

На правах рукописи

Яковлева Ольга Ивановна

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕТКАНОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ОТХОДОВ
ПЕРЕРАБОТКИ НАТУРАЛЬНОГО ШЕЛКА, МОДИФИЦИРОВАННОГО
НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ**

Специальность 05.19.02 – Технология и первичная обработка текстильных
материалов и сырья

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург
2022

Работа выполнена на кафедре химических технологий имени проф. А. А. Хархарова федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»

Научный руководитель: **Сашина Елена Сергеевна**
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», заведующий кафедрой химических технологий имени проф. А. А. Хархарова

Официальные оппоненты: **Владимирцева Елена Львовна**
доктор технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», профессор кафедры химической технологии волокнистых материалов

Алексеева Ольга Владимировна
кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, старший научный сотрудник лаборатории химии гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук

Защита диссертации состоится 30 июня 2022 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.236.01 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18, 437 аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» и в библиотеке по адресу: 190068, Санкт-Петербург, Вознесенский пр., д. 46, <http://sutd.ru/>.

Автореферат разослан: « ____ » _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.236.01

кандидат технических наук, доцент _____ Вагнер Виктория Игоревна

Введение

Интенсивное развитие мировой и отечественной текстильной промышленности, повторяющиеся экономические кризисы и требования экологической безопасности выдвигают на первый план задачу использования вторичного волокнистого сырья для создания нового ассортимента текстиля. Эффективное использование природных волокнистых материалов предполагает возврат в производство отходов их текстильной переработки, выпуск дополнительной продукции, и улучшение экологической обстановки в районе расположения предприятий. В развитых странах уделяется большое внимание разработке безотходных технологий текстильной промышленности, предусматривающие применение современных методов утилизации волокнистых отходов, образующихся на разных стадиях технологического процесса.

Диссертационная работа посвящена получению и исследованию свойств нетканого иглопробивного материала с антибактериальными и фунгицидными свойствами из волокнистых отходов шелкопрядения. Выбор шелковой нити в качестве базового компонента материала обусловлен его аллергонеутральностью, биорезистентностью, устойчивостью к действию грибов, микробов и бактерий. В условиях пандемии SARS-CoV-2, начиная с 2019 года, все большее внимание уделяется созданию новых материалов для защиты людей и помещений от бактерий и вирусов. Особенность технологий шелкомотания и шелкоткачества такова, что при этом неизбежно образование большого количества волокнистых отходов, объем которых может достигать 55 % от массы сырья, из них эффективно перерабатываются лишь 22 %, преимущественно в процессах прядения. Непрядомые отходы можно эффективно использовать, создавая новый ассортимент материалов широкого спектра применения и одновременно решая задачу их утилизации. В этой связи поиск направлений, методов и технологий переработки отходов натурального шелка и создания на их основе материалов с новыми свойствами является **актуальной** задачей.

Перспективным направлением переработки волокнистых отходов традиционно являются нетканые технологии. С учетом физико-химических, гигиенических и потребительских свойств натурального шелка, такие материалы могут найти применение в медицине, производстве специальных гигиенических изделий, фильтров для очистки. От медицинских и фильтрующих текстильных материалов ожидаются, в большинстве случаев, антибактериальные свойства. Шелковые волокна мало подвержены действию грибов и достаточно устойчивы к размножению бактерий на их поверхности, дополнительно усилить эти свойства возможно путем специальной антибактериальной обработки наночастицами серебра и меди.

Развитию научных основ безотходной технологии и рационального использования отходов натурального шелка, отделке и облагораживанию текстильных материалов на их основе посвящено значительное число исследований Б. Э. Геллера, Х. А. Алимовой, К. Э. Эргашева, А. С. Рафикова, И. А. Набиевой и других ученых. Модификацией волокнообразующих природных полимеров наночастицами металлов занимались Н. Е. Котельникова, А. П. Морыганов, А. А. Буринская и др. Однако теоретические и практические вопросы, связанные с получением нетканых материалов на основе отходов шелка и возможностью модификации шелка наночастицами металлов, остались не до конца изученными. В научно-технической литературе отсутствует информация о практических параметрах переработки отходов шелка в нетканые материалы, отсутствуют сведения о модификации шелковых материалов наночастицами металлов и свойствах таких материалов.

Цель исследований заключалась в разработке технологии получения нетканого иглопробивного материала из волокнистых отходов шелкопряда, модифицированного наночастицами металлов; а также способа переработки образующихся ультракоротковолокнистых очесов. Для достижения цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

- исследовать электрофизические свойства исходных волокнистых отходов натурального шелка и изыскать способ их антистатической обработки для формирования волокнистых холстов;
- иглопробивным способом получить нетканый материал из отходов натурального шелка и изучить его физико-механические свойства, показатели пористости, фильтрующую способность;
- изучить процесс модификации нетканого материала наночастицами металлов путем химического восстановления соответствующих солей; исследовать антибактериальные, фунгицидные и каталитические свойства модифицированного материала;
- с помощью методов математического моделирования выявить взаимосвязь между основными параметрами процесса восстановления нитрата серебра и содержанием серебра в структуре материала;
- практически апробировать технологическую схему получения нетканого иглопробивного материала, модифицированного наночастицами металлов, получить и исследовать опытные образцы материала;
- изучить способ утилизации ультракоротких волокнистых отходов натурального шелка методом гидролиза и возможность применения получаемых наночастиц фиброина в текстильной отрасли.

