

## СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫХ ПИГМЕНТОВ ДЛЯ КОЛОРИРОВАНИЯ И ЗАЩИТЫ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Л. А. Жук, Н. В. Дашенко, А. М. Киселев, О. И. Одинцова

*ЛИДИЯ АЛЕКСАНДРОВНА ЖУК – аспирант кафедры химической технологии и дизайна текстиля ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна». Область научных интересов: нанотехнологии в отделке текстильных материалов.*

*НАТАЛЬЯ ВИТАЛЬЕВНА ДАЩЕНКО – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры химической технологии и дизайна текстиля ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна». Область научных интересов: применение наноразмерных систем в процессах отделки и колорирования текстильных материалов.*

*АЛЕКСАНДР МИХАЙЛОВИЧ КИСЕЛЕВ – Заслуженный деятель науки РФ, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химической технологии и дизайна текстиля ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна». Область научных интересов: интенсификация процессов колорирования и отделки текстильных материалов, нанотехнологии в процессах колористической и заключительной отделки волокнистых материалов.*

*ОЛЬГА ИВАНОВНА ОДИНЦОВА – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химическая технология волокнистых материалов» ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет». Область интересов: исследование процессов капсуляции и иммобилизации репеллентных, антимикробных, биологически активных веществ на текстильных материалах посредством послойного нанесения синтетических полиэлектролитов. E-mail: odolga@yandex.ru.*

*15300, Россия, Иваново, пр. Шереметевский, д. 7, Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ).*

*191186, Россия, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18. Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна.*

*В статье приведены строение и свойства интерференционных наноразмерных пигментов, формирующих структурную окраску на текстильных материалах, обладающих фотокаталитическими свойствами. Рассмотрено влияние состава интерференционных пигментов на эффективность фотокаталитического окисления органических загрязнений.*

**Ключевые слова:** интерференционные пигменты, фотокаталитические свойства, золь-гель процесс, УФ-облучение.

# SYNTHESIS AND APPLICATION OF NANOSCALE INTERFERENCE PIGMENTS FOR COLORING AND PROTECTION OF TEXTILE MATERIALS FROM POLLUTION

L. A. Zhuk<sup>1</sup>, N. V. Daschenko<sup>1</sup>, A. M. Kiselev<sup>1</sup>, O. I. Odintsova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>18 Bolshaya Morskaya ul., Saint Petersburg, 191186, Russia. Saint-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design.

<sup>2</sup>7, Sheremetievskiy Avenue, Ivanovo, 153000, Russia. Ivanovo State University of Chemistry and Technology.

*The paper presents the structure and properties of the interference nanoscale pigments that form the structural color on textile materials with photocatalytic properties. The influence of the composition of interference pigments on the efficiency of photocatalytic oxidation of organic pollutants is considered.*

**Keywords:** interference pigments, photocatalytic properties, Sol-gel process, UV irradiation.

В работе проведены исследования в области применения неорганических наноразмерных интерференционных пигментов для художественно-колористического оформления и сообщения фотокаталитических свойств текстильным волокнистым материалам. Интерференционные пигменты формируют структурную окраску по оптическому механизму (окраска без красителя) и являются важными составляющими в производстве отделочных материалов, печатных и художественных красок, используемых в дизайне различных видов продукции, а также находят применение по разным направлениям целевого применения (оформление фасадов зданий и интерьеров, автомобильная и косметическая отрасли и др.).

Интерференционные пигменты относятся к пигментам специального назначения, но их можно рассматривать и как неорганические частицы, которые могут быть использованы в том случае, когда необходимо получить эффекты перламутрового глянца. Такие пигменты применяются индивидуально или в смеси с красителями других типов (классов) различного цвета. При этом наблюдается визуальное появление новых радужных оттенков, вследствие явлений интерференции, дифракции, пропускания, преломления и рассеяния световых лучей многослойной структурой интерференционных пигментов. Подобные пигменты являются диэлектриками, обладают высокой термостойкостью, нетоксичны, не содержат тяжелых металлов и пожаробезопасны, что позволяет использовать их достаточно широко, в том числе, при производстве упаковок (включая пищевые) и детских игрушек в соответствии с европейским стандартом EN/71.

