

## АСПЕКТЫ РАЗВИТИЯ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ВОЗДЕЙСТВИЯ НЕОДНОРОДНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СРЕД НА НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ИНТЕГРИРУЕМЫЕ В ЗАЩИТНЫЕ ТЕКСТИЛЬНЫЕ КОНСТРУКЦИИ

Меркулова А.В.<sup>1</sup>, Бадмаев Ч.М.<sup>2</sup>, Конюхов Ю.В.<sup>3</sup>, Костицина Е.В.<sup>3</sup>, Михайлов И.Ю.<sup>3</sup>, Юдин А.Г.<sup>3</sup>, Миляева С.И.<sup>3</sup>, Лысов Д.В.<sup>3</sup>, Чупрунов К.О.<sup>3</sup>, Любимова А.С.<sup>4</sup>, Слободчикова И.В.<sup>2</sup>, Файзиев Р.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный университет экономики и сервиса», г.Шахты, Россия (346500, г. Шахты, ул. Шевченко, 147, e-mail: [mail@sssu.ru](mailto:mail@sssu.ru))

<sup>2</sup>ФГБОУ ВПО «Калмыцкий государственный университет», г.Элиста, Россия (358000, г.Элиста, ул.Пушкина, 11, e-mail: [uni@kalmsu.ru](mailto:uni@kalmsu.ru))

<sup>3</sup>ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г.Москва, Россия (119049, г.Москва, Ленинский проспект, д. 4, e-mail: [rectorat@misis.ru](mailto:rectorat@misis.ru))

<sup>4</sup>ФГБОУ ВПО «Российский государственный университет туризма и сервиса», п. Черкизово, Россия (141220, М.О., Пушкинский район, п. Черкизово, ул. Главная 99, e-mail: [prorektor-umr@mail.ru](mailto:prorektor-umr@mail.ru))

Получение материалов с новыми свойствами – актуальная проблема современных научных исследований. Применение наноматериалов и нанотехнологий позволяют улучшать механические, физические, технологические и эксплуатационные свойства наноструктурных материалов. В данной статье представлены результаты выполненных экспериментов по модификации наноструктурных материалов нанодисперсными порошками, описана разработанная методика проведения исследований, проведены оценки влияния поверхностного модифицирования на спектральные характеристики нанопорошка оксида цинка, на его морфологические характеристики, сформулированы выводы о перспективах применения наноструктурных материалов в защитных текстильных конструкциях. Полученные модифицированием наноструктурные материалы могут использоваться в техническом текстиле, в частности в полимерных материалах, для защиты от ультрафиолетового излучения.

Ключевые слова: моделирование, наночастицы оксида цинка, полимеры, модифицирование, технический текстиль.

## ASPECTS OF DEVELOPMENT OF COMPUTER MODELING OF PROCESSES OF INFLUENCE OF NON-UNIFORM PHYSICAL AND CHEMICAL ENVIRONMENTS ON THE NANOSTRUCTURAL MATERIALS INTEGRATED INTO PROTECTIVE TEXTILE DESIGNS

Merkulova A.V.<sup>1</sup>, Badmaev C.M.<sup>2</sup>, Konyukhov Y.V.<sup>3</sup>, Kostitsyna E.V.<sup>3</sup>, Mikhaylov I.Yu.<sup>3</sup>, Yudin A.G.<sup>3</sup>, Milyaeva S.I.<sup>3</sup>, Lysov D.V.<sup>3</sup>, Chuprunov K.O.<sup>3</sup>, Lybimova A.S.<sup>4</sup>, Slobodchikova I.V.<sup>2</sup>, Fayziev R.M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>South - Russian State University of Economics and Service, Ministry of Education, Russian Federation 346500 Rostov region, Shakhty, Shevchenko street, 147, Russia), e-mail: [mail@sssu.ru](mailto:mail@sssu.ru))

<sup>2</sup>Kalmyk State University, Russia, the Republic of Kalmykia, Elista, Pushkin Street, 11, e-mail: [uni@kalmsu.ru](mailto:uni@kalmsu.ru))

