

НАНОТЕХНОЛОГИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ЧТО ЭТО ТАКОЕ?

Профессор Волков В.А. (МГТУ им. А.Н.Косыгина)

Когда заходит речь о нанодисперсных системах и нанотехнологиях, то большинство людей представляют себе производство полупроводниковых процессоров для компьютеров, которые производятся теперь уже по 45 или 32 нонаметровой технологии.

Термин наноразмерная частица стал использоваться в науке после введения системы СИ.

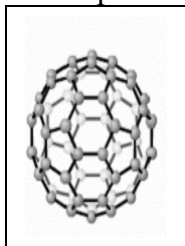
Ранее такие частицы назывались ультрамикрорегетерогенными (коллоидными) и подлежали изучению в науке, называвшейся Коллоидная химия. Ультрамикрорегетерогенные системы были получены искусственным путем ещё Майклом Фарадеем, который синтезировал красные золи золота, имевшие размеры частиц от 20 до 40 нанометров (нм). В то время были также известны желтые золи золота с размером частиц до 20 нм и синие золи (~100 нм). Развитие исследований по синтезу коллоидных (нанодисперсных) систем, их изучению в коллоидной химии в начале прошлого века буквально совершило научную революцию – на основании результатов таких исследований было окончательно подтверждено молекулярное строение вещества, разработана теории флуктуаций (Смолуховский), Броуновского движения (Эйнштейн-Смолуховский), диффузии частиц (Эйнштейн), рассеяния света (Рэлей). Но это стало возможным только после того, как в 1903 году в Германии директор Геттингенского института физической химии Рихард Зигмонди (совместно с физиком Зидентопфом, работавшим на оптическом заводе в г. Йена) изобрел ультрамикроскоп, позволивший изучать ультрамикрорегетерогенные (нано) частицы с размером от 3 нм. по рассеиваемому ими свету. За развитие исследований в области изучения коллоидных систем, за установление их гетерогенной природы Зигмонди в 1925 был удостоен нобелевской премии по химии. Шведский ученый Теодор Сведберг внес большой вклад в развитие исследований ультрамикрорегетерогенных систем, сконструировал ультрацентрифугу и создал теорию ультрацентрифугирования, что позволило не только определять размеры коллоидных частиц по скорости седиментации, но и разделять их на фракции и выделять макромолекулы белков. За исследования коллоидных систем Сведберг в 1926 году был удостоен Нобелевской премии по химии. Неоценимый вклад в развитие учения о поверхностных явлениях в коллоидных системах внес американский ученый Ирвинг Ленгмюр, длительное время работавший на фирме «Дженерал электрик» по созданию, как сейчас сказали бы, наноразмерных пленочных покрытий на нитях накаливания, существенно повысивших срок службы лампочек накаливания и, соответственно, прибыли компании. В знак признательности за заслуги перед компанией в первом десятилетии XX в., руководство «Дженерал электрик» решило, что компания должна внести свой вклад в развитие научных знаний. Ленгмюр писал, что когда он пришел на работу в компанию «Дженерал электрик» он получил там полную свободу в постановке исследований, найдя большую свободу, чем в университетах. За исследования в области поверхностных явлений, создания теории мономолекулярной адсорбции, за разработку методов получения наноразмерных пленок в 1932 году Ленгмюру была присуждена Нобелевская премия по химии «за открытия и исследования в области химии поверхностных явлений». Можно ещё привести много других примеров по развитию исследований коллоидных (наноразмерных) систем в рамках науки Коллоидная химия. Например, в 1926 г. Нобелевскую премию по физике получил французский физик Жан Батист Перрен «за работу по дискретной природе материи и в особенности за открытие седиментационно-диффузионного равновесия в коллоидных (нанодисперсных) системах».

Уже из этого перечисления Нобелевских лауреатов в начале прошлого века становится очевидным факт огромного внимания научной общественности к развитию науки о дискретном состоянии диспергированного вещества, с размерами частиц от нескольких нанометров до нескольких сотен нанометров, которое придавалось уже в то время.