Интерференционные пигменты имеют различный, но строго определенный размер частиц, характерный для каждой цветовой серии. Основой (матрицей) таких пигментов является природный стекловидный материал – слюда ( $\text{SiO}_2$ ), на которую наносятся: слой  $\text{TiO}_2$  («серебряная» серия), слои  $\text{TiO}_2$  и  $\text{FeO}_2$  («золотая» серия) или индивидуальный слой  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  («бронзовая» серия) [1]. При этом интерференционный эффект зависит от толщины слоя диоксида титана (рис. 1).

Путем варьирования толщины слоя оксида металла и размера интерференционного пигмента возможно изменять его кроющую способность, а также многообразие оттенков и степень блеска формируемой структурной окраски, в том числе, на поверхности текстильного материала.

Интерференционные пигменты получают путем осаждения на частичках основы покрытий



**Рис. 1. Изменение эффекта интерференции в зависимости от толщины слоя диоксида титана в структуре интерференционного пигмента**

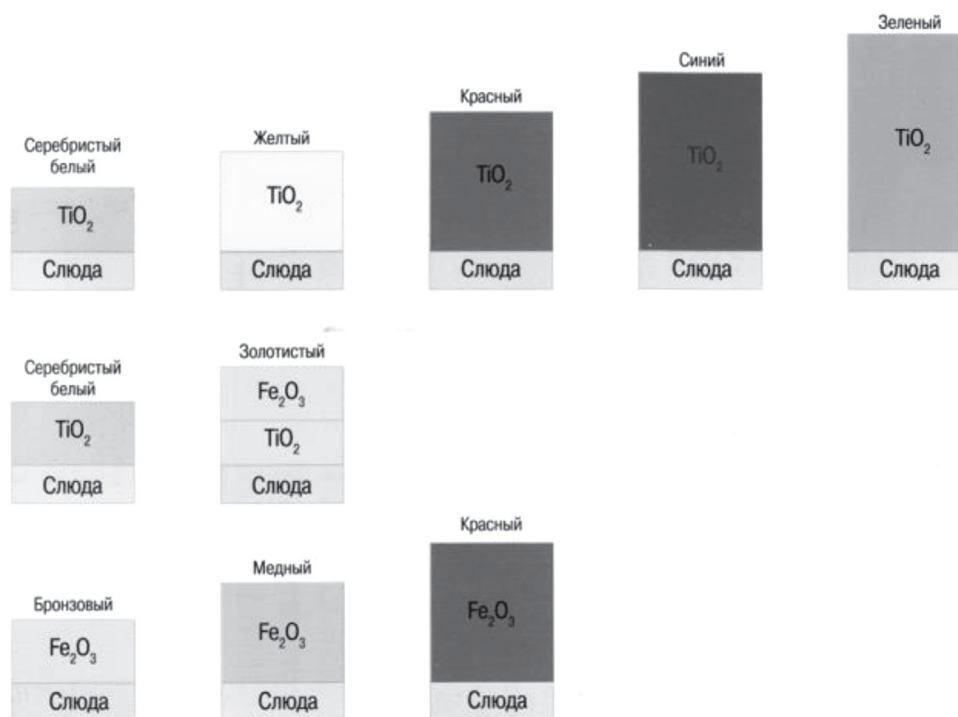


Рис. 2. Схема строения неорганических наноразмерных интерференционных пигментов, формирующих структурную окраску

из оксидов нетоксичных металлов (TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> и др.), образующих моноили мультислои с определенными оптическими характеристиками. В общем виде строение интерференционных пигментов показано на рис. 2.

На свойства интерференционных пигментов существенное влияние оказывает размер их частиц, о чем можно судить по данным табл. 1, представленным на примере железоксидных пигментов данного типа.