<sup>3</sup>National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS), 119049, Moscow, Leninskiy pr. 4, e-mail: [rectorat@misis.ru](mailto:rectorat@misis.ru))

<sup>4</sup>Russian state university of tourism and service (141220, Pushkin district, item Cherkizovo, Glavnaya St. 99, e-mail: [prorektor-umr@mail.ru](mailto:prorektor-umr@mail.ru))

Receiving materials with new properties – an actual problem of modern scientific researches. Application of nanomaterials and nanotechnologies allow to improve mechanical, physical, technological and operational properties of nanostructural materials. Results of the executed experiments on modification of nanostructural materials by nanodisperse powders are presented in this article, the developed technique of carrying out researches is described, estimates of influence of superficial modifying on spectral characteristics of nanopowder of oxide of zinc, on its morphological characteristics are carried out, conclusions about prospects of application of nanostructural materials in protective textile designs are formulated. The nanostructural materials received by modifying can be used in technical textiles, in particular in polymeric materials, for protection against ultra-violet radiation.

Keywords: modeling, nanoparticles of oxide of zinc, polymers, modifying, technical textiles.

## **Введение.**

Сегодня в текстильной промышленности широко используются полимерные наноструктурные материалы, обладающие новыми уникальными свойствами, например, огнестойкостью, водонепроницаемостью, способностью к самоочищению. Особая категория полимерных наноструктурных материалов имеет характеристики, позволяющие обеспечивать повышенный уровень защиты от воздействия электромагнитных, в том числе и электростатических, полей, ультрафиолетового излучения, негативных климатических факторов [5]. Современные материалы обладают также высокими технологическими и эксплуатационными показателями. Для получения наноструктурных материалов с новыми свойствами, отвечающими современным требованиям, используются различные наноматериалы и нанотехнологии.

Область применения наноструктурных материалов простирается от бытовых и промышленных текстильных изделий (одежда, автомобильные интерьеры, напольные покрытия и др.) до здравоохранения (медицинская одежда, перевязочные материалы и др.).

Однако при эксплуатации текстильных изделий, особенно во вредных промышленных или в естественных атмосферных условиях, происходит разрушение внешней и внутренней структуры волокон образующих основу материалов. Это приводит к потере эластичности, повышению жесткости и хрупкости, снижению механической прочности, ухудшению диэлектрических показателей, изменению цвета, гладкая поверхность становится шероховатой и т.д. Глубокая деструкция полимера на наноуровне его структуры происходит под влиянием ультрафиолетового излучения.

Фотохимическая деструкция наноструктурных материалов представляет собой воздействие электромагнитного излучения на уровне наноструктуры материала и приводит к разрыву связей в основной цепи макромолекул [7], что является причиной так называемого старения полимера. Именно изменение молекулярной структуры приводит к изменениям в свойствах полимерного материала, и, следовательно, к потере эксплуатационных качеств.

Для защиты полимеров от фотохимической деструкции применяют светостабилизаторы, действие которых основано на поглощении солнечного света (УФ-абсорберы) [1]. Активными светостабилизаторами для полимерных материалов являются неорганические пигменты ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ). Но при их применении возникает проблема в равномерности распределения абсорберов в полимерной матрице. Для того чтобы неорганические пигменты достаточно равномерно распределялись в полимерной матрице, на них необходимо наносить специальные покрытия, т.е. модифицировать. Однако, при этом большинство светостабилизаторов, использующих в качестве базового соединения нанопорошок, непрозрачны и придают поверхности белую окраску. Для создания почти

прозрачных материалов используют нанопорошок ZnO, однако частицы способны реагировать между собой и утрачивать фотозащитную активность, поэтому необходимо специальное покрытие наночастиц.

**Цель** данной исследовательской работы – разработка способа создания наноразмерных частиц, создание методики нанесения на их поверхность функционального покрытия, развитие компьютерного моделирования процессов воздействия неоднородных физико-химических сред на наноструктурные материалы, интегрируемых в защитные текстильные конструкции путем модификации поверхности нанопорошков и изменения их химической и фотохимической активности.

