ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2023, том 59, № 3, с. 298–304

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 677.027.65:666.322.4:661.882.222

ПОЛУЧЕНИЕ САМООЧИЩАЮЩИХСЯ КОМПОЗИТОВ ШЕРСТЯНОЕ ВОЛОКНО – TiO_2-ПИЛЛАРНЫЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ С УФ-ПРОТЕКТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

© 2023 г. Н. Л. Овчинников[a], Е. Л. Владимирцева[a], Ф. А. Быков[a], О. С. Изюмова[a], М. Ф. Бутман[a, *]

[a] *Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметьевский, Иваново, 153000 Россия*

**e-mail: butman@isuct.ru*

Поступила в редакцию 06.05.2022 г.
После доработки 28.06.2022 г.
Принята к публикации 13.07.2022 г.

Впервые получены композиты волокон шерсти с TiO_2-пилларным монтмориллонитом, обладающие свойством самоочищения от веществ органического происхождения благодаря фотокаталитическому эффекту. Материалы охарактеризованы методами РФА, ИК- и УФ-ВИД-спектроскопии, СЭМ, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, ТГ, фотометрии и динамометрии. Свойства самоочищения исследованы на примере модельных красителей метиленового голубого и родамина Б. Обесцвечивание окрашенных композитов достигало 95% после 24-часового облучения мягким ультрафиолетом при сохранении у волокон более высокой прочности на разрыв.

DOI: 10.31857/S0044185623700407, **EDN:** SFTGEA

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наночастицы оксидов металлов широко применяются для функциональной отделки текстильных материалов, в частности, шерсти для повышения огнестойкости и прочности, улучшения фотозащитных, водоотталкивающих и антимикробных свойств [1–5]. Для придания поверхности свойств самоочищения ее, как правило, покрывают наноразмерными частицами оксида титана, который под действием УФ-облучения способствует разрушению молекул органических загрязнений в фотокаталитическом процессе [6–11].

В отличие от целлюлозных волокон в технологии нанесения самоочищающегося покрытия на белковые волокна требовались дополнительные технологические решения из-за их сравнительно низкой химической и термической стойкости [12, 13]. Например, самоочищающиеся шерстяные волокна получали благодаря обогащению их поверхности карбоксильными группами, которые являются активными центрами для связывания наночастиц TiO_2 [14]. Для получения наночастиц с преобладающей фазой анатаза на поверхности шерстяных волокон использовались методы: золь–гель [15], гидротермальной обработки [16] и сонохимии [17].

В большинстве случаев наночастицы TiO_2 формировались и прививались непосредственно на поверхности шерстяных волокон. С практической точки зрения это имеет существенный недостаток: фотоактивные частицы могут осыпаться при эксплуатации изделия, а также быть в непосредственном контакте с кожей человека, что создает потенциальные риски для здоровья. Для решения этой проблемы, например, предпринимались попытки закрепить наночастицы в кортикальной матрице шерсти при ее измельчении [18]. Другим решением при сохранении целостности волокна шерсти может являться тот или иной способ инкапсулирования наночастиц оксида титана на поверхности волокон шерсти; причем сама капсула должна быть биологически безвредна (инертна) и, в то же время, иметь высокое сродство к поверхности волокна.

В данной работе в качестве такой “капсулы” нами впервые предлагаются частицы глинистого минерала – монтмориллонита (**ММ**) в его TiO_2-пилларной форме (**TiO_2-РММН**) [19]. Во-первых, несмотря на отрицательные величины дзета-потенциала в pH нейтральной среде как у волокон шерсти [20], так и у бентонита [19] глинистые частицы, как известно, достаточно прочно связываются с волокнами шерсти [21–23] при сорбции из водной дисперсии благодаря эффективному образованию связей между гидроксильными группами

тактоидов глины и концевыми аминокислотными группами шерсти [24]. Во-вторых, получение TiO_2-РММН как фотокатализатора является отдельной технологической операцией, в которой термально активируются фотоактивные пиллары (наночастицы) оксида титана с максимальным содержанием в их составе анатаза. В-третьих, в TiO_2-РММН равномерно распределенные фотоактивные наночастицы располагаются преимущественно в его межслоевом пространстве и прочно сшиты с силикатными слоями [19]; причем эти частицы могут служит дополнительными реакционными центрами связывания самой матрицы – монтмориллонита – на поверхности шерсти. Ожидается, что кроме придания поверхности шерстяных волокон свойств самоочищения от органических загрязнителей снизится повреждение от действия инсоляции или УФ-облучения.