Объекты исследования – волокнистые отходы шелкопряда шелковых предприятий Узбекистана, лабораторные и производственные образцы нетканых иглопробивных материалов. Предметы исследования – научные и технологические аспекты получения иглопробивного нетканого материала из отходов натурального шелка, модифицированного наночастицами металлов; получение модифицирующего агента из отходов натурального шелка и использование его для модификации полиакрилонитрильных волокон нитрон.

Исследования проводили с применением **комплекса методов**: измерения электрического сопротивления волокон и пористости материала, испытания физико-механических свойств, элементного анализа, ИК-Фурье спектроскопии, рентгеновской дифракции, электронной микроскопии, порометрии, испытания антибактериальных и фунгицидных свойств.

Научная новизна работы.

Установлена высокая эффективность антистатического действия состава на основе четвертичной аммониевой соли алкилдиоксиэтилена с бензолсульфонат-анионом при обработке отходов шелка на чесальных машинах.

Обоснована целесообразность получения иглопробивного нетканого материала, показано, что шелковые волокна различной длины и диаметра повышают показатели его макро- и мезопористости, улучшая фильтрующие свойства. Получены зависимости воздухопроницаемости нетканого материала от объемной плотности, что позволяет прогнозировать его эксплуатационные свойства.

Показано, что для получения наночастиц металлов на нетканом материале из водных растворов солей максимальной эффективностью обладает восстановитель борогидрид натрия, позволяющий проводить процесс без применения дополнительных стабилизаторов и формирующий однородные наночастицы малого размера.

Методами регрессионного и нейросетевого моделирования выявлена зависимость между основными параметрами получения наночастиц серебра и его количественным содержанием в структуре нетканого материала.

Показано, что модификация волокон нитрон наночастицами фиброина – продуктами его термического гидролиза – позволяет осуществить окрашивание указанных волокон анионными (в частности, кислотными) красителями.

Тема, цель и содержание работы соответствуют паспорту специальности 05.19.02 Технология и первичная обработка текстильных материалов и сырья в части пунктов «Способы осуществления основных технологических процессов получения волокон, пряжи, нитей, тканей, трикотажа, нетканых полотен, отделки текстильных материалов, их оформления», «Способы рационального использования сырьевых, энергетических и других видов ресурсов при изготовления текстильного сырья и материалов», «Физико-химические основы основных технологических операций обработки текстильных материалов в отделочном производстве», «Оптимизация и моделирование технологических процессов изготовления и первичной обработки текстильных материалов и сырья».

Теоретическая и практическая значимость результатов работы.

Доказана высокая эффективность использования полученного из отходов шелка иглопробивного нетканого материала, модифицированного наночастицами металлов, в качестве фильтрующих элементов для очистки воздуха, материалов и изделий медицинского и бытового назначения.

Предложена базовая технологическая схема и оборудование для выпуска модифицированного нетканого иглопробивного материала. Преимущества его использования подтверждены результатами промышленных испытаний.

Результаты работы способствуют решению проблемы рационального и полезного использования отходов шелкопрядильного производства текстильных предприятий.

Техническая новизна работы подтверждена патентом на изобретение.

Степень достоверности результатов обеспечена многократным проведением экспериментов и их воспроизводимостью, применением методов статистической обработки результатов исследований, использованием комплекса независимых физико-химических методов и стандартной измерительной аппаратуры, а также согласованностью полученных результатов и их соответствием с литературными источниками.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработанная базовая технология получения из отходов натурального шелка нетканого иглопробивного материала, модифицированного наночастицами металлов.
2. Данные о влиянии состава композиции для антистатической обработки отходов натурального шелка на электрофизические свойства волокон.
3. Математические зависимости между параметрами процесса модификации нетканого материала наночастицами металла и содержанием металла в его структуре.
4. Экспериментальные зависимости воздухопроницаемости от объемной плотности нетканого материала, позволяющие прогнозировать свойства при изменении условий его получения.
5. Данные о влиянии модификации волокна нитрон продуктами высокотемпературного гидролиза фиброина на крашиваемость волокна кислотными красителями.

Апробация работы. Основные положения диссертационного исследования были доложены и обсуждены на международной научной конференции «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов»

(2008, Санкт-Петербург), V международной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологий, техники и медицины» (2008, Иваново), VI Open Ukrainian Conference Young Scientists on Polymer Science VMS-2008” (2008, Украина, Киев), международном семинаре Тўқимачилик матоларини пардозлаш ва қоғоз саноати ишлаб чиқаришдаги инновацион технологиялар: Ҳалқаро илмий-амалий семинар тезислар тўплами (2019, Узбекистан, Ташкент), международной научной конференции «Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах» (2020, Санкт-Петербург), международной научно-практической конференции «Биотехнологии в агропромышленном комплексе и рациональное природопользование» (2020, Новгород Великий).

Реализация разработанной технологии осуществлялась путем опытно-промышленных испытаний на предприятии ООО «Инмед», Санкт-Петербург.