#### **Методы исследования.**

Для защиты от ультрафиолетового излучения сегодня широко применяются два неорганических фильтра: диоксид титана и оксид цинка. Нанопорошок оксида цинка ZnO является одним из современных материалов, защищающим от УФ-излучения. Нанопорошок оксида цинка в широком диапазоне размеров частиц работает как непрозрачная заслонка для УФ-лучей. К тому же, чем мельче частицы нанопорошка, тем прозрачнее ZnO для света с длиной волны выше 400 нм, что соответствует диапазону видимого излучения. Таким образом, использование нанопорошка ZnO в качестве наполнителя для полимерной матрицы позволит создавать эти материалы почти прозрачными в отличие от диоксида титана, также широко применяемого во многих солнцезащитных косметических средствах. Нанопорошок диоксида титана при размерах наночастиц свыше 200 нм непрозрачен и придает поверхности белую окраску. Однако, при размере частиц менее 100 нм эффективность диоксида титана смещается в область УФА-диапазона, и эффект белого цвета на поверхности уменьшается, но при этом происходят реакции фотокатализации и, за счет большой избыточной поверхностной энергии, агрегация наночастиц, снижающие эффективность защиты от УФ-излучения или полную её полную потерю.

Для того, чтобы наночастицы не агрегировали и равномерно распределялись в объеме матрицы, их модифицируют различными органическими соединениями, создавая специальное покрытие. Модифицирование поверхности представляет собой процесс осаждения на частицах адсорбционных слоев или тонкослойных фаз различных веществ с целью улучшения характеристик наноструктурного материала. Поверхностное модифицирование позволяет существенно понизить химическую и фотохимическую активность защитного наноструктурного материала.

Обработка частиц осуществляется растворами силанов, которые, химически взаимодействуя с поверхностью неорганических наполнителей, обеспечивают весьма высокую адгезию полимерного связующего с наполнителем. Для модифицирования

поверхности частиц применяются растворы различных кремнийорганических мономеров и полимеров, например, триметилхлорсилан, метилтриэтоксисилан, аминоалкилтриэтоксисилан, винилтриэтоксисилан и др. [9]

По технологической схеме с помощью компьютерной программы, позволяющей задавать скорость электрической мешалки реактора, скорость насосов для подачи растворов и рН, а также отслеживались показания приборов во время работы, методом химического осаждения гидроксида был получен высокодисперсный нанопорошок оксида цинка со средним размером частиц 50 нм. Исследования формы и размеров частиц полученного нанопорошка оксида цинка проводились с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 EX фирмы Jeol (разрешение 0,19 нм (по точкам) при 200 кВ (с LaB<sub>6</sub> катодом), разрешение по линиям 0,14 нм, ускоряющее напряжение от 80 до 200 кВ, диапазон увеличений от x50 до x1500000). Полученный нанопорошок оксида цинка использовался в качестве исходного материала, который добавлялся в полимерный наноструктурный текстильный материал. Модифицирование нанопорошка проводилось в водном растворе силанового аппрета, при специально разработанных условиях, обеспечивающих формирование на поверхности частиц мономолекулярного силанового слоя с коэффициентом заполнения 0.5-0.7.

Далее, согласно предложенной технологии обработки, модифицированный силаном нанопорошок промывался и сушился. В результате удалось добиться отсутствия фазовых превращений модификатора и процесса агломерации частиц. В качестве образцов сравнения был использован немодифицированный нанопорошок оксида цинка.

Для определения возникновения связи силановых аппретов с поверхностью модифицируемых частиц оксида цинка проводился качественный анализ поверхностно-модифицированных оксидных порошков при помощи ИК-спектromетрии. Спектromетрические исследования проводились на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 380 в спектральном диапазоне 4000 – 450 см<sup>-1</sup> с использованием метода нарушенного полного внутреннего отражения, позволяющем проводить анализ поверхностных связей с наименьшей погрешностью, связанной с возникновением фоновых шумов. Сравнение и анализ ИК-спектров нанопорошка оксида цинка до и после модифицирования показал, что разработанная методика приводит к получению прочных связей между поверхностью частицы и молекулами модификатора.