МЕТОДИКА

TiO_2-РММН был получен по гидротермальной методике, подробно описанной нами ранее [19]. В качестве исходного использовался монтмориллонит (ММ) Даш-Салахлинского месторождения (Азербайджан) [25]. Интеркаляцию монтмориллонита полигидроксокомплексами титана проводили посредством ионного обмена в 1%-ой водной суспензии при покапельном введении интеркалирующего раствора (10 ммоль Ti^{4+}/(г ММ)) и последующей гидротермальной обработкой суспензии в течение 5 ч при температуре 115°C и давлении 170 кПа с использованием реактора под давлением с фторопластовым стаканом. Пилларные материалы получали прокаливанием интеркалированных образцов в течение 3 ч в печи при температуре 500°C, как наиболее оптимальной с точки зрения получения преобладающей фотоактивной фазы – анатаза [19].

Композиты шерсти (промытая неотбеленная шерстяная ровница с коэффициентом отражения 65%) с ММ и TiO_2-РММН получали посредством нанесения глинистых частиц на волокна шерсти в водной дисперсии по следующей методике. Шерстяное волокно выдерживали в эксикаторе сутки до постоянной влажности. Готовили суспензию высушенных порошков глинистых частиц с навесками массой 1 г в 100 мл дистиллированной воды в колбе емкостью 200 мл с последующим погружением в дисперсию волокон шерсти в массовом соотношении 1 : 1 и выдержкой в шейкере в режиме термостатирования 30 мин при температуре 20°C. После этого образцы отжимали и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Для изучения процесса самоочищения шерсти и композитов, предварительно пропитанных водными растворами катионных (метиленовый синий (**MB**), Sigma-Aldrich и родамин B (**RhB**), Sigma-Aldrich) красителей с концентрацией 0.025 г/л, были изготовлены коврики с размерами 5 × 10 см, которые помещались под УФ-лампу UVB-313 (диапазон излучения 313–351 нм, мощность 40 Вт), размещенную на расстоянии 30 см от образцов. Время облучения составляло 24 ч. Осветление образцов под действием УФ-излучения определяли по коэффициенту отражения при определенной длине волны (MB – λ = 590 нм; RhB – λ = 560 нм) с помощью спектрофотометра YS3010 (ООО Сигма-Колор, Россия). Функцию K/S рассчитывали по формуле Гуревича–Кубелки–Мунка [26]:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_\lambda)^2}{2R_\lambda} + \frac{(1-R_s)^2}{2R_s}, \quad (1)$$

где K и S – коэффициенты поглощения и рассеяния света окрашенным волокном, соответственно; R_λ и R_s – коэффициенты отражения окрашенного и неокрашенного образцов, соответственно.

Степень повреждения шерстяного волокна определяли по прочности на разрыв. С этой целью измеряли разрывную нагрузку пучка волокон на динамометре типа ДШ – 3М по ГОСТ 20269-93. Разрывная нагрузка P_b рассчитывалась по формуле (сН/текс):

$$P_b = \frac{l \times 10^{-3} \times 0.98 \sum P_{bi}}{\sum m_i}, \quad (2)$$

где l – длина пучка волокон, мм; P_{bi} – разрывная нагрузка i-го волокна в пучке; m_i – масса i-го волокна в пучке, мг.

Степень повреждения волокна ***DD*** (*damage degree*) рассчитывали по формуле:

$$DD = \frac{P_b - P_{bUV}}{P_b} \times 100\%,$$

где P_b, P_{bUV} – разрывная нагрузка исходного волокна шерсти и композита до и после УФ-обработки, соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгенофазовый анализ глинистых образцов проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (Bruker-AXS, Германия). Измерение размера глинистых частиц ММ и TiO_2-РММН в водной суспензии проводили методом обратного рассеяния под углом 160 град на приборе PHOTOCOR COMPACT-Z. Порометрические измерения для глинистых частиц проводили методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP 2020 (“Micromeritics”, США); образцы перед проведением измерений были дегазированы при температуре 180°C и остаточном давлении 5–10 Па в течение 3.5 ч. УФ-ВИД спектры поглощения глинистых образцов сняты на

спектрометре AvaSpec-ULS2048x64-EVO (Avantes, Нидерланды). ИК-спектры шерсти и композитов снимали при комнатной температуре на ИК-Фурье-спектрофотометре Avatar 360 ESP в диапазоне волновых чисел 400–4000 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$ и усреднением 64 сканирований. Анализ морфологии поверхности образцов был выполнен на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 SBH. Термогравиметрический анализ выполнен на приборе NETZSCH STA 449F3 Jupiter (Netzsch, Германия) при скорости нагрева образцов 5 К/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены результаты рентгенофазового анализа для ММ и TiO_2-РММН.