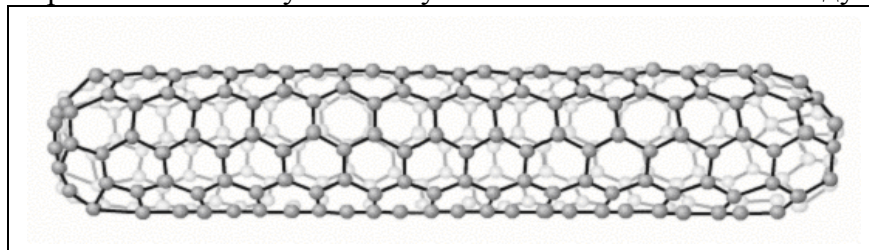
Практическое применение наноразмерных систем также заслуживает того, чтоб на нем хотя бы кратко остановиться. Ещё в средние века было развито производство цветных стекол для церковных витражей, в которых использовалось свойство наноразмерных частиц приобретать

цвет, отличный от макроскопических тел. В определенном смысле слова «нанотехнолог» можно рассматривать средневековых стеклодувов. В России М. В. Ломоносов организовал завод по производству таких цветных стекол (нанодисперсий металлов в стекле) для витражей. Наноразмерные частицы использовались и при производстве гончарных изделий. Качественный лак и эмаль можно получить только в том случае, если частицы пигментов будут иметь наноразмер. Прочность дамасской стали и качество клинков из неё определяется наноструктурированием, которое формируется при длительной обработке стали в процессековки. Производство синтетических полимеров методом эмульсионной полимеризации самым широким образом было организовано во всем мире, после того, как в Советском Союзе в 1948 году А.И. Юрженко разработал и объяснил механизм этого процесса, протекающего в наноразмерных молекулярных ассоциатах поверхностно-активных веществ. Наполнение полимерных волокон при их формировании наноразмерными частицами пигментов проводилось ещё до того времени, как был введен этот термин. Широкое использование самоорганизованных наноразмерных частиц – мицелл поверхностно-активных в целях повышения растворимости нерастворимых в воде веществ наблюдается с 50-х годов прошлого столетия в фармакологии, химии, биологии. Развивается новое направление – мицеллярный катализ в физической органической химии.

Наиболее пристальное внимание наноразмерные системы привлекли в 90-х годах прошлого столетия в связи с открытием нового состояния углерода в виде фуллеренов и нанотрубок, по достоинству оцененное присуждением престижной премии по химии японскому ученому Самю Ииджима за открытие нанотрубок и Нобелевской премии американским ученым Смоли, Крото и Керла за открытие фуллерена углерода. Углеродные нанотрубки в природе встречаются в минерале шунгите, но промышленно получают путем синтеза из сажи по методу Кретчмера.



Фуллерен углерода



Углеродная нанотрубка

Нанотрубки и фуллерены обладают необычайно прочностью, многократно превышающей прочность стали.

Очевидно, что новая наука «Нанотехнология» организовалась не на пустом месте, а логически отделилась от Коллоидной химии. И методология нанонауки была во многом позаимствована у Коллоидной химии. Возникновение этой новой науки является одним из наиболее ярких проявлений введения международной системы единиц СИ, когда появился сам термин «наноразмерные частицы».

Различные сорта наноразмерных систем можно классифицировать по принципу размерности. **Одноразмерные наноструктуры** – это такие системы, в которых наноразмер у частиц имеется только в одном измерении, поперечное сечение будет наноразмерным, а длина сколь угодно большой, например нановолокна, нанотрубки, цилиндрические мицеллы в растворах ПАВ. **Двумерные** (тонкие пленки или слои) наночастицы у которых толщина наноразмерна, а длина и ширина сколь угодно велики, например пленки модификатора на поверхности волокон текстильных материалов. **Трехмерные** (объемные) частицы, у которых все три измерения наноразмерны, например частицы пигментов, частицы полимерных модификаторов из латексов, сферические мицеллы в растворах ПАВ.

Согласно рекомендации 7-ой Международной конференции по нанотехнологиям (Висбаден, 2004 г) выделяют следующие типы наноматериалов:

- нанопористые структуры;
- наночастицы;
- нанотрубки и нановолокна;
- нанодисперсии (коллоиды);
- наноструктурированные поверхности и пленки;

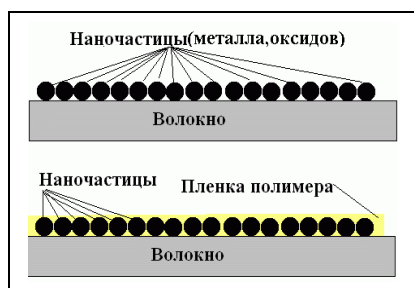
– нанокристаллы и нанокластеры.