Степень покрытия керамических наночастиц молекулами силана оценивалась при помощи спектрометра iCAP 6300 Radial View (Thermo Fisher Scientific), позволяющего одновременно получать и детектировать все спектральные линии определяемых элементов. Оценка содержания кремния после модифицирования, проведенная высокочувствительным,

многоэлементным, экспрессным методом анализа АЭС-ИСП, показала величину 1.9 % масс. С учетом значения удельной поверхности и площади прикрепления молекулы силана рассчитанное значение коэффициента заполнения поверхности модификатором составило 0.61, т.е. близко к заданному диапазону.

Все оптические свойства (поглощение ультрафиолета и пропускание света в видимой области спектра) оценивались с помощью спектрофотометрических исследований на спектрофотометре марки «Helios Alpha» фирмы Thermo Spectronic [2]. Метод сканирования диапазона позволил измерить поглощение (оптическую плотность), пропускание в процентах и интенсивность в диапазоне от 190 нм до 1100 нм.

### **Результаты исследования.**

Спектрофотометрические исследования коллоидных растворов модифицированного нанопорошка оксида цинка в различных концентрациях позволили установить оптимальное значение, при котором полностью блокируется ультрафиолет и сохраняется прозрачность в видимой области спектра, которое равно 0.19 мг/мл. Математическая модель [4,6] процесса модифицирования поверхности оксидных частиц показала снижение степени агрегирования. Эксперимент подтвердил улучшение оптических свойств наноструктурного материала. Модифицированный образец практически не пропускает УФ-излучение, одновременно наблюдается более резкое возрастание пропускания в видимой области спектра (доля пропускания видимого света составляет 85 %), что ведет к повышению прозрачности.

Модифицирование поверхности оксидных частиц силанами также снижает степень агрегирования, а, следовательно, ведет к достижению лучших оптических свойств. модифицированный образец практически не пропускает УФ-излучение, но при этом наблюдается более резкое возрастание пропускания в видимой области спектра. Максимальная доля пропускания видимого света составляет 85 %. Такая высокая степень пропускания в видимой области спектра ведет к снижению окрашивания суспензии в белый цвет и повышению прозрачности (рис. 8). В целом модифицированный образец обладает лучшими оптическими свойствами по сравнению с немодифицированным. Следовательно, можно утверждать, что модифицирование поверхности наночастиц силаном ведет к равномерному распределению частиц в объеме и к увеличению пропускания видимой области спектра при сохранении способности к хорошему поглощению УФ-излучения.

Областью применения модифицированного наноструктурного материала является изготовление полиэфирных волокон (полиэстер) и нитей. Для того чтобы полимер не разрушался под действием ультрафиолетового излучения в него необходимо в качестве УФ-фильтров добавлять модифицированные наночастицы оксида цинка.

Полученные полимерные наноструктурные материалы исследовались с помощью ИК-Фурье спектрометра для определения связей между полимером и силанированными частицами оксида цинка. Результаты спектрометрии представлены на рисунке.

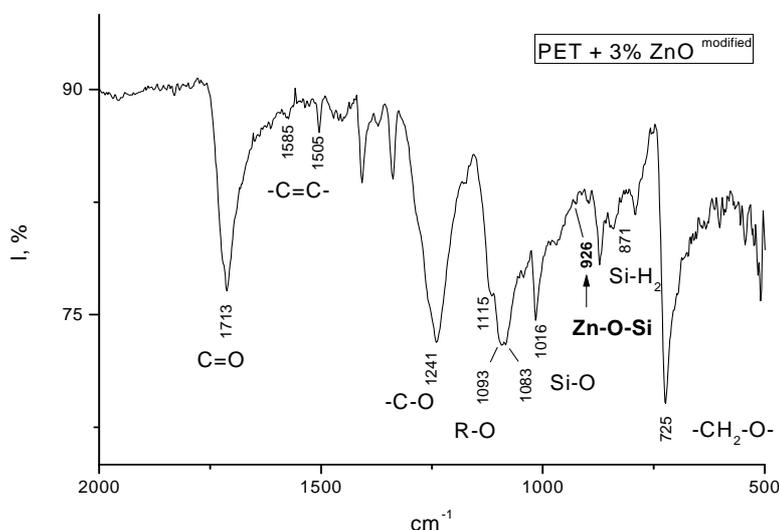


Рисунок – ИК-спектры наноструктурного материала с добавлением модифицированных наночастиц оксида цинка, 3% масс.