Образец исходного ММ характеризуется наличием серии типичных рефлексов в области углов 2θ: 6.4°, 19.2°, 26.8° и 35.9°. Для TiO_2-РММН идентифицируется пики анатаза при 2θ: 25.3°, 37.7°, 47.8° и 54.4° и рутила при 2θ, равном 27.7°, что согласуется с данными авторов [6, 27], установивших совместное присутствие фаз анатаза и рутила при температуре отжига 500°С, и нашими более ранними данными [19]. Средний размер кристаллитов анатаза, рассчитанный по формуле Шерера [28] составил 7.3 нм. Массовая доля кристаллитов анатаза и рутила в образцах TiO_2-РММН определялась по методике [29] и составила соответственно 80 и 20%.

Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота приведены на рис. 2. Обе изотермы характеризуются наличием петли капиллярно-конденсационного гистерезиса и относятся к IV типу по классификации IUPAC [30], что типично для материалов с мезопористой структурой. Кроме того, форма петли гистерезиса этих изотерм относится к типу H3 по классификации IUPAC [30], что свидетельствует о наличии щелевидных и плоскопараллельных пор в полученных пилларных материалах. На изотерме TiO_2-РММН при P/P_o, близких к 1, наблюдается резкий подъем сорбционной кривой, указывающий на наличие в пилларных образцах крупных пор, что подтверждается данными по среднему диаметру пор ($D_{ср}$) (табл. 1). Значения площади удельной поверхности по БЭТ (S_{BET}), суммарного объема пор ($\sum V_{пор}$) (метод BJH) приведены в табл. 1, из которой можно видеть, что процесс пилларирования приводит к существенному увеличению площади удельной поверхности и суммарного объем пор по сравнению с исходным ММ. Кроме того, из кривых распределения пор по размерам (рис. 2б) видно, что по сравнению с острым унимодальным распределением у ММ в случае TiO_2-РММН наблюдается сдвиг в область больших размеров пор, уширение формы кривой и появление двух

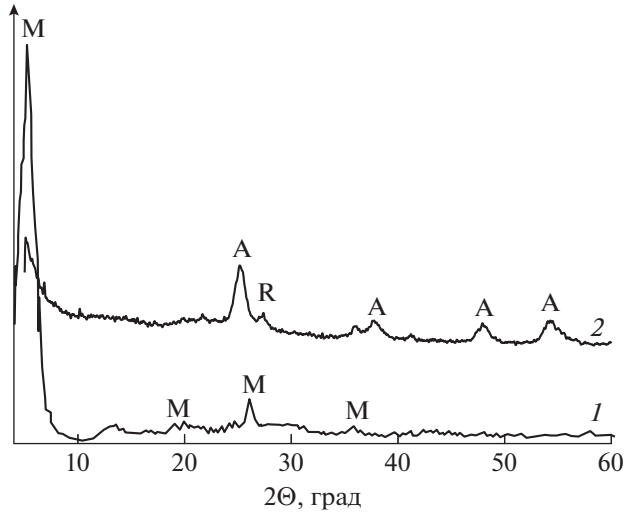

Рис. 1. Дифрактограммы: ММ (*1*); TiO_2-РММН (*2*). Характеристические пики обозначены: *M* – монтмориллонит, *A* и *R* – соответственно, анатаз и рутил.

пиков, что связано с процессами агрегации пилларов в межслоевом пространстве монтмориллонита [19].

Результаты ИК-спектроскопии шерсти и ее композита с TiO_2-РММН представлены на рис. 3. Из рисунка видно, что выше 700 $см^{-1}$ профили основных полос поглощения подобны и представляют собой характеристический спектр белка [31], основными полосами которого являются: полосы поглощения валентных колебаний NH-групп в области 3000–3600 $см^{-1}$, поглощения валентных колебаний (C=O)-связи с максимумом вблизи 1650 $см^{-1}$ (амид I), деформационные колебания NH-групп с максимумом вблизи 1530 $см^{-1}$ (амид II). Наличие нескольких малоинтенсивных пиков в области частот 400–700 $см^{-1}$ у композитов, очевидно, обусловлено закреплением глинистых частиц на волокнах, поскольку именно в этом интервале частот должны располагаться полосы деформационных колебаний связей Si–O–Si, Al–O–Si и Ti–O–Ti [32].