Любой из этих типов наносистем может быть использован в производстве текстильных материалов и химических волокон.

Начнем с **нанопористых материалов**. Многие волокна текстильных материалов, особенно получаемые методом мокрого формования химические волокна, являются нанопористыми и содержат поры от 2 до 50 нм. Это их свойство можно использовать в качестве емкости для хранения и целенаправленного использования различных веществ, например лекарственных препаратов, которые будут постепенно выделяться из пор в результате диффузии и оказывать заданное влияние на те части организма человека, с которыми они контактируют. Можно использовать пористость волокон для создания пролонгированного эффекта модификации тканей с целью придания им новых свойств. Например, маслоотталкивающее действие фторуглеродных модификаторов поверхности тканей ухудшается при их эксплуатации, при стирке и химической чистке. Восстанавливать эффективность защитного действия можно при «залечивании» возникающих дефектов модификатора в результате диффузии модифицирующих веществ из пор на поверхность текстильных волокон.

Наночастицы различных металлов, оксидов металлов, пигментов используются для придания тканям новых свойств, например нанесение частиц металлов и оксидов металлов на поверхность волокон текстильных материалов придает им свойство пониженной горючести или самозатухания. В случае применения частиц серебра ткани приобретают свойство бактерицидности. В ряде случаев на ткань можно нанести такие частицы, которые способны будут поглощать излучения в определенной области длин волн, что позволит производить ткани для спецодежды, защищающей, например от СВЧ излучения, что особенно важно для военнослужащих на подводных лодках. Но, проблема взаимодействия частиц с волокнами текстильных материалов, разработка способов их закрепления на тканях таким образом, чтобы не потерялись их полезные свойства, остается пока нерешенной. Нанесение на ткань частиц полимеров из латексов предшествует формированию нанопленок для модификации поверхности волокон. Закрепление пленок на волокнах и оптимизация модифицирующих свойств также остаются проблемой, требующей своего решения. Таким образом, мы вкратце остановились и на возможности использования наноразмерных пленок на поверхности волокон. Другой способ формирования нанопленок – образование их методом молекулярного наслаивания. Пленка формируется из молекулярного раствора модификатора тканей путем ориентированной адсорбции, затем осуществляется химическое взаимодействие модификатора с реакционноспособными группами волокон и закрепление пленки на поверхности волокон ткани. Промежуточный способ формирования пленки между образованием полимерной пленки и молекулярного наслаивания является формирование пленок из интерполимерных комплексов водорастворимых полимеров и ПАВ.

1. Формирование адгезионного слоя частиц

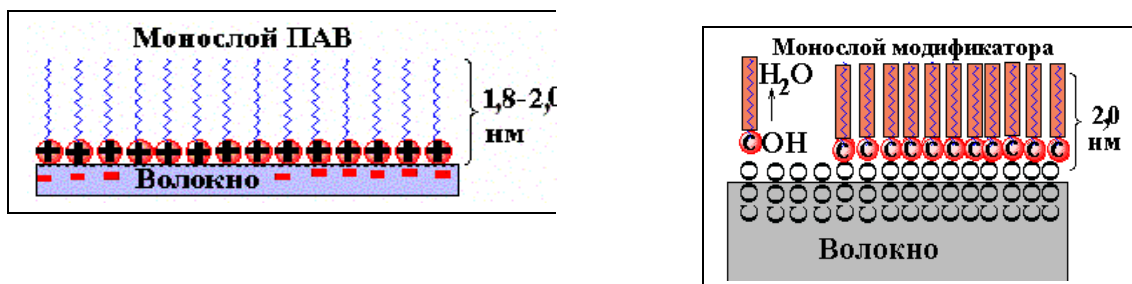


3. Формирование молекулярного адсорбционного слоя ПАВ

2. Формирование модифицирующей пленки полимера



4. Формирование молекулярного слоя модификатора с химическим закреплением



В растворах поверхностно-активных веществ в зависимости от концентрации формируются различные по форме и размерам нанодисперсные образования-мицеллы, находящие применение для различных целей. Схема таких наноразмерных мицелл приведена ниже.

