых антибактериальных текстильных материалов в сторону светлых тонов. Однако данная технология производства не является экологичной, а использование большого количества химических реагентов требует дополнительных затрат на очистку сточных вод, вырабатываемых в процессе производства.

Для получения антибактериальных текстильных материалов, используемых для изготовления медицинских масок, разработан метод модификации материала наночастицами серебра с применением обработки ультразвуком [6]. Текстильный материал помещают в раствор нитрата серебра в смеси вода/этиленгликоль, после чего материал подвергается ультразвуковому воздействию. Также к исходной смеси добавляется гидроксид аммония. Этиленгликоль должен восстановить серебро до металла, однако, вследствие образования устойчивого комплекса $[Ag(NH_3)_2]^+$, концентрация ионов Ag^+ падает и реакция восстановления протекает очень медленно. В таких условиях происходит образование наноразмерных

частиц серебра. Размер частиц в среднем составляет около 80нм [6]. В процессе ультразвуковой обработки достигаются температуры, достаточные для плавления и карбонизации волокон ткани в местах контактов с наночастицами серебра, что свидетельствует в пользу того, что частицы удерживаются на поверхности материала за счет физической адсорбции. Текстильные материалы, полученные данным методом, обладают превосходной антибактериальной активностью, процесс нанесения наночастиц на поверхность материала проходит в одну стадию и не требует использования токсичных реактивов, но значительным недостатком данного метода модификации является то, что модифицированный текстиль приобретает выраженный серый цвет, что ограничивает применение данной технологии для производства антибактериальных текстильных материалов светлых оттенков.

В последнее время для модификации текстильных волокон и материалов различной структуры наиболее часто начали применять высокочастотные (ВЧ) разряды. В отличие от традиционных методов обработки, электрофизические методы, в том числе плазменные, более эффективны и требуют вложения лишь единовременных инвестиций [7].

Результаты проведенных ранее исследований [8-11] показывают, что обработка текстильных материалов плазмой высокочастотного емкостного разряда пониженного давления позволяет направленно изменять поверхностные свойства, повысить адгезионные и сорбционные характеристики, улучшить физические и механические свойства волокон и нитей. Изменение поверхностных свойств текстильных материалов является необходимым условием для дальнейшей модификации текстильных полотен различными химическими составами, которые используются для пропитки текстиля с целью надления его антибактериальными свойствами. Это является особенно актуальным для текстильных материалов, имеющих в своем составе синтетические волокна, поверхность которых по своей природе инертна и нуждается в активации. Кроме того, существует необходимость получения антибактериальных текстильных материалов с устойчивыми во времени свойствами. Для этого необходимо решить проблему устойчивого закрепления на поверхности текстильного материала нанесенного антибактериального реагента, что позволит сохранить свойства, которые получил материал после его модификации необходимым химическим веществом.

Высокочастотная плазма пониженного давления эффективно используется в различных технологических процессах, в том числе для нанесения наночастиц металлов на волокнистые материалы. Обзор литературных источников [12-17] показал, что ранее были проведены исследования по возможности нанесения наночастиц металлов на поверхность различных материалов с применением плазменной обработки.

Так в работе [12] выявлено, что предварительное воздействие на меховой полуфабрикат ВЧ плазмы пониженного давления обеспечивает подготовку поверхности натуральных меховых материалов перед последующей конденсацией металлического нанопокртия, а финишная плазменная модификация мехового полуфабриката способствует повышению прочности сцепления осаждаемого покрытия с подложкой. Установлено, что для придания меховому полуфабрикату комплекса дополнительных эстетических свойств (оригинального цвета, дополнительного блеска, эффекта перелива цветов, светоотражения) целесообразным является нанесение нанопокртий методом конденсации из плазменной фазы в условиях ионной бомбардировки.