С увеличением среднего размера частиц матрицы (пластинок слюды), на которые наносятся слои оксидов металлов, повышается показатель укрывистости пигмента, но снижается степень блеска образованной окраски. Изменяя состав и количество осажденных слоев, можно получить интерференционные пигменты с различными цветовыми оттенками и особыми эффектами визуального восприятия (блеск, мерцание, перламутровый вид, полихроматичность, опалесцирующий эффект и др.) [2].

Для художественно-колористического оформления текстиля интерференционные пигменты наиболее часто используются в процессах текстильной печати. При этом образование структурных окрасок по белому фону текстильного материала производится по технологии прямой пигментной печати (нанесение рисунка – сушка-термообработка), по окрашенному фону – способом пиг-

ментно-вытравной печати и, в ряде случаев, может быть реализована технология термопереводной (сублимационной) печати. Во всех случаях полученные структурные окраски характеризуются высокими колористическими и прочностными показателями, не уступающими применению традиционных красителей с хромофорными системами разного химического строения, окрашивающих волокнистый материал по адсорбционному или адгезионному механизму (табл. 2)

Структурные окраски по колористическим и прочностным показателям сопоставимы с окрасками, полученными при применении «химических» красителей, а по устойчивости к действию света и светопогоды – их превосходят. Это подтверждает целесообразность применения интерференционных пигментов для художественно-колористического оформления текстильных материалов и изделий.

Получение интерференционных пигментов является сложным процессом, включающим стадии поочередного нанесения на чешуйки слюды покрытий из оксидов металлов с высоким и низким показателями коэффициента преломления посредством реализации мокрого метода, предусматривающего гидролиз соответствующих растворимых в воде солей металлов с последующим отделением, сушкой и прокаливанием полученного интерференционного пигмента. Частицы такого пигмента прозрачны и характеризуются повышенной

Зависимость свойств железоксидных интерференционных пигментов от размера их частиц

Свойства пигмента	Средний размер частиц пигмента, $10^{-6}$ м		
	0,001–0,01	0,1–1,0	10–100
Внешний вид	Прозрачный	Укрывистый	Fe-слодка
Оттенок цвета	Желто-красный	Желто-красно-фиолетовый	Серо-коричневый с металлическим блеском
Укрывистость	Лессирующий эффект	Высокая укрывистость	Низкая укрывистость
Направление изменения свойств			
Стабильность (устойчивость к седиментации)		→ снижается →	
Удельная поверхность		← увеличивается ←	
Склонность к флокуляции		→ увеличивается →	
Диспергируемость		→ увеличивается →	
Маслоемкость		→ снижается →	

Сравнительные показатели интенсивности и устойчивости структурных и адгезионно-адсорбционных окрасок, полученных по технологиям текстильной печати

Способ печати	Тип окраски	Интенсивность окраски, ГKM	Устойчивость окраски, балл			
			МО	СТ	С	СП
Пигментный	Адгезионная	8,6	4/4/5	3	5	4
	Структурная	9,4	4/5/5	4	6	5
Пигментно-вытравной	Адгезионная	7,8	3/4/4	3	4	4
	Структурная	7,7	4/5/5	4	6	5–6
Термопереводной	Адсорбционная	9,1	4/5/5	4	5	4–5
	Структурная	10,4	5/5/5	4–5	6	6

Устойчивость окрасок: МО – к мокрым обработкам; СТ – к сухому трению (шкала серых эталонов); С – к свету; СП – к светопогоде (шкала синих эталонов)

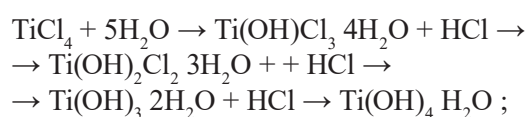
степенью полидисперсности: длина –  $2 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-3}$  м; ширина –  $2 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-3}$  м; толщина – 20–200 нм.