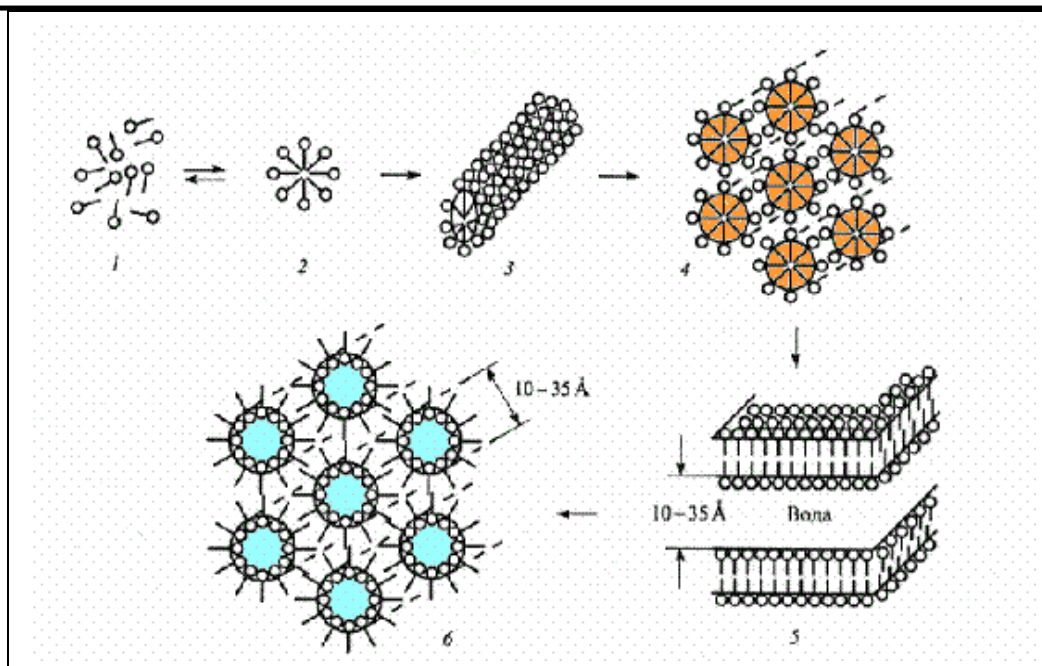


Схема формирования наноразмерных самоорганизованных структур в растворах ПАВ. 1-Молекулы (ионы) ПАВ, 2- сферические мицеллы, 3-цилиндрические мицеллы, 4- гексагонально организованные агрегаты цилиндрических мицелл, 5-ламеллярные мицеллы. 6-мицеллы в неводной среде (внутри мицелл водный пул, в котором можно проводить химические реакции).

Сферические мицеллы ПАВ находят применение в качестве нанореакторов при синтезе нанодисперсий, например полимеров, наночастиц металлов и оксидов металлов, во многих реакциях органического синтеза в процессах мицеллярного катализа. Цилиндрические мицеллы находят применение в качестве гасителей турбулентности при перекачке жидкостей по трубопроводам, при движении подводных лодок на больших скоростях, для синтеза нанопористых материалов.

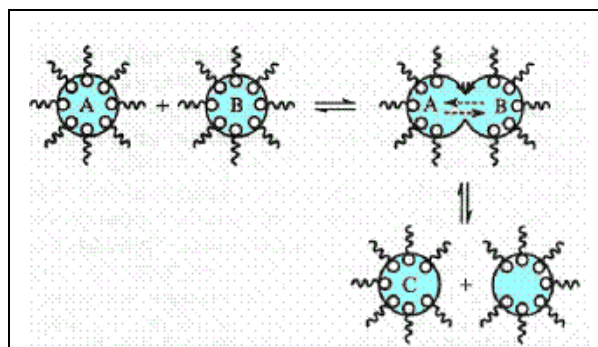


Схема синтеза с применением сферических мицелл в качестве нанореакторов в неводной среде.

Если в растворах ПАВ часть мицелл наполнить одним компонентом реакционной смеси, а другую часть – другим компонентом, то при слиянии растворов ПАВ с различным наполнением мицелл будет происходить реакция, в которой размер образующихся частиц будет регламентироваться размером мицелл.