В работе [13] разработана вкладная ортопедическая стелька для обуви с использованием кожаного материала повышенной биологической безопасности с поверхностным наноструктурированным слоем нитридов титана и гафния толщиной 0,5–2,0 мкм и размером структурных элементов 20–100 нм. Осаждение конденсируемых на поверхность нитридных слоев элементов четвертой группы происходит из пароплазменной фазы. Показано, что предварительная обработка ортопедической кожи в аргоновой высокочастотной плазме пониженного давления в гидрофильном режиме перед конденсацией нитридных слоев гафния и титана улучшает гигиенические и эксплуатационные характеристики кожаного материала.

В работе [14] экспериментально установлено, что плазменная обработка кож специального назначения в высокочастотном емкостном разряде пониженного давления, а также применение наночастиц серебра позволяет получить гидрофобную кожу специального назначения с улучшенными гигиеническими свойствами и повышенной стойкостью к биокоррозии. Наполнение кожаного материала специального назначения наночастицами серебра позволяет создать устойчивый антибактериальный эффект по отношению к известным микроорганизмам, образующимся во влажном пододежном и внутриобувном пространстве.

В работе [15] описан метод финишной отделки меховых материалов, позволяющий получить мех с необычной металлизированной окраской, бактерицидными свойствами и низкой электризуемостью, устойчивый к действию биологических объектов и регулируемые сорбционными характеристиками. Установлено, что обработка мехового полуфабриката наночастицами серебра в условиях высокочастотной индукционной плазмы пониженного давления способствует активации поверхности материала и наночастиц серебра, в результате чего происходит насыщение поверхностного слоя материала наночастицами серебра и их связывание путем образования комплексных соединений с белком.

В работах [16,17] разработана методика нанесения и закрепления наночастиц серебра на

полипропиленовое волокно, используемое для изготовления фильтров для воды. Предварительная обработка ПП волокна в плазмообразующем газе аргон придает гидрофильные свойства ПП волокну с целью впитывания волокном коллоидного раствора наночастиц серебра, после чего проводится повторная обработка ВЧ разрядом для закрепления наночастиц серебра на ПП волокне. Данная методика позволяет создать фильтрующий материал с антисептическими свойствами.

Но, несмотря на проведение ряда исследований в области модификации материалов различной природы наночастицами металлов с применением плазменной обработки, в настоящее время процессы активации наночастиц в потоке газа, а затем их дальнейшего эффективного закрепления на поверхности материалов исследованы недостаточно.

Таким образом, можно сделать вывод, что обработка текстильных материалов различного состава потоком плазмы ВЧ разряда пониженного давления является перспективным методом обработки материалов для производства изделий легкой промышленности. Проведенные предварительные исследования [18] показали, что плазменная модификация может быть применена для получения антибактериальных текстильных материалов различного волокнистого состава. Плазменная модификация позволяет эффективно изменять поверхностные, физические и механические свойства волокон, нитей и текстильных полотен, а также решить проблему устойчивого закрепления на поверхности текстильного материала нанесенного в процессе модификации антибактериального реагента. Кроме того, плазменная технология относится к экологически чистым процессам, поэтому исследование применения данного метода в процессе производства текстильных материалов с антибактериальными свойствами, а также изделий из них является актуальным.

Литература

1. Букина, Ю.А. Современные материалы для производства спортивной одежды и термобелья / Ю.А. Букина, Е.А. Сергеева // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. - №9. – С. 112-114.
2. Хузина, Л.М. Полимерные материалы в производстве спортивной одежды / Л.М. Хузина, О.Г. Ивашкевич // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. - № 18. – С. 171-173.
3. Гребенкин А.А. Металлизация текстильных полотен в гидродинамическом поле / А.А. Гребенкин, А.Н. Гребенкин, С.В. Зверлин, А.Е. Макаров // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки. - 2010. - № 3. - С. 40-42.
4. Горберг Б.Л. Технология и оборудование для металлизации текстильных материалов методом магнетронного распыления / Б.Л. Горберг, А.А. Иванов, В.А. Титов, Э.И. Куликовский // Новости материаловедения. Наука и техника. - 2013. - № 2. - С. 7.
5. Пат 2350356 Ru. Антибактериальный текстильный волокнистый материал и способ его получения / А.В. Вишняков, Т.В. Минаева, В.А. Чашин, Д.В. Хотимский. - № 2007124816/12; заявл. 03.07.2007; опубл. 27.03.2009
6. Пат 2426484 Ru. Способ изготовления медицинской маски / В.М. Жариков, Д.Г. Шарапов; заявитель и

