

Е.А. Пономарева<sup>1</sup>, Т.В. Яковенко<sup>1</sup>

## ВЛИЯНИЕ ПРЕПАРАТОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА НА СВОЙСТВА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ\*

*Исследовано влияние препаратов с наночастицами серебра на микробиологические и физико-механические свойства текстильных материалов и сделан предварительный выбор способов их защиты от микробиологического поражения.*

**Ключевые слова:** *ткани технического назначения, целлюлозосодержащие материалы, синтетические волокна, наночастицы серебра, биоцидные препараты, биоразрушение, пропитка, аэрозольное нанесение, магнетронное напыление, грибовстойкость, термостарение.*

Е.А. Ponomareva<sup>1</sup>, T.V. Jakovenko<sup>1</sup>

## INFLUENCE OF PREPARATIONS WITH NANOPARTICLE OF SILVER ON PROPERTIES OF TEXTILE MATERIALS

*Influence of preparations with nanoparticles of silver on microbiological and physico-mechanical properties of textile materials is investigated. Also the preliminary choice of ways of their protection from microbiological defeat is made.*

**Keywords:** *technical fabrics, cellulose materials, synthetic fibres, nanoparticles of silver, bio-ocide preparations, bio-destruction, impregnation, aerosol application, magnetron sputtering, fungus resistance, thermal ageing.*

---

<sup>1</sup> Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Текстильные материалы технического назначения на основе натуральных и синтетических волокон находят широкое применение в авиационной промышленности. Однако вследствие высокой сорбционной способности и разнообразного компонентного состава текстильные материалы подвержены биодеструкции при эксплуатации в различных климатических зонах, особенно с влажным теплым климатом или в условиях длительного контакта с микробными культурами (МК). Наличие системы пор, капилляров, межволоконных промежутков в структуре тканей и способность биологических объектов видоизменяться в процессе контакта с субстратом, приспособляясь к нему, определяют эффективное протекание сорбционных процессов [1, 2].

Согласно литературным данным, потери от биоповреждений достигают 40% от общего объема потерь текстильных материалов в период их переработки, хранения и использования, что составляет 5–7% стоимости мировой продукции (~40 млрд долларов в год) [3]. Поэтому проблема обеспечения биозащищенности целлюлозосодержащих, смешанных и синтетических текстильных материалов является чрезвычайно важной и актуальной [4].

---

\* В работе принимали участие А.В. Полякова, В.Н. Галашина, Н.С. Дымникова, Ю.С. Горяшник.

Наиболее приемлемыми для практической реализации являются способы защиты, основанные на введении в текстильные материалы биоцидных препаратов, обладающих широким спектром воздействия на МК, устойчивых к действию биоцидов. Одним из качественно новых и перспективных направлений является обработка текстильных материалов препаратами с ультрадисперсными частицами металлов (НЧ), в том числе препаратами серебра (НЧ<sub>Ag</sub>), которые могут обладать высокой биологической активностью при минимальном количестве используемого НЧ<sub>Ag</sub> [5, 6].

Для определения эффективности биологической активности препарата с серебром были использованы синтезированные ИХР РАН (г. Иваново) препараты НЧ<sub>Ag</sub>, которые отличались размерами, формой, структурой и устойчивостью частиц металла. В качестве метода контроля наночастиц чаще всего используют спектрофотометрический метод [7]. Согласно литературным данным, чем больше малых частиц в препарате, тем сильнее выражен максимум поглощения в области наночастиц металла, и тем сильнее он (максимум) смещается в коротковолновую область. Концентрацию, размеры, агрегативное состояние наночастиц в растворах определяют по положению и интенсивности полос в спектрах поглощения [8, 9].

Перечень препаратов НЧ<sub>Ag</sub> для обработки текстильных материалов:

- повииаргол + КБК – комбинированный биоцидный комплекс (0,24% из состава композиционного препарата «Комбатекс»);
- препарат Нанотекс с содержанием НЧ<sub>Ag</sub>: 0,07%;
- препарат Нанотекс ЭКО с содержанием НЧ<sub>Ag</sub>: 0,14%;
- препарат Нанотекс БИО с содержанием НЧ<sub>Ag</sub>: 0,14%.