На рис. 4 показаны изображения СЭМ композитов волокон шерсти, обладающей типичной чешуйчатой структурой. Общим структурным свойством композитов шерсти с глинистыми частицами (рис. 4) является закрепление частиц не только на гладкой поверхности волокна, но преимущественно вдоль чешуек. При этом размер закреп-

Таблица 1. Результаты порометрических измерений

Образцы	S_{BET}, $м^2/г$	$\sum V_{пор}$, $см^3/г$	$D_{ср}$, нм
ММ	96.0	0.170	7.00
TiO_2-РММН	135.5	0.306	8.38

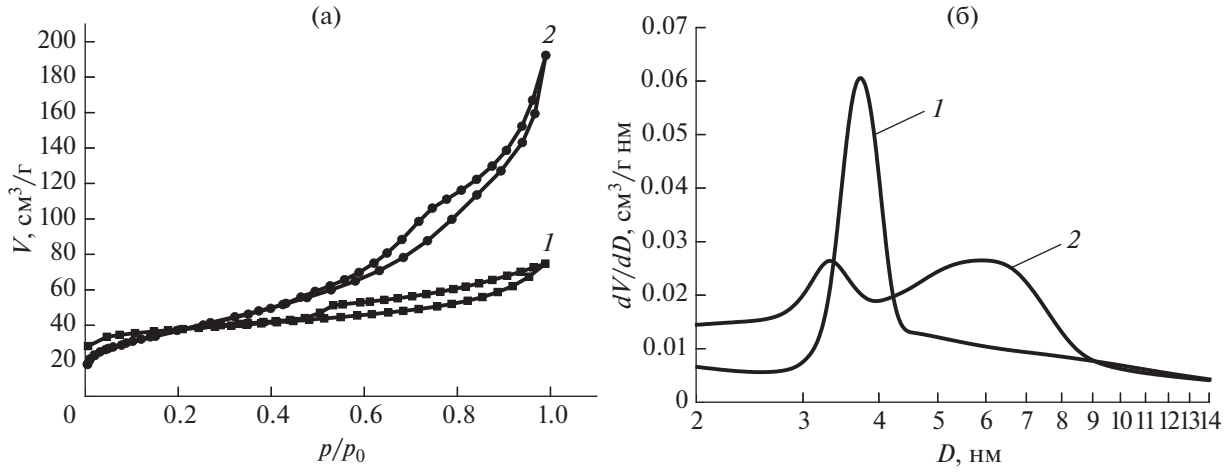

Рис. 2. Изотермы адсорбции/десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б): ММ (*1*); TiO_2-РММН (*2*).

ленных частиц, в среднем, существенно больше в случае композита шерсть – ММ (рис. 4а) по сравнению с композитом шерсть – TiO_2-РММН (рис. 4б). С одной стороны, это может быть связано с процессами агрегирования частиц на поверхности, а с другой стороны, объясняется меньшим размером частиц в суспензии TiO_2-РММН в сравнении с ММ. Проведенные нами измерения размера частиц в суспензии (рис. 5) подтверждают это предположение: средний размер частиц ММ составил 0.75 мкм, тогда как TiO_2-РММН – 0.20 мкм.

Важным аспектом прочности электростатического связывания глинистых частиц с поверхностью волокон шерсти является особенность их химического строения. Известно, что благодаря присутствию основных ($-NH_2$) и кислотных ($-COOH$) групп, кератин шерсти проявляет амфотерные свойства: он может находиться в цвиттер-ионном ($NH_3^+-R-COO^-$) состоянии. С этой точки зрения преимущественное закрепление частиц вдоль границ чешуек можно объяснить с привлечением результатов работы [33], в которой авторы методом атомно-силовой микроскопии провели сканирование плотности электрического заряда на поверхности волокон шерсти с использованием химически селективных электродов. Это исследование показало, что распределение заряда коррелирует с распределением концевых групп аспарагиновой и глютаминовой аминокислот с плотностью около 6.7×10^{-2} нм$^{-2}$, хотя это распределение нельзя считать однородным. Авторы [33] обнаружили, что концевые группы склонны к образованию малых кластеров с образованием положительно заряженных доменов, расположенных вблизи чешуек. А при использовании СЭМ в режиме обратно рассеянных электронов показано, что карбоксильные аминокислотные группы равномерно распределены по поверхности волокон, тогда как аминогруппы сконцентрированы именно возле краев чешуек [33]. Эта информация позволяет понять вышеописанную особенность осаждения глинистых частиц, имеющих отрицательный заряд поверхности благодаря гидроксильным группам, вблизи границ чешуек.