Основное содержание диссертации отражено в 11 статьях в рецензируемых научных журналах, в том числе 5 из перечня Web of Science. Получен патент РФ.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и выводов, списка использованной литературы из 187 наименований отечественных и зарубежных источников и приложений. Работа изложена на 156 страницах машинописного текста, содержит 21 таблицу и 58 рисунков.

Личный вклад автора. На всех этапах работы автор вместе с научным руководителем принимал участие в разработке стратегии, планировании и выполнении экспериментов, обсуждении полученных результатов и формулировании выводов, в подготовке публикаций.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная новизна, практическая и теоретическая значимость.

Глава 1 представляет собой обзор и критический анализ публикаций, патентов и сетевых информационных источников по теме диссертации. Приведены данные по образованию и видам отходов в технологии переработке натурального шелка, рассмотрены возможные способы их вторичной переработки. Сделан вывод о необходимости развития исследований в направлении создания безотходных технологий переработки шелкового сырья. Рассмотрены варианты технологических и технических решений в процессах переработки волокнистых отходов, в частности способы получения нетканых материалов и возможности получения модифицирующих агентов на основе фиброина и серицина для текстильной промышленности. Изучены и проанализированы основные методы придания антибактериальных свойств текстильным материалам, в том числе путем модификации наночастицами серебра и меди. Рассмотрен механизм формирования и стабилизации наночастиц металлов. Предполагается, что при обработке текстильного материала из шелка структура последнего может служить нанореактором для стабилизации наночастиц. На основании анализа технических источников информации сформулированы цель и задачи исследования.

Глава 2 описывает материалы и методы исследований. Волокна: отходы шелкопрядения шелкового сырья тутового шелкопряда *Bombyx mori* предприятий Узбекистана; полиэфирное волокно 0,15 текс; волокно нитрон СП 1000. Поверхностно-активные вещества: неионогенные, анионоактивные, катионоактивные, амфотерный. Соли: нитрат серебра, нитрат меди (II), сульфат меди (II), сульфат железа (II), сульфат никеля, ацетат кобальта, карбонат натрия. Восстановители: борогидрид натрия, метол (4-метиламинофенол сульфат), сульфат гидразина, аскорбиновая кислота. Красители: кислотный желтый, прямой синий 45.

Определение электрического сопротивления волокон проводили на приборе DMB-6. Изготовление экспериментальных образцов иглопробивного нетканого материала из отходов шелковых волокон проводили в два этапа: 1) получали волокнистый холст заданной плотности на лабораторной шляпочной чесальной машине с жесткой гарнитурой; 2) осуществляли иглопрокалывание на иглопробивном стенде ИС-400.

Физико-механические свойства иглопробивного нетканого материала испытывали на разрывной машине INSTRON 1122. Исследование параметров микро- и мезопор нетканого материала проводили по изотермам адсорбции-десорбции азота при $-195,82\text{ }^{\circ}\text{C}$ на приборе Sorptomatic 1900 (Carlo Erba Instruments). Для определения размеров макропор применяли метод порометрии капиллярного потока (метод точки пузырька) на порометре Porolux™ 100 NV (Бельгия). Определение воздухопроницаемости нетканого материала осуществляли на приборе Airpermabeability FX 3300 (TexTest Instruments). Определение паропроницаемости нетканого материала проводили на приборе FX 3180 CupMaster CM15 (TexTest Instruments) в соответствии с JIS L 1099 часть A1. Изучение пылепроницаемости определяли по известной для текстильных полотен методике с использованием бытового пылесоса LG VK70167N 1600 Вт, мощность всасывания 350 Вт, в качестве фильтруемого вещества использовали доломитовую пыль гидрофобную марки ПИГ (ГОСТ Р 51569-2000 «Пыль инертная») с распределением размеров частиц: свыше 160 мкм – не более 15 %, свыше 63 мкм – не более 50 %, до 63 мкм – не менее 35 %.

Модификацию нетканого материала наночастицами металлов проводили методом химического восстановления ионов соответствующих солей. Содержание металлов в образцах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на Spektrometr: contrAA 300, Analytik Jena. Размеры частиц металлов на поверхности волокон определяли по микроэлектронным фотографиям, полученным на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-35 CF при увеличении от 10000х до 30000х. Для выявления фазового состояния наночастиц использовали рентгеновский аппарат для спектрального анализа Спектроскан Макс–GV.

Каталитическую активность образцов модифицированных металлов материалов определяли перманганатометрическим методом в реакции разложения пероксида водорода и по окислению красителя «кислотный синий 45». Концентрацию красителя определяли измерением по оптической плотности раствора на фотоэлектроколориметре.

Изучение антибактериальных свойств образцов осуществляли на бактериях *Staphylococcus aureus* ATTC 6538. Для изучения фунгицидных свойств нетканого материала использовали методику контроля мутности раствора грибов *Saccharomyces cerevisiae* в питательном растворе Рингера-Локка.

ИК-спектры МНПВО образцов были сняты на ИК-Фурье-спектрометре «Shimadzu» в таблетках KBr. Элементный состав волокон до и после обработки определяли на элементном анализаторе «Leco CHNS-932» (США).

Гидродинамический радиус частиц гидролизата фиброина в растворе определяли методом динамического светорассеяния на приборе «Photocor Complex». Молекулярный состав гидролизата фиброина определяли на газовом хромато-масс-спектрометре «Shimadzu» (Япония).

Глава 3 включает экспериментальные результаты.