В настоящей работе наноразмерные интерференционные пигменты получали путем последовательного нанесения на основу оксидов различных металлов золь-гель методом в реакциях гидролиза соответствующих растворимых солей металлов с последующей сушкой и прокаливанием (800–850 °С в течение 30–40 мин) полученного пигмента. При этом на основу из диоксида кремния толщиной 500 нм, полученную осаждением слоя силиката натрия из соляной кислоты, послойно, с заданной скоростью (0,5–3 мл/мин) наносили оксиды металлов с образованием прозрачного пигмента, обладающего интерференцией желтого,

красного, синего и зеленого ( $\text{SnO}_2 + \text{TiO}_2$ ), золотистого ( $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и бронзового ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) оттенков.

Протекающие при этом химические процессы могут быть представлены в следующем виде (на примере диоксида титана):

#### 1. Гидролиз тетрахлорида титана:



#### 2. Термообработка (прокаливание):



При этом образованный слой  $\text{TiO}_2$  не только принимает участие в формировании структурной (интерференционной) окраски, но способен к проявлению фотокаталитических свойств.

В последние годы фотокаталитические процессы находят все большее применение. Гетерогенный фотокатализ хорошо зарекомендовал себя в качестве недорогой и стабильной технологии очистки воды и воздуха от опасных загрязняющих соединений, включая органические вещества и тяжелые металлы [3]. В отличие от других процессов (обратный осмос, ультра- и наночистота) фотокатализ является потенциально самостоятельной технологией очистки различных объектов, в том числе и текстильных материалов. Использование солнечного света или ультрафиолетового излучения делает технологию фотокаталитической очистки экологически перспективной и высокоэффективной, так как она не требует использования сложного специального оборудования и может быть реализована в условиях отсутствия подвода электроэнергии.

Процессы, протекающие на поверхности наночастицы  $\text{TiO}_2$  в результате окисления органических загрязнений (самоочистка поверхности текстильного материала) можно представить в следующем виде (рис. 3).

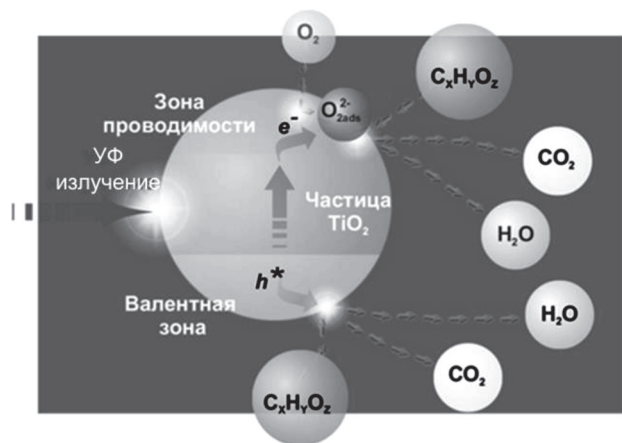
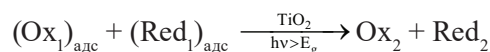


Рис. 3. Схема фотокаталитической очистки поверхности объекта от органических загрязнений

Принцип реализации фотокаталитических свойств интерференционных пигментов на основе диоксида титана заключается в том, что в объеме полупроводниковой частицы под действием электромагнитного излучения генерируется система «электрон-дырочные пары», которая при выходе на поверхность частицы  $\text{TiO}_2$  вступает в окислительно-восстановительные реакции с адсорби-

рованными молекулами органических соединений по схеме:



При этом часть электронов и «дырок» может подвергаться рекомбинации как в объеме, так и на поверхности частицы диоксида титана и для эффективного протекания фотокаталитического процесса необходимо, чтобы окислительно-восстановительные реакции с участием пары «электрон-дырка» были более интенсивными, чем процессы рекомбинации.