Исследовано влияние биоцидных растворов с наночастицами серебра (НЧ<sub>Ag</sub>) на жизнедеятельность микроорганизмов-биодеструкторов, рекомендованных ГОСТ 9.049, и микрофлоры, выделенной в условиях теплого влажного климата, в лабораторных условиях.

Грибостойкость определялась по ГОСТ 9.049 (метод 3) на среде сусло-агар (табл. 1).

Таблица 1

**Влияние растворов биоцидов с наночастицами серебра  
на жизнеспособность микроорганизмов**

| Используемые биоцидные препараты с наночастицами серебра (ПНС) | Содержание наночастиц серебра в растворе, % (по массе) | Грибостойкость, балл              |   |
|--|--|-----------------------------------|---|
|  |  | Грибы по ГОСТ 9.049 (суспензия 1) | Грибы, выделенные с материалов в теплом влажном климате (суспензия 2) |
| Контрольный препарат   | –  | 5                                 | 5   |
| Повииаргол + КБК   | 0,24   | 0                                 | 1   |
| Нанотекс   | 0,07   | 0–1                               | 1–2   |
| Нанотекс ЭКО   | 0,14   | 1                                 | 2   |
| Нанотекс БИО   | 0,14   | 1                                 | 1–2   |

В данной работе для исследования влияния препаратов с наночастицами серебра на свойства текстильных материалов использовали следующие ткани:

- ткань льносодержащая Брезент арт. 7 (по основе – хлопок, по утку – лен);
- ткань хлопчатобумажная Бязь арт. 142 (100% хлопок);
- ткань вискозная;
- ткань на основе полиэфирных волокон арт. 56341 (100% ПЭФ);
- ткань на основе полиамидных волокон арт. 8482-05 (100% ПА);
- стеклоткань марки Э1/1-100 П (100% СТ);
- ткань из нитей СВМ (100% Ар);
- ткань из смеси волокон (13% – полиэфир, 87% – хлопок);
- ткань полотняная из смеси волокон (33% – полиэфир, 67% – хлопок);

– ткань из смеси волокон (50% – полиэфир, 50% – хлопок).

Обработка наночастицами серебра целлюлозосодержащих, смешанных и синтетических текстильных материалов осуществляли методом пропитки, аэрозольным нанесением препаратов на ткани и магнетронным напылением частиц серебра на поверхность текстильных материалов [10].

При пропитке контролируемое нанесение препаратов обеспечивали механическим отжимом. Образцы тканей дважды обрабатывали растворами соответствующей концентрации в течение 60 с при температуре 70°C и в жидкостном модуле (в соотношении 1:10) с отжимом до привеса 100%. Сушка производилась при температуре 100°C с последующей термофиксацией в течение 60 с при температуре 180°C.

В случае двухстадийной обработки материалы после нанесения первого препарата (КБК) и отжима до привеса 100% подсушивали на воздухе.

При обработке тканей методом аэрозольного нанесения препараты с НЧ дозировано наносили на ткань при температуре 22±1°C с подачей через форсунку до привеса 100% при жидкостном модуле (в соотношении 1:1). Раствор равномерно распределяли на поверхности с помощью ракля, после чего образцы высушивали на воздухе. Установлено, что технологический прием обработки не является главенствующим фактором в достижении биологической защиты тканей на основе натуральных волокон. Материалы, обработанные методом пропитки или аэрозольным методом, устойчивы к воздействию плесневых грибов, однако аэрозольный метод является более экономичным и обеспечивает дозированное введение препаратов с НЧ<sub>Ag</sub> в структуру текстильных материалов.

При нанесении НЧ<sub>Ag</sub> растворов биоцидов на поверхность синтетических тканей аэрозольным методом наблюдалось стекание растворов с поверхности тканей и соответственно не происходила фиксация наночастиц серебра на ткани.