Раздел 3.1 посвящен исследованию способа получения нетканого материала из отходов шелкопряда. Выбор технологии переработки и области применения материала основывается на результатах изучения параметров исследуемых отходов шелкопряда (длины, диаметра, плотности, рис. 1-2).

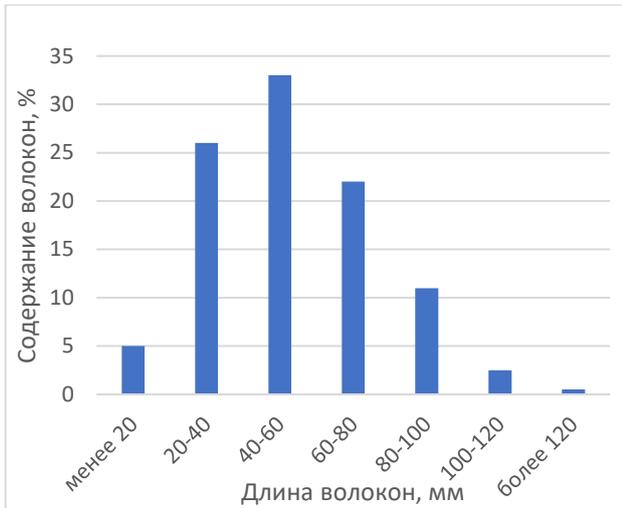


Рисунок 1 – Гистограмма распределения волокон шелковых отходов по длине

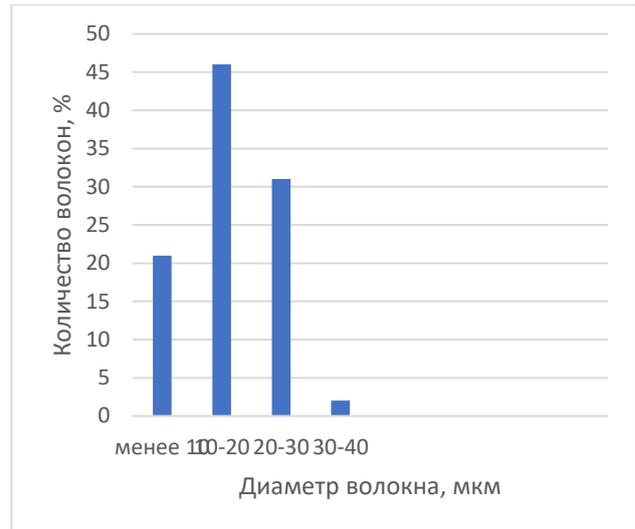


Рисунок 2 – Гистограмма распределения волокон шелковых отходов по диаметру

Исходя из этих параметров, для получения материала выбрана технология получения волокнистого холста на чесальных машинах с последующим иглопробиванием, в качестве возможной области использования нетканого материала предложена фильтрация воздуха.

Важнейшим критерием качественного холстообразования на чесальных машинах являются электрофизические свойства волокон. Поскольку шелк представляет собой диэлектрик, он накапливает статическое электричество. В результате экспериментального изучения ряда катионактивных, анионактивных, неионогенных и амфотерных поверхностно-активных веществ был предложен состав для антистатической обработки отходов шелковых отходов, содержащий смесь бензилсульфатов четвертичных аммониевых солей на основе алкилдиоксиэтилена и хлорид натрия, снижающий их электрическое сопротивление с 10^{11} - 10^{12} до 10^7 - 10^9 Ом, что позволяет эффективно проводить процесс холстообразования на чесальной машине. Средний выход прочеса составил 87 %. Коротковолокнистые очесы были использованы далее для получения модифицирующего агента для отделки полиакрилонитрильных волокон нитрон (глава 4).

Предварительное иглопрокалывание волокнистых холстов осуществляли на иглопробивном стенде ИС-400, затем материал складывали в несколько сложений и подавали на окончательное прокалывание на том же стенде. Количество сложений и прокалываний меняли, регулируя объемную плотность материала.

Изучены физико-механические свойства полученных нетканых иглопробивных материалов, характеристики пористости. Здесь и далее все характеристики приведены для образца материала поверхностной плотностью 130 ± 5 г/м², толщиной $3 \pm 0,2$ мм, если не указано иное. Общая пористость нетканого материала составила 96,7 %. Удельная поверхность, определенная методом низкотемпературной сорбции азота, составила 0,223 м²/г. На рисунке 3 приведено распределение микро- и мезопор по размеру, на рис. 4 – распределение макропор.