Известно, что для большинства реакций диоксид титана в фазовой модификации анатаза более активен по сравнению с другими полиморфными модификациями. Повышенная фотореакционная способность анатаза обусловлена более высоким расположением уровня Ферми, что снижает поглощение кислорода и увеличивает число гидроксильных групп (степень гидроксирования) на поверхности частиц диоксида титана. Основные процессы, протекающие на фотокатализаторе при поглощении квантов света иллюстрируются рис. 4.

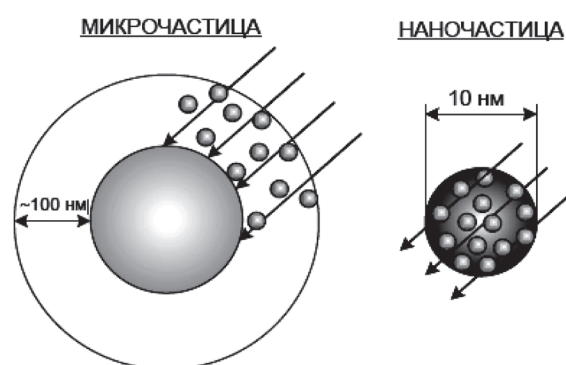


Рис. 4. Схема поглощения квантов света

Имеются различные сведения о степени активности различных модификаций диоксида титана. В частности, в работе [4] говорится об идентичной активности форм анатаза и рутила, а в статье [5] – о более высокой активности рутила. В работе [6] показано, что смесь анатаза (70–75 %) и рутила (25–30 %) является более эффективным фотокатализатором по сравнению с индивидуальной формой анатаза. Расхождение указанных результатов обусловлено различными факторами, среди которых наиболее значимы такие, как: удельная площадь поверхности, размер пор и кристаллитов, форма выражения активности и способ получения фотокатализатора.



Установлено, что использование наноразмерных частиц диоксида титана приводит к значительному увеличению его фотокаталитической активности по сравнению с микрочастицами, вследствие повышения вероятности выхода зарядов на поверхность катализатора (глубина проникновения УФ-излучения в частицы  $\text{TiO}_2$  приблизительно 100 нм и активной является только внешняя поверхность) [7].

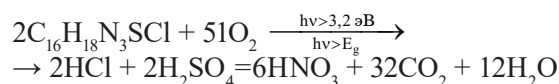
Анализ схемы поглощения нано- и микрочастицами  $\text{TiO}_2$  показывает, что с уменьшением размера частиц фотокатализатора до наноразмерных значений способствует поглощению света всем объемом частицы. Отсюда следует вывод о целесообразности использования частиц диоксида титана в процессах гетерогенного фотокатализа, размер которых лежит в нанодиапазоне.

Допирование структуры диоксида титана атомами других элементов (Fe, Al, Sn) является перспективным направлением его модификации с расширением спектра поглощения электромагнитных излучений и повышением фотокаталитической активности.

В настоящей работе фотокаталитическая активность синтезированных интерференционных пигментов на основе диоксида кремния и оксидов металлов [ $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ] оценивалась по степени разложения органического красителя (метиленовый голубой-МГ как модель органических загрязнений) и неорганического пигментно-масляного загрязнителя (ПМЗ) в соответствии с ГОСТ 22567.15-95.