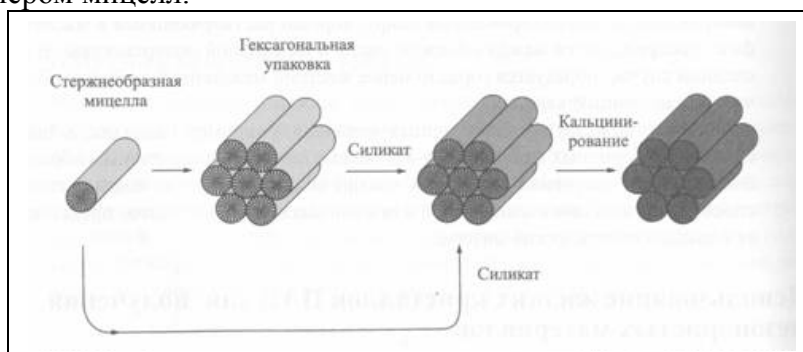


Схема формирования нанопористого материала с применением цилиндрических мицелл ПАВ

После синтеза нанопористого материала поверхностно-активное вещество вымывается из сформированных пор, которые служат затем в качестве резервуара для хранения лекарственных и прочих веществ, требующих изоляции от окружающей среды. Такое формирование возможно и при использовании сферических мицелл ПАВ при формировании нанопористых пленок полимеров.

Нанотрубки и нановолокна необычайно прочные и поэтому могут применяться в производстве текстильных материалов специального назначения. Будучи включенными в объем обычных волокон придают им такую прочность, что такая ткань может быть использована для производства бронезащитной одежды.

Наполнение резины нанотрубками позволяет получить неразрушаемые в условиях боя шины для военных автомобилей.

Нанодисперсии (коллоидные системы) – в производстве текстильных материалов это модификаторы поверхности, при наполнении волокон – усиление прочности или окрашивание в массу.

Наноструктурированные поверхности и пленки. Поверхность волокон текстильных материалов можно обрабатывать таким образом, что только наноразмерный слой будет модифицирован. Например, таково воздействие плазмы на ткани, когда на поверхности волокон образуются новые полярные группы, придающие тканям новые свойства. Аналогичного результата можно добиться путем применения ферментов. Ферменты будут взаимодействовать с тонкой пленкой поверхностного слоя, модифицируя тем самым поверхность волокон. Конечно, можно наносить на поверхность волокон текстильных материалов модифицирующие наноразмерные пленки, например, способные выделять какие-либо препараты, придающие тканям заданные свойства.

Нанокристаллы и нанокластеры. Нанокластерами называют такие образования из нескольких слоев атомов или молекул, которые имеют размер, не позволяющий считать их отдельной фазой. Такие образования анизотропны, т.е. свойства вещества в них зависят от расстояния до поверхности и очевидно, эти свойства зависят и от размера таких образований. В известной мере кластеры можно рассматривать как зародыш новой фазы. Можно формировать нанокластеры металлов проводя химическую реакцию их образования непосредственно на волокнах тканей. Этот способ модификации поверхности частицами металлов непосредственно образованными на волокнах будет выгодно отличаться от осаждения частиц на тканях, так как при химической реакции в формировании частиц могут быть задействованы поверхностные карбоксильные группы, которые будут химически закреплять модификатор, в отличие от физического взаимодействия частиц привнесенных на поверхность извне.

Теперь можем кратко остановиться на исследованиях, которые проводятся на кафедре Аналитической, физической и коллоидной химии Московского Государственного текстильного

университета. Поскольку к нанодисперсным системам относят и коллоидные дисперсии, то мы смело можем сказать, что изучением нанодисперсных систем мы занимаемся достаточно давно. Под руководством проф. В.А.Волкова проводились исследования по синтезу латексов полимеров, причем был разработан новый способ синтеза с закрепленным на поверхности частиц стабилизатором. Это позволяет получить ряд преимуществ по сравнению с обычными латексами, в том числе снижение загрязнения сточных вод эмульгатором, повышение устойчивости латексов в присутствии большого количества солей, что важно при использовании таких латексов для вододисперсионных красок в качестве пленкообразователя. Разработана теория стабилизации латексов без двойного электрического слоя, получаемых при синтезе с использованием неионогенных ПАВ. Исследование применения латексов фторсодержащих веществ для модификации тканей проводилось нами совместно с кафедрой ТХВ. Были исследованы латексы, разработанные на кафедре ТХВ, латексы различных иностранных фирм, выявлены закономерности модифицирующего действия от таких факторов, как природа эмульгатора, размера частиц полимера, присутствия различных добавок, например поливалентных электролитов, катионных фторсодержащих ПАВ и т.д. Разработана программа для ПЭВМ, позволяющая прогнозировать условия равномерного осаждения частиц полимера на поверхности волокон без формирования агрегатов частиц. Результаты исследований были обобщены и использованы при написании учебника «Поверхностные явления и дисперсные системы в производстве текстильных материалов и химических волокон». В настоящее время мы продолжаем исследования совместно с НИИОХТ по использованию фторсодержащих поверхностно-активных веществ для поверхностной модификации волокон текстильных материалов. Ниже приведены результаты исследования модификации поверхности х/б ткани интерполимерным комплексом фторсодержащего ПАВ.