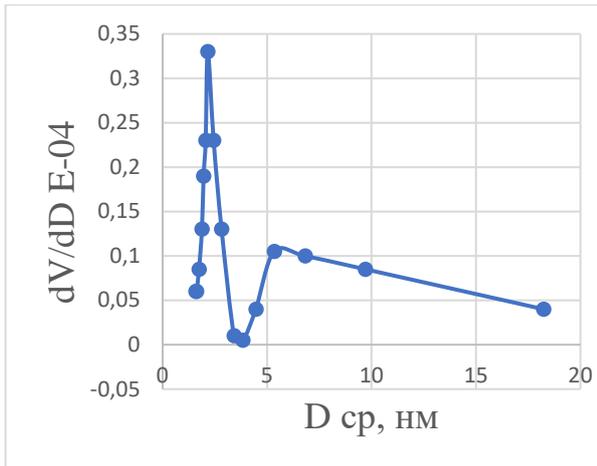


Рисунок 3 – Распределение микро- и мезопор материала по размеру

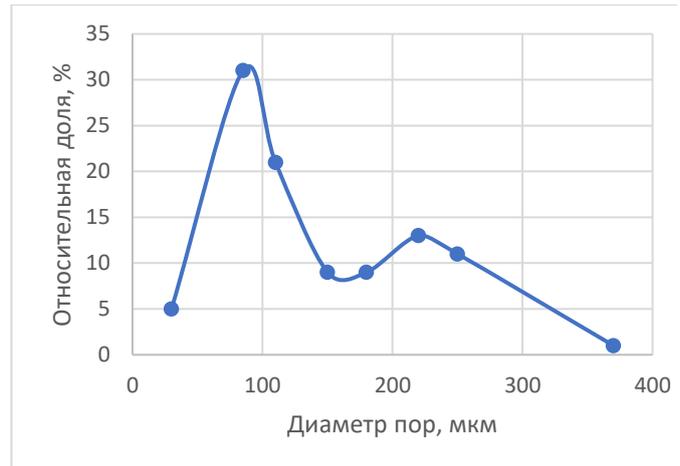


Рисунок 4 – Распределение макропор нетканого материала по размеру

Можно предполагать, что материал будет эффективно задерживать частицы типовых загрязнений размером до 100 мкм (пыльца, волосы, угольная и цементная пыль, мука, ряд бактерий и грибков). Наличие микропор позволяет считать, что они могут служить нанореактором для восстановления металлов в структуре нетканого материала.

Для сравнения эффективности шелковых отходов в составе нетканого материала параллельно был получен по той же технологии при аналогичных условиях нетканый материал из полиэфирных (ПЭТФ) волокон линейной плотностью 0,15 текс с длиной резки 66 мм. Величина удельной поверхности для полиэфирного материала оказалась ниже, чем для материала из шелковых отходов и составила 0,187 м²/г. Распределение пор по размеру мономодальное со средним диаметром пор 110 мкм. Таким образом, получило подтверждение предположение о том, что наличие в составе волокнистой смеси волокон разных геометрических параметров (длины, диаметра, линейной плотности) способствует увеличению общей пористости иглопробивного нетканого материала в сравнении с материалом из моноразмерных волокон.

Зависимость воздухопроницаемости нетканого материала от перепада давления приведена на рис. 5. Варьируя плотность иглопрокалывания и поверхностную плотность материала, можно в широких пределах изменять его объемную плотность и, соответственно, сопротивление нетканого полотна аэродинамическому потоку, что демонстрирует рисунок 6.

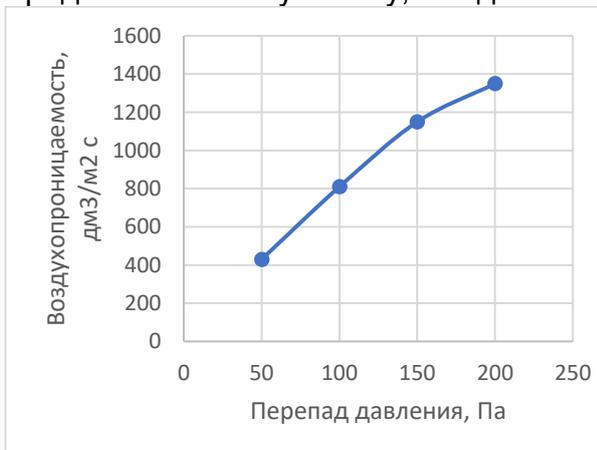


Рисунок 5 – Зависимость воздухопроницаемости материала от перепада давления

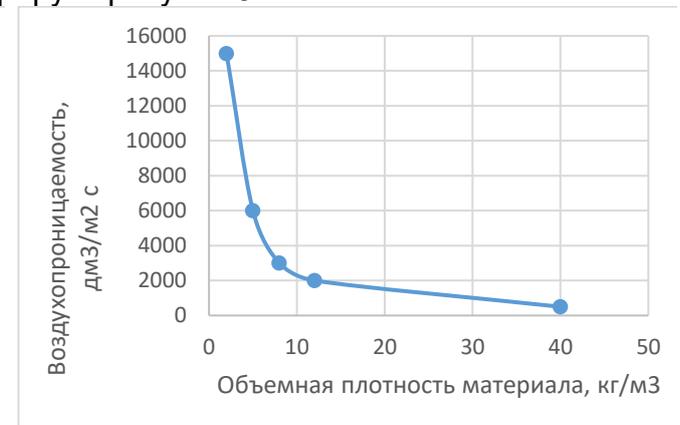


Рисунок 6 – Зависимость воздухопроницаемости нетканого материала от его объемной плотности при перепаде давлений 50 Па

Паропроницаемость MVTR A1 нетканого материала составила 5750 г/м²-сут, для материала с наночастицами 5700 г/м²-сут., что соответствует характеристикам высокопаропроницаемых текстильных материалов (10 – 10000 г/м²-сут).