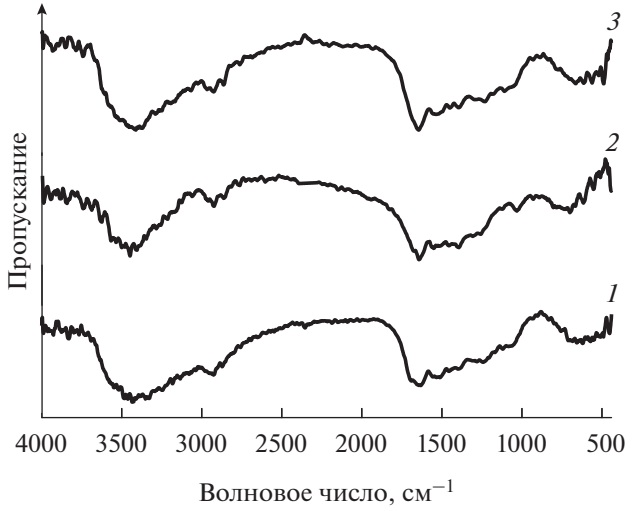

Рис. 3. ИК-спектры шерсти и композитов: шерсть (*1*); шерсть – ММ (*2*); – шерсть – TiO_2-РММН (*3*).

С количественной точки зрения сравнительная эффективность закрепления глинистых частиц ММ на волокнах, которую можно оценить по данным термогравиметрического анализа (рис. 6), определяется предположительно двумя факторами: дзета-потенциалом частиц и их размером. Из рисунка видно, что при выжигании кератиновой основы композитов минеральный остаток оказывается несколько больше в случае композитов шерсть – TiO_2-РММН. Можно предположить, что из двух конкурирующих факторов

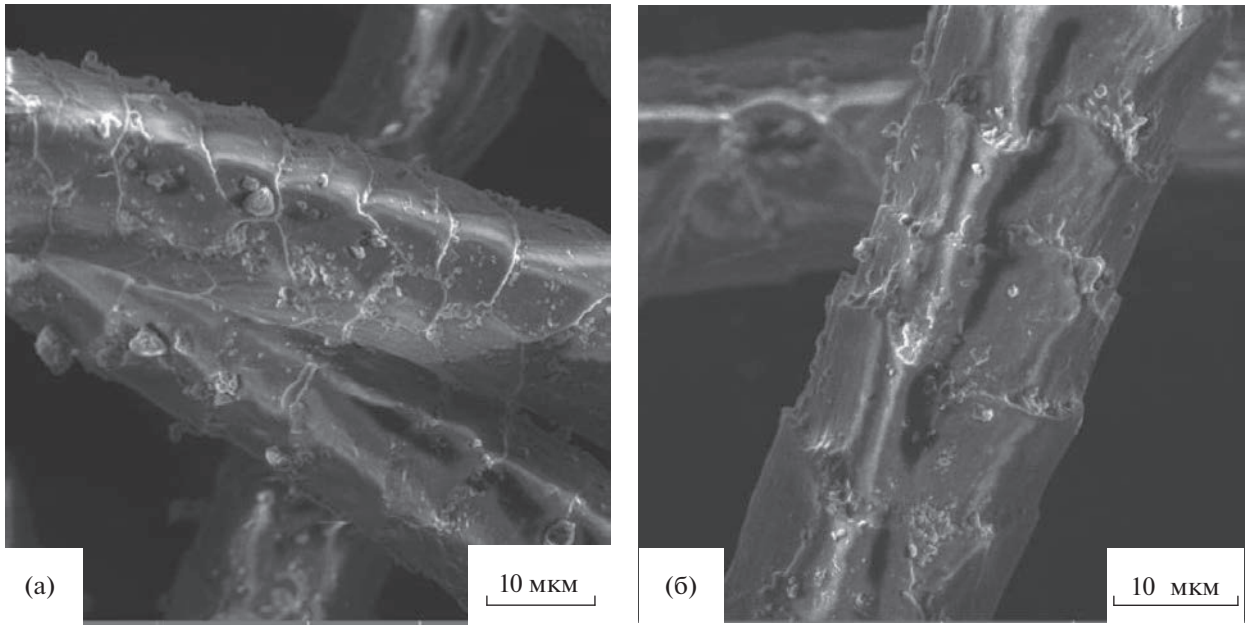

Рис. 4. СЭМ изображения композитов: шерсть – ММ (а) и шерсть – TiO_2-РММН (б).