Методом магнетронного напыления (в течение 60 с) были изготовлены образцы тканей из полиамидного, полиэфирного, арамидного волокон и из стекловолокна с содержанием частиц серебра на поверхности  $9,26 \cdot 10^{-2}$  мг/см<sup>2</sup>. Напыление металла проводили на лабораторной установке МИР-2 в лаборатории ионно-плазменных процессов Ивановского государственного химико-технологического университета\*.

Изготовленные экспериментальные образцы были испытаны на устойчивость к действию плесневых грибов в исходном состоянии и после термостарения. Процесс биодеструкции тканей (грибостойкость) оценивали визуально по изменению их внешнего вида по 5-балльной шкале.

Результаты испытаний по стойкости к плесневым грибам приведены в табл. 2 и 3.

---

\* Работа проводилась под руководством заведующего лабораторией ионно-плазменных процессов Б.Л. Горберга.

Таблица 2

**Грибостойкость текстильных материалов технического назначения,  
обработанных препаратами с наночастицами серебра**

| Состав текстильного материала | Биоцидный препарат                   | Грибостойкость, балл |   |     |
|-------------------------------|--------------------------------------|----------------------|---|-----|
|                               |                                      | в исходном состоянии | после термостарения при 60°C в течение, ч |     |
|                               |                                      |                      | 100                                       | 200 |
| Хлопок                        | В исходном, необработанном состоянии | 4                    | 3–4                                       | 3–4 |
|                               | Повиаргол + КБК                      | 0–1                  | 1   | 1   |
|                               | Нанотекс                             | 1                    | 1   | 1   |
|                               | Нанотекс ЭКО + КБК                   | 0–1                  | 0–1                                       | 0–1 |
|                               | Нанотекс БИО                         | 1                    | 1   | 1   |
| Лен                           | В исходном, необработанном состоянии | 4                    | 4   | 4   |
|                               | Повиаргол + КБК                      | 0–1                  | 1   | 1   |
|                               | Нанотекс                             | 1                    | 1   | 1   |
|                               | Нанотекс ЭКО + КБК                   | 0–1                  | 1   | 1   |
|                               | Нанотекс БИО                         | 1                    | 1   | 1   |
| Вискоза                       | В исходном, необработанном состоянии | 3–4                  | 4   | 4   |
|                               | Повиаргол + КБК                      | 1                    | 1   | 1   |
|                               | Нанотекс                             | 1                    | 1–2                                       | 1–2 |
|                               | Нанотекс ЭКО + КБК                   | 0–1                  | 1   | 1   |
|                               | Нанотекс БИО                         | 1                    | 1   | 1   |
| 13% полиэфир + + 87% хлопок   | В исходном, необработанном состоянии | 3–4                  | 3   | –   |
|                               | Повиаргол + КБК                      | 1–2                  | 1   | 1   |
|                               | Нанотекс                             | 1–2                  | 1   | 1   |
|                               | Нанотекс ЭКО + КБК                   | 1                    | 0–1                                       | 0–1 |
|                               | Нанотекс БИО                         | 0–1                  | 0–1                                       | 0–1 |
| 33% полиэфир + + 67% хлопок   | В исходном, необработанном состоянии | 3                    | 3   | 3   |
|                               | Повиаргол + КБК                      | 1                    | 0–1                                       | 0–1 |
|                               | Нанотекс                             | 1                    | 1   | 1   |
|                               | Нанотекс ЭКО + КБК                   | 0                    | 0   | 0   |
|                               | Нанотекс БИО                         | 0–1                  | 0–1                                       | 0–1 |
| 50% полиэфир + + 50% хлопок   | В исходном, необработанном состоянии | 1–2                  | 1   | 1   |
|                               | Повиаргол + КБК                      | 1                    | 1   | 1   |
|                               | Нанотекс                             | 0–1                  | 0–1                                       | 0–1 |
|                               | Нанотекс ЭКО + КБК                   | 1                    | 0   | 0   |
|                               | Нанотекс БИО                         | 1                    | 1   | 1   |
| 100% полиэфир                 | В исходном, необработанном состоянии | 1–2                  | 1–2                                       | 1–2 |
|                               | Повиаргол + КБК                      | 0                    | 0   | 0   |
|                               | Нанотекс                             | 0                    | 0   | 0   |
|                               | Нанотекс ЭКО + КБК                   | 0                    | 0   | 0   |
|                               | Нанотекс БИО                         | 0                    | 0   | 0   |
| 100% полиамид                 | В исходном, необработанном состоянии | 1–2                  | 1   | 1   |
|                               | Повиаргол + КБК                      | 0                    | 0   | 0   |
|                               | Нанотекс                             | 1                    | 1   | 1   |
|                               | Нанотекс ЭКО + КБК                   | 0                    | 0   | 0   |
|                               | Нанотекс БИО                         | 0–1                  | 0–1                                       | 0–1 |