Для проведения испытаний по пылепроницаемости, пылеемкости и пылезадерживающей способности нетканого материала была выбрана методика с использованием бытового пылесоса, отличающаяся простотой и доступностью. В качестве модельных частиц загрязнений взята калиброванная доломитовая пыль марки ПИГ. Результаты испытаний приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Фильтрующие свойства нетканого иглопробивного материала относительно пыли доломитовой марки ПИГ

Пылезадерживающая способность	99,4 %
Пылеемкость	2,60 г/м ² с
Коэффициент пылепроницаемости,	0,15 г/м ² с
Коэффициент способности к регенерации K_p	0,9

Таким образом, изучение параметров пористости, воздухопроницаемости и пылезадерживающей способности нетканого иглопробивного материала из отходов шелкопереработки показало, что материал может быть перспективен для использования в качестве фильтрующего в системах очистки воздуха.

Раздел 3.2 посвящен модификации нетканого иглопробивного материала наночастицами металлов – серебра, меди, а также никеля, кобальта и железа – методом восстановления из растворов их солей. Изучено влияние восстановителей разной природы (сульфат гидразина, метол, борогидрид и гипофосфит натрия) на размеры наночастиц серебра на волокнах натурального шелка. Наиболее эффективным восстановителем, обеспечивающим получение наноразмерных частиц серебра и других металлов на волокне, является борогидрид натрия. Анализ микроэлектронных фотографий образцов показал, что при содержании серебра в образце до 0,9 % масс. на поверхности волокна частицы серебра практически отсутствуют (сорбированы в пористой структуре полимера); при содержании серебра в образцах свыше 0,9 % масс. на поверхности волокон удерживаются частицы серебра диаметром, преимущественно, 5,0 – 50 нм. Сделан вывод о специфическом действии борогидрида натрия как сильного восстановителя, обеспечивающего стабилизацию наночастиц и ограничивающего их рост. На спектрах рентгеновской дифракции обнаружены пики кристаллической структуры металла с размерами кристаллитов 6 нм с параметрами кубической ячейки $a = b = c = 0,408$ нм, $\alpha, \beta, \gamma = 90$ °. Рефлексов оксида серебра на рентгенодифрактограммах не обнаружено.

Количество восстановленного серебра в структуре материала определяет основные свойства материала, в том числе антибактериальные. Важной задачей химической технологии является выявление модели взаимосвязи технологических факторов, необходимой для оптимизации процесса получения волокнистого наноматериала с заданными свойствами. Нами изучена применимость моделей регрессионного анализа и нейронных сетей для установления взаимного влияния параметров процесса получения наночастиц серебра на волокне. Задачей явилось нахождение и выбор наиболее адекватной математической модели, описывающей зависимость общего содержания восстановленного серебра на волокнистом материале Y от входных параметров X_1, X_2, X_3, X_4 (концентрация серебра в обрабатываемом растворе, концентрация восстановителя, температура и продолжительность восстановления, соответственно). Погрешность полученной регрессионной модели 0,16 лишь незначительно ниже таковой модели двухслойного

персептрона 0,14, но число параметров ниже и сама модель проще, поэтому проще ее применение:

$$Y = X_1 \exp(-2.88 X_1 + (-0.036) X_3 + 0.05 X_4 + 0.0978 X_1 X_3 + (-0.0008) X_1 X_4 + 0.0013 X_3 X_4 + Z),$$

$$Z = (-0.136 X_1^2 + (-0.0010 X_3^2 + (-0.0003) X_4^2)$$

Используя предложенную модель, можно регулировать количество серебра на волокнистом материале, варьируя условия эксперимента, рис. 7 и рис. 8.

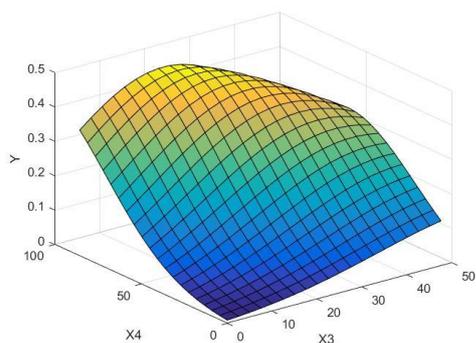


Рисунок 7 – Зависимость содержания серебра на волокне Y от температуры X_3 и продолжительности восстановления X_4 при концентрации серебра в обрабатывающей ванне $X_1 = 1.67 \cdot 10^{-3}$ моль/г волокна

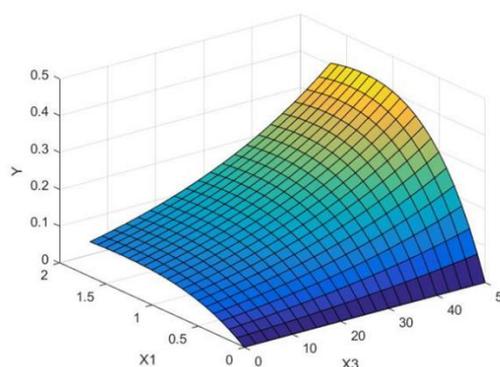


Рисунок 8 – Зависимость содержания серебра на волокне Y от концентрации серебра в обрабатывающей ванне X_1 и температуры X_3 при продолжительности восстановления $X_4 = 30$ мин

Раздел 3.3 содержит результаты исследований свойств модифицированных наночастицами нетканых материалов. При изучении ИК-спектров образцов шелкового материала, модифицированного наночастицами серебра и/или меди, обнаружено заметное изменение интенсивностей и появление новых полос в области «отпечатков пальцев» $1400-1000 \text{ см}^{-1}$. Предполагается, что взаимодействие с серебром вызывает растяжение связей C-N, то есть в процессе образования наночастиц серебра его ионы координируются рядом с азотом, откуда и начинается их рост, стабилизируемый пористой структурой шелка. Некоторое увеличение интенсивности полосы растяжения связи C=O около 1730 см^{-1} может свидетельствовать и о взаимодействии по карбонильной группе. Наиболее заметны изменения в ИК спектрах композита, содержащего бикомпонентные частицы Ag/Cu.