дзета-потенциал частиц, который более отрицателен у ММ [19], играет меньшую роль по сравнению с их размерами.

На рис. 7 приведены результаты исследований самоочищающихся свойств шерстяных волокон и композитов при воздействии УФ-излучения. Как видно из рисунка, интенсивность окраски исходных шерстяных волокон за сутки уменьшается только за счет УФ-фотолиза красителя примерно на 35–40%. В композиции с ММ у волокон наблюдается снижение сенсибилизации фотохимических процессов. Это говорит о том, что ММ придает композиту УФ-протектные свойства по сохранности окраски волокна, прежде всего, благодаря поглощению УФ-излучения. УФ-ВИД спектры поглощения приведены на рис. 8. Из рисунка видно, что ММ активно поглощает излучение в УФ области спектра. При этом, как видно из рис. 8, TiO_2-РММН имеет существенно большую поглощательную способность в УФ области в сравнении с ММ. Однако, для композита шерсть – TiO_2-РММН (рис. 7) наблюдается высокая сенсибилизация деструкции красителя за счет фото-

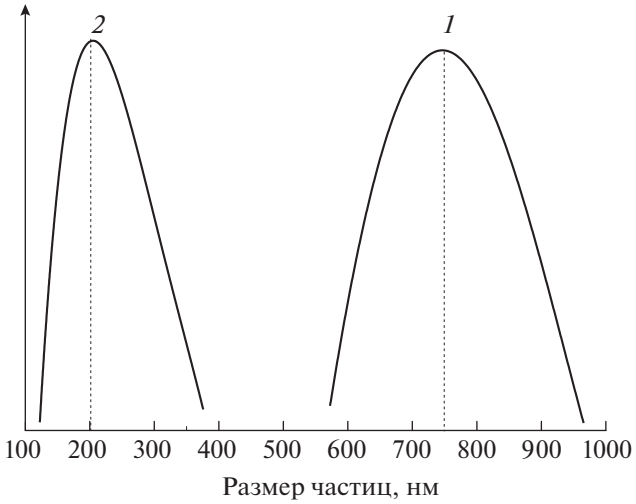

Рис. 5. Диаграммы распределения по размерам глинистых частиц в водной суспензии: ММ (*1*); TiO_2-РММН (*2*).

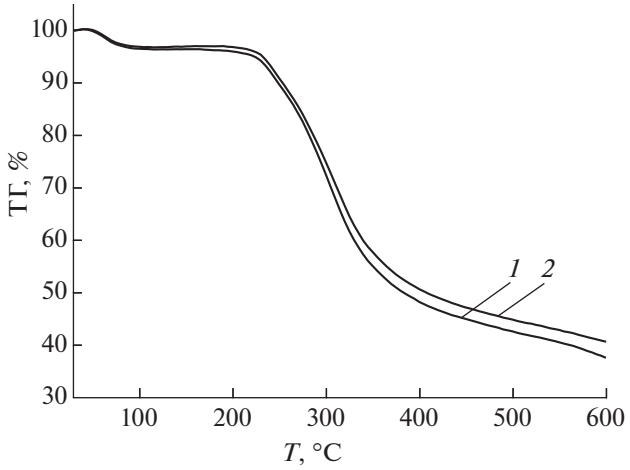

Рис. 6. ТГ термограммы композитов: шерсть – ММ (*1*); шерсть – TiO_2-РММН (*2*).