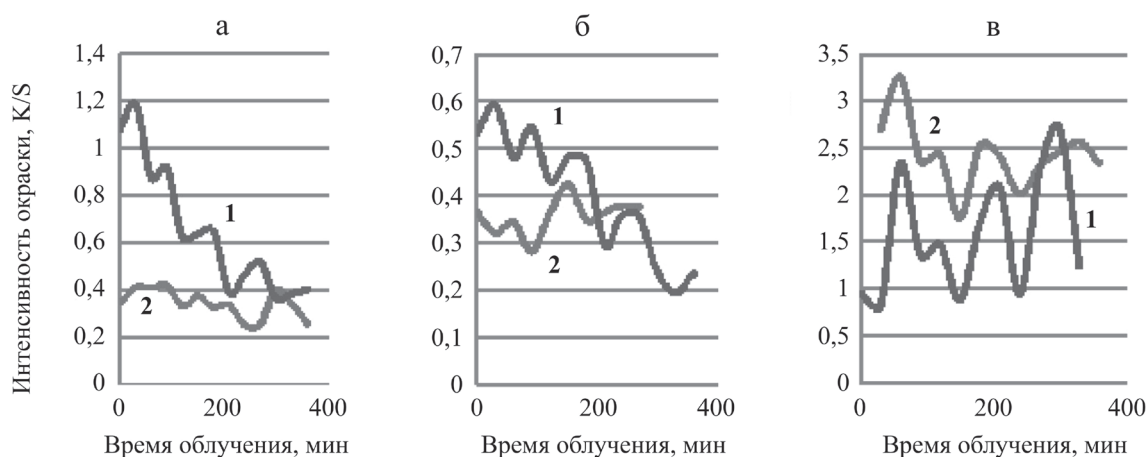
Состав красителя тиазиновой группы метиленового голубого отвечает эмпирической формуле  $\{(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_3\text{NSC}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2\}^+ \text{Cl}^-$ . Процесс фотохи-

мической деструкции данного красителя при глубоком окислении в присутствии кислорода происходит по схеме:



При проведении эксперимента интерференционный пигмент наносился на хлопчатобумажную ткань в составе печатной композиции, содержащей загуститель и акриловое связующее с последующим высушиванием и термообработкой образца. Полученный образец помещали в водный раствор метиленового голубого (20 г/л) и приготовленный раствор ПМЗ с выдержкой в темноте до достижения сорбционного равновесия. Далее образец высушивали и облучали УФ-светом (ртутная лампа низкого давления УФО-2, мощность 125 Вт) в течение 400 мин с фиксацией изменения интенсивности окраски через каждые 30 мин. Полученные экспериментальные зависимости показаны на рис. 5.

Установлено, что максимальной фотокаталитической активностью по отношению к метиленовому голубому обладает серебристый интерференционный пигмент на основе  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , в меньшей степени эта способность выражена для комбинированного пигмента на основе  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Пигмент бронзовой серии на основе  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  не разлагает модельный органический загрязнитель. Возможное объяснение наблюдаемых эффектов состоит в следующем: пигмент с максимальной фотокаталитической активностью по отношению к метиленовому голубому ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ) адсорбирует органические молекулы на тонком слое аморфного диоксида кремния, что способствует иммобилизации



**Рис. 5. Изменение интенсивности окраски образцов под действием УФ-излучения**  
 а – пигмент на основе  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , б – пигмент на основе  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , в – пигмент на основе  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  
 1 – МГ; 2 – ПМЗ

молекул разлагаемого вещества вблизи фотокаталитических активных центров диоксида титана. Таким образом, молекулы метиленового голубого закрепляются на гидроксогруппах в непосредственной близости от активной фазы анатаза. При переходе к образцам с высоким содержанием диоксида кремния (более толстые слои матрицы) молекулы метиленового голубого адсорбируются силанольными группами высококонденсированных частиц  $\text{SiO}_2$ , отделенных от кристаллов диоксида титана, что снижает контактирование органических молекул красителя и радикалов, образующихся в ходе фотоокислительной деструкции.

Таким образом, наличие тонкого слоя диоксида кремния с высоким содержанием гидроксильных групп на поверхности, а также крупных кристаллитов фазы анатаза диоксида титана, способных адсорбировать органические молекулы, способствует максимальному проявлению фотокаталитического эффекта со стороны нанесенных на поверхность текстильного материала интерференционных пигментов. Установлено, что загрязнения неорганической природы (ПМЗ) не подвергаются фотокаталитическому разрушению в условиях проведенного эксперимента.