- патентообладатель Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" - № 2010108904/12; заявл. 11.03.2010; опубл. 20.08.2011
7. Ершов И.П. Модификация синтетических волокон и нитей. Обзор / И.П. Ершов, Е.А. Сергеева, Л.А. Зенитова, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - Т. 15, № 18. - С. 136-143.
 8. Кулевцов, Г.Н. Исследование влияния ВЧ-плазменной модификации на ги-гиенические свойства кожи / Г.Н.Кулевцов, Г.Р.Николаенко, П.А.Андреев // Кожевенно-обувная промышленность. – 2012. - №4. – С.29-30.
 9. Ибатуллина А. Р. Создание композиционных материалов на основе арамидных волокон с применением плазменной обработки / А. Р. Ибатуллина, Е. А. Сергеева // Дизайн. Материалы. Технология. – 2012. - №5(25) – С. 38-44.
 10. Сергеева, Е.А. Физико-химическая модель влияния вч-разряда на синтетические волокна и нити / Е.А. Сергеева // Швейная промышленность. – 2010 - № 4. – С. 31-33.
 11. Азанова, А.А. Плазменная модификация трикотажных полотен / А.А. Азанова // Дизайн. Материалы. Технология. – 2013. – Т. 2, № 27. – С. 86-88.
 12. Панкова, Е.А. Изучение механизма формирования металлических нанопокровов на поверхности волосяного покрова меха и их влияние на качественные характеристики мехового полуфабриката / Е.А. Панкова, И.Ш. Абдуллин, В.А. Усенко // Технология легкой промышленности. – 2011. – №2. – С.77-80.
 13. Гребенщикова, М.М. Биосовместимый коженый материал для изделий ортопедического и медицинского назначения/ М.М.Гребенщикова, И.Ш.Абдуллин, И.Х.Исрафилов // Кожевенно-обувная промышленность. – 2012. -№2 – С.34-35.
 14. Кулевцов, Г.Н. «Холодная» плазма и наноматериалы как перспективный метод повышения гигиенических свойств кож специального назначения для работников нефтегазового комплекса / Г.Н.Кулевцов, С.Н.Степин, Г.Р.Николаенко, Е.Н.Семенова, А.В.Шестов, Р.Р.Мингалиев // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. - №5. – С.59-62.
 15. Панкова, Е.А. Изучение механизма формирования металлических нанопокровов на поверхности волосяного покрова меха и их влияние на качественные характеристики мехового полуфабриката Е.А. Панкова [и др.] // Известия ВУЗов Технология легкой промышленности.– 2011. - №2. - С.77-80.
 16. Сергеева Е.А. Регулирование свойств полиолефиновых волокон и нитей с помощью неравновесной низкотемпературной плазмы / Е.А. Сергеева // Химические волокна. – 2010. - №3. – С. 24.
 17. Абдуллина, В.Х. Влияние плазмоактивации на фиксацию наночастиц серебра на поверхности полипропиленового волокна. / В.Х. Абдуллина, Е.А. Сергеева, Е.А. Панкова, И.Ш. Абдуллин, Н.Ф. Кашапов // Вестник Казанского технологического университета. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009. – № 3. – С. 53 - 56.
 18. Букина Ю.А. Получение антибактериальных текстильных материалов на основе наночастиц серебра посредством модификации поверхности текстиля неравновесной низкотемпературной плазмой / Ю.А. Букина, Е.А. Сергеева // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. - №7. – С. 125-128.

© Ю. А. Тимошина - асп. каф. ПНТВМ КНИТУ, ybuki@mail.ru; Е. А. Сергеева - д.т.н, проф., главн. науч. сотр. НИО КНИТУ, katserg@rambler.ru.