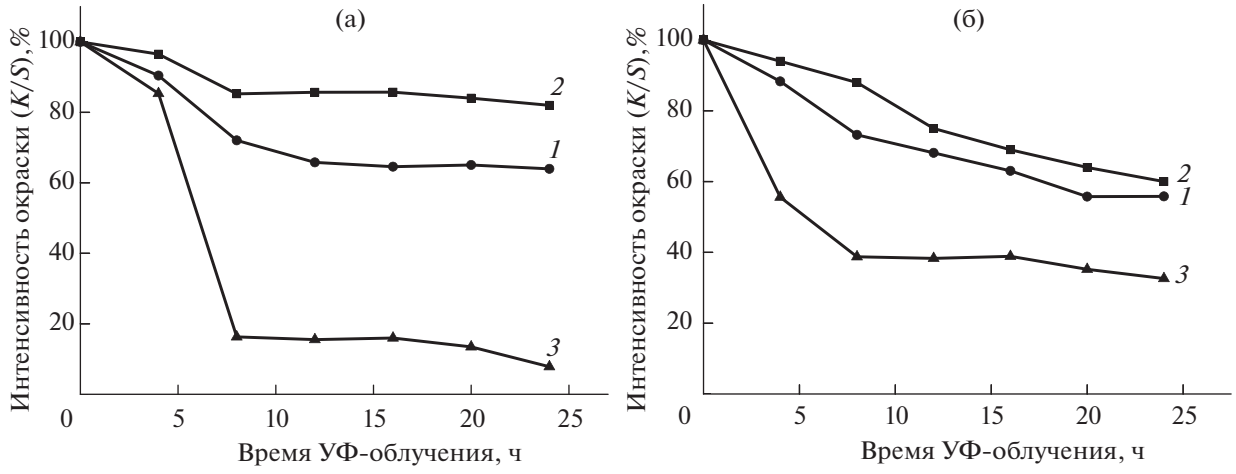

Рис. 7. Изменение интенсивности окраски красителями МВ (а) и RhB (б) исходного волокна шерсти (*1*) и композитов: шерсть – ММ (*2*), шерсть – TiO_2-РММН (*3*) при УФ-облучении.

каталитических процессов: до 95% в случае МВ и до 65% в случае RhB.

Проведенные измерения потери прочности исходных волокон в сравнении с композитами после УФ облучения продемонстрировали (рис. 8) наименьшую степень повреждения у композита шерсть – TiO_2-РММН, что связано, по всей вероятности, с наибольшей поглощающей способностью ультрафиолета данным композитом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для придания волокнам шерсти свойств самоочищения предложена и реализована идея создания композитов волокон шерсти и TiO_2-пилларного монтмориллонита, в котором наноразмерные кристаллиты оксида титана распределены в межслоевом пространстве монтмориллонита и характеризуются соотношением фотоактивных фаз анатаза и рутила 80% : 20%. Монтмориллонит, с одной стороны, выполняет функцию носителя фотокатализатора, а с другой, – обеспечивает прочное связывание глинистых частиц с волокнами шерсти. Установлено, что частицы TiO_2-РММН, наносимые на волокна из водной дисперсии, закрепляются на их поверхности преимущественно вдоль границ чешуек. По-видимому, такое распределение глинистых частиц и их высокая поглощательная способность в ультрафиолетовой области обеспечивают УФ-протектные свойства, т.е. повышенную прочность композитных волокон в условиях УФ облучения. Самоочищающие свойства композитных волокон при воздействии УФ-излучения изучены на модельных красителях

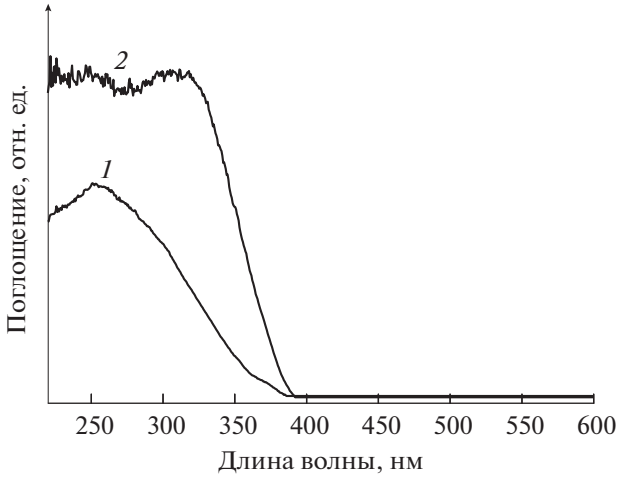

Рис. 8. УФ-ВИД спектры поглощения глинистых частиц: ММ (*1*); TiO_2-РММН (*2*).

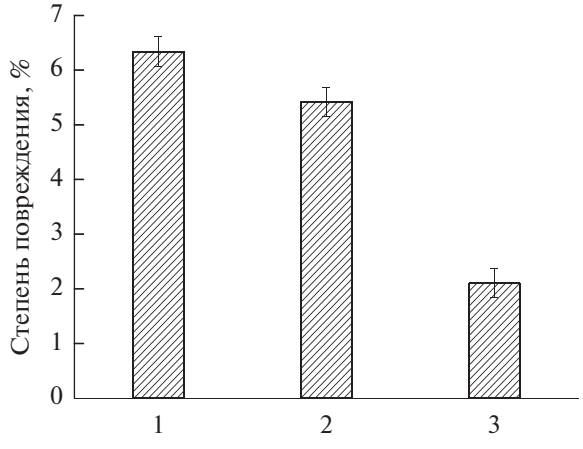

Рис. 9. Изменение прочности шерстяного волокна под действием УФ-облучения: исходная шерсть (*1*), композит шерсть – ММ (*2*), композит шерсть – TiO_2-РММН (*3*).