### Выводы

1. Дана характеристика неорганических наноразмерных интерференционных пигментов, способных к формированию структурной окраски по оптическому механизму на поверхности полимерных, в том числе, текстильных материалов. Раскрыта взаимосвязь между размерами частиц указанных пигментов и их основными свойствами. Представлена сравнительная оценка колористических и прочностных показателей окрасок, полученных с применением интерференционных пигментов и традиционных «химических» красителей по различным способам текстильной печати.

2. С использованием золь-гель метода осуществлен синтез наноразмерных интерференционных пигментов различного состава и дана экспериментальная оценка их фотокаталитической активности, направленной на создание защитного эффекта и разрушение загрязнений органической и неорганической природы на поверхности текстильных волокнистых материалов. Осуществлен выбор наиболее эффективных наноразмерных интерференционных пигментов на основе объяснения механизма их фотокаталитического действия.

### Литература

1. Кричевский Г.Е. Нано-, био-, химические технологии в производстве нового поколения волокон, текстиля и одежды. М.: Известия. 2011. 528 с.
2. Кричевский Г.Е. Химия и жизнь. 2010. №11. С. 13–15.
3. Akira F., Rao T., Tryk D. Journal of Photochemistry and Photobiology-A: Chemistry. 2000. V. 1. P. 1–21.
4. Deng X., Yue Y., Gao Z. Applied Catalysis B: Environmental. 2002. V. 39. №2. P. 135–147.
5. Watson S.S., Beydoun D., Scott J.A., Amal R. Chemical Engineering Journal. 2003. V. 95. № 1–3. P. 213–220.
6. Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K., Matsumura M. Journal of Catalysts. 2001. V. 203. № 1. P. 82–86.
7. Mills A., Hunte S.L. Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry. 1997. V. 108. №1. P. 1–35.
8. Mather R., Denton E., Marshall N., Roger T. Journal of the Royal Society Interface. 2009. V. 6. P. 149–163.
9. Mattila H. Intelligent textile and clothing. Woodhead Publ. Lim Abington. 2006. 528 p.
10. Киселев А.М. Экотехнологии отделки текстильных материалов (под ред. проф. А.М. Киселева). СПб.: Геликон-Плюс. 2016. 327 с.
11. Turner G.R. Text.Chem.Color. 1985. V. 17. №10. P. 205–207.
12. Изгородин А.К. Материалы VII межд. научно-практ. семинара. Иваново. 2004. С. 6–15.
13. Мельников Б.Н., Захарова Т.Д., Кириллова М.Н. Физико-химические основы отделочного производства. М.: Легкая и пищевая промышленность. 1982. 346 с.
14. Дащенко Н.В., Киселев А.М. Изв. Вузов. Технология текстильной промышленности. 2007. №2. С. 51–57.
15. Каталог компании «Эзапринт». <http://www.esaprint.ru/catalog/sublcoat>.
16. Галактионова А.Ю., Дащенко Н.В., Киселев А.М. Вестник молодых ученых СПГУТД. 2016. №1. С. 61–67.
17. Киселев А.М., Дащенко Н.В. Материалы межд. научно-практ. конф. «Текстильная химия-2011». Иваново. 2011. С. 34–36.
18. Жидкова В.В. Вестник молодых ученых СПГУТД. 2014. №1. С. 16–23.
19. Дащенко Н.В., Жидкова В.В., Киселев А.М., Демидов А.В. Изв. вузов. Технология легкой промышленности. 2013. Т. 22. №4. С. 61–65.
20. Жидкова В.В., Дащенко Н.В. Изв. вузов. Технология легкой промышленности. 2012. №3. С. 95–98.
21. Жидкова В.В., Дащенко Н.В., Киселев А.М. Состав для печати текстильных материалов. Патент РФ №2508425. опубл. 27.02.14. бюлл. №6.
22. Жук Л.А., Жидкова В.В., Дащенко Н.В., Киселев А.М. Российский Химический Журнал. Журнал Российского Химического Общества им. Д.И. Менделеева. 2015. №3. С. 131–136.