Результаты исследований показали, что силанированные наночастицы оксида цинка, добавленные в полиэтилентерефталат, активно поглощают ультрафиолетовое излучение и прозрачны в видимой области спектра. Таким образом, такой тип наполнителя может быть использован для улучшения оптических и механических свойств полимерных материалов [3,8].

**Заключение.** В процессе исследования были изучены условия получения сорбента методом обратного совместного осаждения; получены модифицированные нанопорошки оксида цинка, способные полностью абсорбировать ультрафиолетовое излучение, сохраняя при этом прозрачность в видимом и инфракрасном диапазонах излучения, что позволяет замедлить процесс старения полимерного материала; предложены компьютерные модели физических процессов модифицирования поверхности оксидных частиц, методики проведения экспериментов, определены оптимальные режимы получения и модифицирования кремнийорганическими соединениями наночастиц оксида цинка и полтитанаты калия; установлена возможность дополнительно увеличить прочностные свойства полимерных материалов на основе полтитаната калия.

Наполнитель в виде нанопорошка оксида цинка улучшает оптические и механические свойства полимерных наноструктурных материалов, что открывает широкие перспективы их

использования в техническом текстиле, в частности включать как элементы в защитные текстильные конструкции.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки России в рамках ФЦП по гранту № 14.В37.21.2057.*

### Список литературы

1. Лисичкин Г.В. Химическое модифицирование поверхности оксидов железа, меди, олова, магния и цинка кремний- и фосфорорганическими соединениями / Г.В. Лисичкин, С.Г. Белявский, А.М. Икаев, Л.Б. Дзараева. / Химические нанотехнологии и функциональные наноматериалы. Тезисы докладов российской научной конференции. СПб. – 2003. – С.22-23.
2. Меркулова А.В. Методика оценки оптических свойств материалов / А.В. Меркулова, С.В. Токарева, И.В. Черунова, С.А. Гридин, Д.В. Тимофеев //Международный журнал экспериментального образования. – 2011. – №8. – С.168-169.
3. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – с.421.
4. Черунова И.В. Математическое моделирование в рамках гибкого проектирования теплозащитной одежды // Швейная промышленность. – 2006. – № 5. – С.37-38.
5. Черунова И.В. Специальная антиэлектростатическая теплозащитная одежда - современные проблемы и особенности проектирования / И.В. Черунова, А.В. Меркулова. // Швейная промышленность. – 2008. – №3. – С.39-40.
6. Cherunova I., Kornev N., Brink I. Mathematical model of the ice protection of a human body at high temperatures of surrounding medium // Forschung im Ingenieurwesen - Springer: Gernany - December 2012, Volume 76, Issue 3-4, pp 97-103.
7. Libang Feng, Hongxia Zhang, Pengzhi Mao, Yanping Wang, Yang Ge. Superhydrophobic alumina surface based on stearic acid modification // Applied Surface Science, Volume 257, Issue 9, 15 February 2011, P. 3959-3963.
8. Lu J. and Lu X. Elastic interlayer toughening of potassium titanate whiskers-nylon66 composites and their fractal research. J. Appl. Polym. Sci. 2001, 82, 368–374.
9. Hiroshi Yoneyama, Yoichi Murao, Hideo Tamura. Effect of attachment of trimethylchlorosilane and polymer adsorption on stability of silicon photoelectrodes in aqueous solutions // Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Volume 108, Issue 1, 10 March 1980, P. 87-96.

**Рецензенты:**

Черунова Ирина Викторовна, доктор технических наук, профессор, декан технологического факультета, Минобрнауки России, ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный университет экономики и сервиса», г. Шахты.

Алиева Наталья Зиновьевна, доктор философских наук, доцент, заведующий кафедрой «Физика», Минобрнауки России, ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный университет экономики и сервиса», г. Шахты.