катионного типа. Благодаря фотокаталитическим свойствам TiO_2-РММН наблюдается высокая степень обесцвечивания окрашенных композитных волокон: до 95% в случае МВ и до 65% в случае RhB при 24-часовом УФ облучении.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0010 и с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Montazer M., Pakdel E.* // J. Photoch. Photobio. C. 2011. V. 12. P. 293.
2. *Samanta A.K., Bhattacharyya R., Jose S. et al.* // Cellulose. 2017. V. 24. P. 1143.
3. *El-Khatib M., Ali N.F., Nassar S.H. et al.* // Biointerface Res. Appl. Chem. 2022. V. 12. P. 4177.
4. *Borah M.P., Jose S., Kalita B.B.* // J. Textile I. 2020. V. 111. P. 701.
5. *Pakdel E., Zhao H., Wang, J. et al.* // Cellulose. 2021. V. 28. P. 8807.
6. *Pakdel E., Daoud W., Wang X.* // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 275. P. 397.
7. *Montazer M., Pakdel E.* // J. Textile I. 2011. V. 102. P. 343.
8. *Liu S., Zhang Q., Xu Z. et al.* // J. Adhes. Sci. Technol. 2017. V. 31. P. 1209.
9. *El-Sayed A., Salama M., El-Rafie M.H. et al.* // J. Nat. Fibers. 2017. V. 14. P. 297.
10. *Jeong T., Lee S.* // Fiber. Polym. 2019. V. 20. P. 25.
11. *Moafi H., Shojaee A.F., Zanjanchi M.* // J. Polym. Mater. 2011. V. 60. P. 591.
12. *Bozzi A., Yuranova T., Kiwi, J.* // J. Photoch. Photobio. A. 2005. V. 172. P. 27.
13. *Tung W.S., Daoud W.A.* // Acta Biomater. 2009. V. 5. P. 50.
14. *Daoud W.A., Leung S.K., Tung W.S. et al.* // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 1242.
15. *Wang L.Y., Daoud W.A.* // Materials. 2017. V. 12. P. 1414.
16. *Zhang H., Xu J., Zhang X.T.* // J. Nat. Fibers. 2015. V. 12. P. 518.
17. *Behzadnia A., Montazer M., Rashidi A. et al.* // Ultrason. Sonochem. 2014. V. 21. P. 1815.
18. *Gu H., Zhang H., Zhang X. et al.* // Catalysts. 2021. V. 11. P. 12.
19. *Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Karasev N.S. et al.* // Beilstein J. Nanotech. 2018. V. 9. P. 364.
20. *Grancarić A.M., Tarbuk A., Pušić T.* // Color Technol. 2005. V. 121. P. 221.
21. *Barani H.* // Chiang Mai J. Sci. 2018. V. 45. P. 492.
22. *Pour R.A., Bagheri R., Naveed T. et al.* // Heliyon. 2020. V. 6. P. e04911.
23. *Владимирцева Е.Л., Шарнина Л.В., Блиничева И.Б. и др.* // Технология текстильной промышленности. 2010. Т. 329. № 8. С. 55.
24. *Gashti M.P., Gashti M.P.* // J. Disper. Sci. and Technol. 2013. V. 34. P. 853.
25. *Наседкин В.В.* Даш-Салахлинское месторождение бентонита: (становление и перспективы развития). М.: ГЕОС, 2008. 84 с.
26. *Кричевский Г.Е., Овчинников Ю.К., Хачатурова Т.Г. и др.* Методы исследования в текстильной химии: справочник. М.: РосЗиТЛП, 1993. 401 с.
27. *Ding Z., Zhu H.Y., Lu G.Q. et al.* // J. Colloid Interf. Sci. 1999. V. 209. P. 193.
28. *Alsawat M., Altalhi T., Shapter J.G. et al.* // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 2091.
29. *Spurr R.A., Myers H.* // Anal. Chem. 1957. V. 29. P. 760.
30. *Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W.* // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. P. 603.
31. *Movasaghi Z., Rehman S., Rehman I.* // Appl. Spectrosc. Rev. 2008. V. 43. P. 134.
32. *Vasconcelos D.C.L., Costa V.C., Nunes E.H.M. et al.* // Mater. Sci. Appl. 2011. V. 2. P. 1375–1382.
33. *Zimmerman B., Chow J., Abbott A.G. et al.* // J. Eng. Fiber. Fabr. V. 6. P. 61.