Проводятся исследования по осаждению и закреплению на тканях частиц магнитных жидкостей, которые могут придавать тканям способность поглощать излучения различных длин волн. Такие ткани могут найти применение для специальной одежды. В течение многих лет проводятся исследования по адсорбционному модифицированию волокон текстильных материалов с целью придания им свойства водо-маслоотталкивания. Выявлены закономерности формирования адсорбционных слоев на поверхности волокон текстильных материалов, их модифицирующего действия, устойчивости к химчистке. В настоящее время продолжаем исследования по модификации поверхности волокон различными способами воздействия, в том числе и ферментативного.

Технология наноламинирования фторсодержащих соединений с целью придания тканям антиадгезионных (маслоотталкивающих) свойств

Модификация волокон тканей с целью придания маслоотталкивающих свойств при их производстве традиционно производится с помощью латексов фторсодержащих полимеров. Применение таких полимерных дисперсий осложняется присутствием относительно большого количества углеводородных поверхностно-активных веществ-стабилизаторов латексов, которые ухудшают качество маслоотталкивающей пропитки. В этой связи оказывается привлекательным использование таких фторсодержащих веществ, применение которых не осложнено использованием дополнительных компонентов, снижающих эффективность отделки. Цель этой части нашего исследования: выявление механизма формирования модифицирующего слоя и условий наиболее эффективного модифицирующего защитного действия. Разработка технологии модификации тканей, доступная при обработке изделий на оборудовании химчистки и прачечных. В нашем исследовании использовались соединения ПФСК-8 и фторон-301, схема молекулы которого приведена ниже (рис.1) Привлекательна технология использования водных растворов фторуглеродных ПАВ, но в этом случае ориентация молекул в адсорбционном слое будет таковой, что полярные группы ПАВ ориентируются в сторону от поверхности волокон. Тогда невозможно будет получить эффект маслоотталкивания (олеофобизации). Макромолекулы частично нейтрализуют поверхностный отрицательный заряд волокон и перезаряжают поверхность. В результате этого на поверхности формируется нерастворимый интерполимерный комплекс фторПАВ-катионный полимер. Схема такого комплекса приведена рис.2.

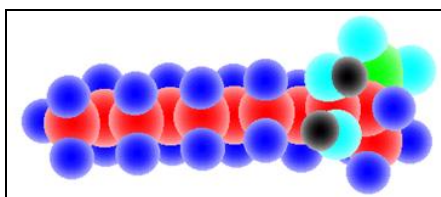
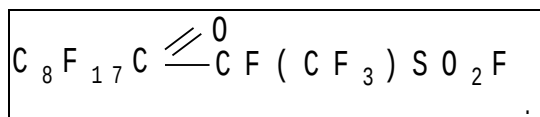


Рис.1. Схема молекулы ПФСК-8 и её компьютерная модель

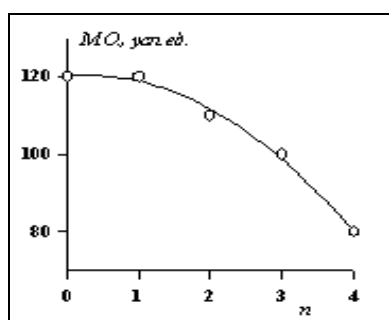


Рис. 3. Влияние количества химических чисток на маслоотталкивание модифицированной ПФСК-8 х/б ткани

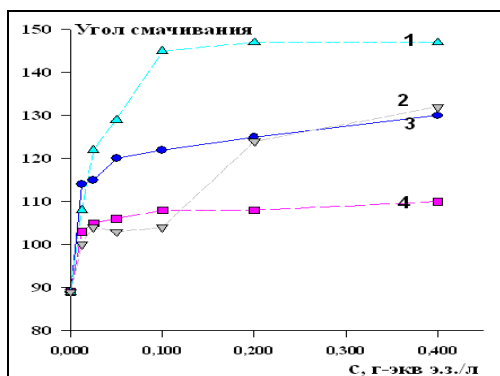


Рис.4 Влияние концентрации фторсодержащего комплекса на краевой угол смачивания при двойной обработке ткани. 1,2-смачивание водой, 3,4-смачивание парафиновым маслом. 1,3-двойная обработка комплексом, 2,4-одинарная.