О прочности закрепления наночастиц в структуре материала можно судить по устойчивости придаваемой ими окраски к многократной стирке и трению, таблица 2.

Таблица 2 – Показатели устойчивости окраски модифицированных нетканых материалов к многократной стирке и сухому трению

Модифицированный материал	Устойчивость окраски, балл					
	1 стирка	2 стирка	3 стирка	4 стирка	5 стирка	трение
Ag 1,22 мас. %	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/4/5	5
Cu 0,77 мас. %	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/4/5	5

Таким образом, результаты анализа ИК-спектров модифицированных Ag и Cu образцов, а также результаты испытаний прочности окраски к стирке позволяют сделать вывод о прочном закреплении наночастиц металлов в структуре шелкового

нетканого материала, которые не смываются до 5 стирки. Для усиления эффективности взаимодействия активных центров волокна с наночастицами опробован способ активации поверхности путем предварительной обработки водными растворами ионных соединений. В этом окраска материала остается устойчивой до 10 стирки.

Антибактериальные свойства материала, модифицированного наночастицами серебра, приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Антибактериальные свойства нетканого материала относительно *Staphylococcus aureus*

Образец	Антибактериальная активность
Исходный материал	-2,7
Материал с 1,2 % масс. серебра	3,1
Материал с 2,31 % масс. серебра	3,1

Фунгицидные свойства материала относительно грибов *Saccharomyces cerevisiae* оценивали по изменению оптической плотности растворов свежих дрожжей концентрацией 0,75 г/л в смеси Рингера-Локка, рис. 9. Материал, содержащий одновременно Cu и Ag, оказался наиболее эффективным в уничтожении клеток дрожжевого грибка – оптическая плотность раствора через сутки уменьшилась в 3,5 раза.

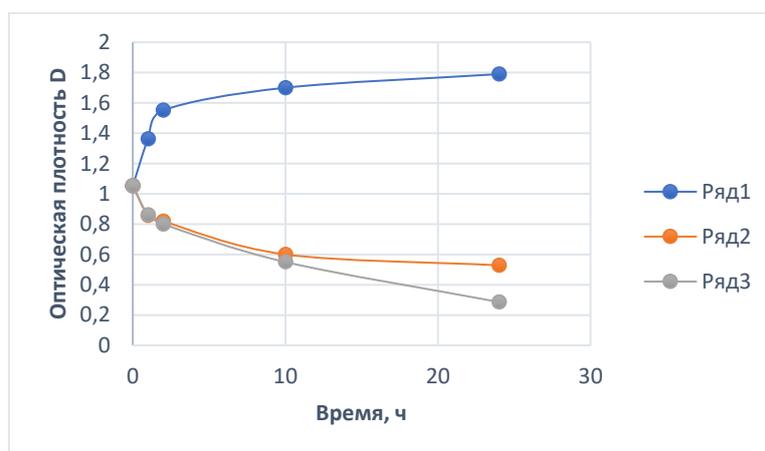


Рисунок 9 – Кинетика изменения оптической плотности растворов дрожжевых клеток при 25 °С: 1 – контрольный раствор, 2 - в присутствии материала с 1,5 % наночастиц серебра; 3 – в присутствии образца с бикомпонентными наночастицами (1,2 % серебра, 0,7 % меди)

При исследовании модификации шелкового материала переходными металлами выявлено, что кобальт, никель и железо образуют, преимущественно, частицы размером свыше 100 нм. Изучены каталитические свойства материалов, модифицированных наночастицами кобальта, никеля, железа, по тестовой методике разложения пероксида водорода и в реакции разложении красителя кислотного синего 45 в проточном реакторе непрерывного действия, рис. 10-11.

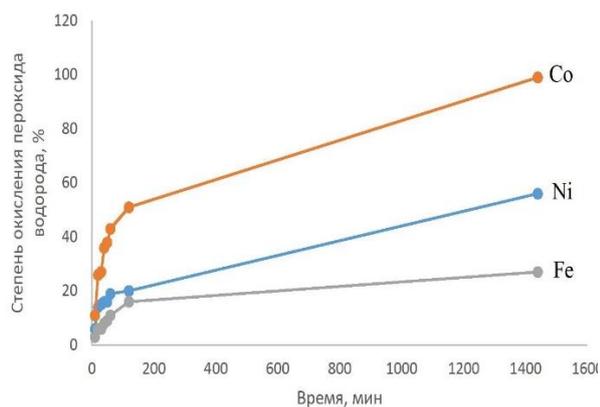


Рисунок 10 – Зависимость степени разложения пероксида водорода на композитах от времени