**Грибостойкость тканей на основе синтетических и искусственных волокон,  
обработанных биоцидами с наночастицами серебра магнетронным методом**

| Состав<br>текстильного<br>материала | Грибостойкость, балл    |   |     |
|-------------------------------------|-------------------------|---|-----|
|                                     | в исходном<br>состоянии | после термостарения при 60°С в течение, ч |     |
|                                     |                         | 100                                       | 200 |
| Вискоза + лен (50:50)               | 2                       | 1–2                                       | 0–1 |
| Ткань стеклянная СТ                 | 0                       | 1   | 0–1 |
| Ткань из волокна СВМ                | 1                       | 0–1                                       | 0–1 |
| Ткань полиамидная ПА                | 0                       | 0–1                                       | 0–1 |
| Ткань полиэфирная ПЭФ               | 0                       | 0–1                                       | 0–1 |

Установлено, что все ткани, обработанные биоцидами с применением наночастиц серебра, являются грибостойкими (балл 0–1) при минимальном содержании в них  $\text{НЧ}_{\text{Ag}}$ : 0,07% (по массе). После термостарения защитные свойства сохраняются.

Количественно текстильные материалы оценивались по снижению прочностных показателей и изменению коэффициента устойчивости к микробиологическому разрушению ( $P$ ) [11], характеризующему отношение разрывной нагрузки материала после его контакта с почвенной микрофлорой ( $P_T$ ) к исходной нагрузке ( $P_0$ ). Коэффициент устойчивости вычисляли по формуле:

$$P = P_T \cdot 100 / P_0, \%$$

Согласно ГОСТ 9.060 ткань считается устойчивой к микробиологическому разрушению, если  $P \geq 80 \pm 5\%$ .

Коэффициенты устойчивости экспериментальных образцов при контакте с почвенной микрофлорой составляют 89–97% и значительно превышают нормативные показатели, установленные ГОСТ 9.060 (не менее 80%). В аналогичных условиях коэффициенты устойчивости необработанных материалов на основе натуральных волокон составляют лишь 0–6% [12].

Таким образом, экспериментально обоснован выбор биоцидов с  $\text{НЧ}_{\text{Ag}}$ , обеспечивающих защиту от плесневых грибов текстильных материалов технического назначения. Разработаны технологические приемы обработки материалов из синтетических и смешанных волокон препаратами с  $\text{НЧ}_{\text{Ag}}$ . Установлено, что грибостойкие и физико-механические свойства текстильных материалов с биоцидной обработкой препаратами серебра соответствуют ГОСТ 9.049 (метод 3) и ГОСТ 9.060.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Семенов С.А., Гумаргалиева К.З., Заиков Г.Е. Биоповреждения материалов и изделий техники. Горение, деструкция и стабилизация полимеров. СПб.: Научные основы и технологии. 2008. С. 73–99.
- Козинда З.Ю., Горбачева И.Н., Суворова Е.Г. Методы получения текстильных материалов со специальными свойствами (антимикробными и огнезащитными). М.: Легпромбытиздат. 2008. 112 с.
- Садова С. Полимерные препараты для текстильной промышленности //Барьер безопасности. 2012. №1. С. 87–89.
- Гагарин М.В., Баранов Д.Е., Турченков В.А. Моделирование проницаемости нанокompозитов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №3. С. 36–39.
- Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы //Успехи химии. 2008. Т. 77. №3. С. 211–315.
- Мекалина И.В., Сентюрин Е.Г., Климова С.Ф., Богатов В.А. Новые «серебростойкие» органические стекла //Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 45–48.
- Lisiecki I., Pileni P. //Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 3887–3896.
- Parsons H.L. //J. of Society Dyers and Colourists. 1970. V. 86. №12. С. 504–512.

9. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 38–42.
10. Калонтаров И.Я., Ливерант И.В. Придание текстильным материалам биоцидных свойств и устойчивости к микроорганизмам. Душанбе: Дониш. 2011. 98 с.
11. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Комарова О.А., Гуняева А.Г. Конструкционные углепластики, модифицированные наночастицами //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 277–286.
12. Пономарев А.Н. //Нанотехнология и наноконструкция. 2012. №1. С. 12–17.

#### REFERENS LIST

1. Semenov S.A., Gumargalieva K.Z., Zaikov G.E. Biopovrezhdenija materialov i izdelij tehniki. Gorenje, destrukcija i stabilizacija polimerov [Biodamages of materials and equipment products. Burning, destruction and stabilization of polymers]. SPb.: Nauchnye osnovy i tehnologii. 2008. S. 73–99.
2. Kozinda Z.Ju., Gorbacheva I.N., Suvorova E.G. Metody poluchenija tekstil'nyh materialov so special'nymi svojstvami (antimikrobnymi i ognезashhitnymi) [Methods of receiving textile materials with special properties (antimicrobial and fireproof)]. M.: Legprombytizdat. 2008. 112 s.
3. Sadova S. Polimernye preparaty dlja tekstil'noj promyshlennosti [Polymeric preparations for the textile industry] //Bar'er bezopasnosti. 2012. №1. S. 87–89.
4. Gagarin M.V., Baranov D.E., Turchenkov V.A. Modelirovanie pronicaemosti nanokompozitov [Modeling of permeability of nanocomposites] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №3. С. 36–39.
5. Krut'jakov Ju.A., Kudrinskij A.A., Olenin A.Ju., Lisichkin G.V. Sintez i svojstva nanochastice serebra: dostizhenija i perspektivy [Synthesis and properties of nanoparticles of silver: achievements and prospects] //Uspehi himii. 2008. T. 77. №3. S. 211–315.
6. Mekalina I.V., Sentjurin E.G., Klimova S.F., Bogatov V.A. Novye «serebrostojkie» organichekie stekla [New «silver-resistant» organic glasses] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. S. 45–48.
7. Lisiecki I., Pileni P. //Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 3887–3896.
8. Parsons H.L. //J. of Society Dyers and Colourists. 1970. V. 86. №12. S. 504–512.
9. Muhametov R.R., Ahmadijeva K.R., Chursova L.V., Kogan D.I. Novye polimernye svjazujushhie dlja perspektivnyh metodov izgotovlenija konstrukcionnyh voloknistyh PKM [New polymeric binding for perspective methods of production of constructional fibrous PKM] //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 38–42.
10. Kalontarov I.Ja., Liverant I.V. Pridanie tekstil'nyh materialam biocidnyh svojstv i ustojchivosti k mikroorganizmam [Giving to textile materials of biocidal properties and resistance to microorganisms]. Dushanbe: Donish. 2011. 98 s.
11. Gunjaev G.M., Chursova L.V., Komarova O.A., Gunjaeva A.G. Konstrukcionnye ugleplastiki, modifitsirovannye nanochasticami [The constructional coal plastics modified by nanoparticles] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 277–286.
12. Ponomarev A.N. //Nanotehnologija i nanokonstrukcija. 2012. №1. С. 12–17.