Считаем, что формирование нанослоя интерполимерного комплекса является перспективной технологией модифицирования ткани.



Рис.2. Схема модифицирующего слоя интерполимерного комплекса фторПАВ Неофлона-301 и катионного полимера на поверхности волокон текстильных материалов. Из приведенных на рис.3. данных следует, что модифицирующий слой и без химического закрепления на поверхности волокон способен выдержать несколько химических чисток без снижения эффективности ниже приемлемой. Это возможно в результате проникновения модификатора внутрь нанопор волокон и последующего выхода его на поверхность в результате диффузии и заживления дефектов модифицирующего слоя, возможных после десорбции части модификатора в очищающий раствор

Анализируя результаты, приведенные на рис.4. можно предположить, что после повторной обработки на участки где комплекс после первой обработки не осаждался, комплекс осаждается и тем самым улучшается результат, а на те участки, где после первой обработки комплекс уже осажден предположительно происходит формирование бимолекулярного адсорбционного слоя и тем самым уменьшается значение краевого угла смачивания в результате гидрофилизации поверхности.

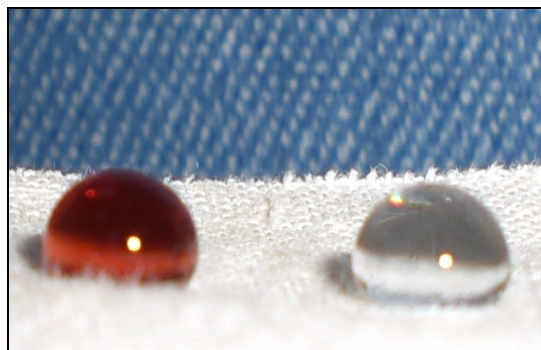
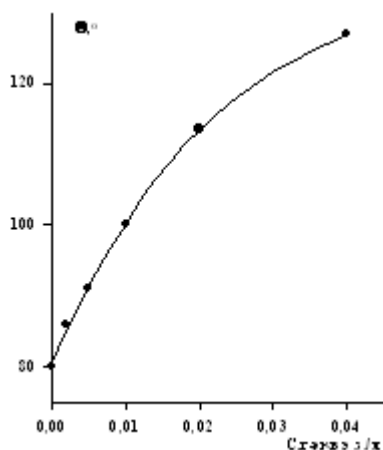


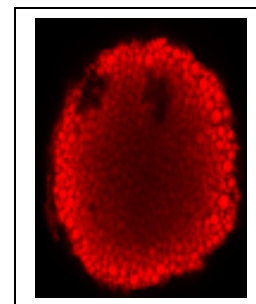
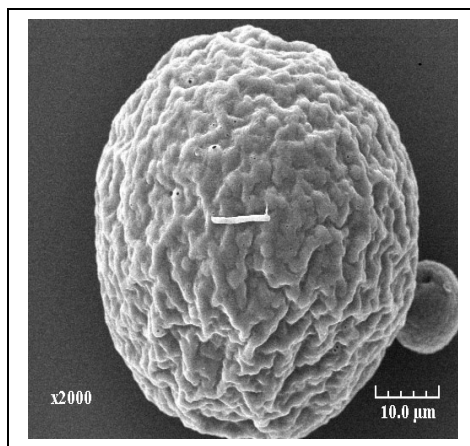
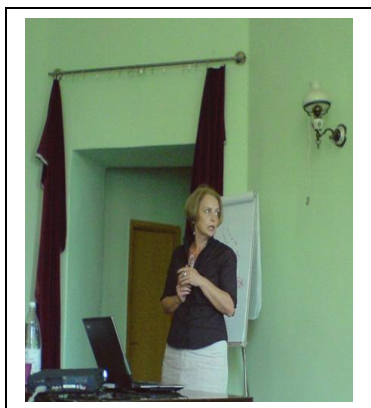
Рис.5. Зависимость краевого угла смачивания ткани водой после модификации поверхности волокон интерполимерным комплексом от концентрации раствора (выраженной в г-экв/л элементарного звена биопага $C_{3.3}$ при соотношении компонентов неофлон/биопаг 10/90).

Рис.6. Капли красного вина (поверхностное натяжение 31 мДж/м²) и воды ($\sigma=73$ мДж/м²) на поверхности модифицированной х/б ткани.

После осаждения комплекса на волокнах ткани удастся достигнуть значения краевых углов смачивания водой не хуже, чем после обработки ткани латексом фторсодержащего полимера и характерного для поверхности полимерной пленки фторполимера. Кроме того, ткань не смачивается красным вином и парафиновым маслом

Под руководством проф. Б.А.Измайлова на кафедре АФКХ МГТУ им.А.Н.Косыгина проводятся исследования по синтезу и использованию для модификации текстильных материалов при молекулярном насаивании кремнийорганических соединений. Получен ряд патентов на использование новых кремнийорганических соединений для придания тканям, трикотажным полотнам и нетканым материалам таких свойств как негорючесть, приятный запах, водоотталкивание (гидрофобность), бактерицидность и др.

На этой же кафедре под руководством проф. Н.Р.Кильдеевой проводятся исследования по формированию пористых пленок, которые могут использоваться при пролонгированном внесении лекарственных препаратов локально и непосредственно к месту введения лекарственного препарата. Это могут быть пленки для лечения ран с микрокапсулированным препаратом.



Проф. Н.Р.Кильдеева делает доклад на Международной конференции по новым нанотехнологиям и наноматериалам в медицине, фармакологии, биологии и экологии.

Электронная микрофотография поверхности капсулы из биodeградируемого полимера, наполненная лекарственным препаратом

Внутренняя структура капсулы (конфокальная микроскопия)

На кафедре технологии химических волокон и нанотехнологии МГТУ им. А.Н.Косыгина под руководством проф. Гальбрайха Л.С. проводятся многолетние исследования по синтезу и применению латексов фторсодержащих сополимеров для поверхностной модификации волокон с целью получения маслооталкивающих, кислотоустойчивых и гидрофобных свойств у тканей.

Использованная литература.

1. В.А.Волков. Коллоидная химия МГТУ им. А.Н.Косыгина. -М.: 2001 г. 640с.
2. А.А.Агеев, В.А.Волков. Поверхностные явления и дисперсные системы в производстве текстильных материалов и химических волокон. М.: Совьяж Бево, 2004 г., 465 с.
3. В.А.Волков, Р.В. Родионова Синтез и свойства латексов синтетических полимеров с сополимеризующимися эмульгаторами Химические волокна, 2006, №5, с.13-17.
4. В.А.Волков, Р.В. Родионова Физико-химия нанодисперсных систем, применяемых в производстве текстильных материалов и химических волокон. В сб. «Нанотехнологии в индустрии тексти-ля». М.: МГТУ. 2006, с.61- 67.
5. В.А.Волков Нанотехнология молекулярного наслаивания при антиадгезионной модификации волокон текстильных материалов. В сб. тезисов пленарных докладов и информатив-ных материалов по круглым столам XII-международной научно-практической конференции «Наука-сервису-2007», -М.: РГУТиС, 2007, с.31-33
6. Е.Л. Щукина, В.А., Волков Т.В.Первушина. Взаимодействие наночастиц магнитных жидкостей с волокнами хлопчатобумажной ткани. Материалы III Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике. –М.: МГУ, 2008, Статья F26.
7. В.А.Волков, А.А.Агеев, Е.Л.Щукина, А.Ф.Елеев. Адсорбция фторсодержащих ПАВ на полимерных волокнах. В сб.Применение поверхностно-активных веществ в пищевой промышленности (материалы научной сессии Научного совета РАН),Мурманск, 2008 г.с.40-43.
8. В.А.Волков, Е.Л.Щукина, А.Амарлуи, А.А.Агеев, К.К.Куклева, А.Ф.Елеев. Нанотехнология молекулярного наслаивания при антиадгезионной модификации волокон тканей. Химические волокна №2, 2008, с.34-40.
9. И.П.Суздаев. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. -М.: Комкнига, 2006, 592 с.
10. Коллоидно-химические основы нанонауки. Под.ред. А.П. Шпака и З.Р.Ульберг. –К.: Академперіодика, 2005. 466 с.