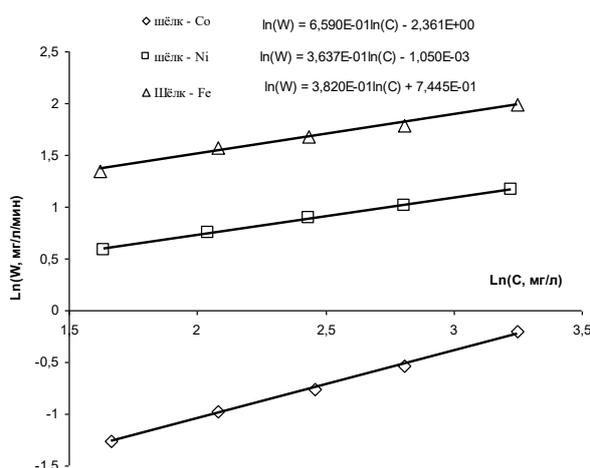


Рисунок 11 – Зависимость скорости реакции окисления красителя на композитах от концентрации красителя в растворе

Наиболее активно пероксид водорода разлагается на композите с кобальтом, а краситель кислотный синий 45 в присутствии железа. Железосодержащие образцы оказались самыми стабильными в кислых средах окислительного характера. Полученные материалы могут быть использованы в каталитических процессах очистки различных сред.

В разделе 3.4 даны предложения по адаптации разработанного способа получения иглопробивных нетканых материалов из отходов шелкопрядения с наночастицами металлов к условиям производства на промышленных линиях. Описанная в данном разделе технологическая схема, состоящая из двух основных этапов – получения иглопробивного нетканого материала и его модификации наночастицами металлов – может быть осуществлена на промышленных линиях, с учетом технических особенностей разрабатываемого материала. Производственные испытания по получению модифицированного наночастицами серебра и меди нетканого иглопробивного материала из отходов шелкопрядения успешно проведены на предприятии по производству нетканых материалов ООО «Инмед».

Глава 4 посвящена получению из отходов шелкопереработки модифицирующего агента для волокон нитрон. В результате термического гидролиза непрядомых отходов получены наночастицы фиброина, которые, по данным метода светорассеяния в водном растворе, имели гидродинамический радиус 75-95 нм. Аминокислотный состав наночастиц установлен методом хромато-масс-спектрологии: наночастицы фиброина являются олигомерными фрагментами полипептидной цепи, а также продуктами их конденсации с образованием циклических дикетопиперазинов и их агломератов. Такие циклические соединения при дальнейшей обработке волокон нитрон раскрываются и, наряду с пептидными и другими функциональными группами, взаимодействуют с карбоксильными группами волокна нитрон (содержание последних до 15 % масс по результатам элементного анализа исходного волокна).

Согласно ИК-спектрам исходного и модифицированного волокна нитрон, о межмолекулярном взаимодействии между карбоксилами волокна и активными группами олигомеров фиброина свидетельствует смещение полос C=O в область низких частот (1634 см^{-1} для необработанного волокна, 1616 см^{-1} – для обработанного при 25 °C, 1611 см^{-1} – для обработанного при 90 °C). Модификация волокон нитрон наночастицами фиброина из отходов шелка приводит к закреплению на волокне олигомерных белковых фрагментов и появлению аминогрупп, отвечающих за

накрашиваемость волокна анионными красителями. В результате увеличивается сродство красителя к волокну (определяемое как изменение химического потенциала $\Delta\mu$) и возрастает прочность закрепления красителя на волокне.

Таблица 4 – Сродство красителя кислотного желтого светопрочного и устойчивость окраски к стирке волокон ПАН, модифицированных наночастицами фиброина

Содержание олигомеров фиброина на волокне, % масс.	– $\Delta\mu$, кДж/моль	Устойчивость окраски к стирке, баллы
Необработанное волокно нитрон	волокно не окрасилось	
0,5 ± 0,05	2,04	4/5/4
1,1 ± 0,10	5,37	4-5/5/4
1,6 ± 0,15	7,45	5/5/4-5

Можно рекомендовать модификацию волокон нитрон олигомерами фиброина, полученными из отходов шелка, при крашении смесовых материалов и изделий на его основе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. С целью рационального использования отходов переработки натурального шелка разработана технология получения иглопробивного нетканого материала, модифицированного наночастицами металлов, предназначенного для изготовления изделий специального, бытового и медицинского назначения.

2. Доказано, что обработка шелковых отходов составом на основе бензолсульфоната алкилдиоксиэтиленметилдиэтиламмония сообщает им высокий антистатический эффект со снижением значений удельного электрического сопротивления на 2-3 порядка, что позволяет повысить качество волокнистого холста в процессе получения нетканого материала. Показана возможность дополнительного регулирования электропроводности волокон путем одновременного введения в обрабатывающий состав поверхностно-активного вещества и электролита (хлорида натрия) в концентрации 5 – 10 г/л.

3. Выявлен эффект бимодального распределения пор по размерам при использовании в холсте смеси волокон различной длины, диаметра и линейной плотности. Установлены основные функциональные зависимости между объемной плотностью полученного материала и его воздухопроницаемостью. Отмечено, что этот материал обладает высокой пылезадерживающей способностью относительно частиц, размер которых не превышает 100 мкм.

4. На основании сравнительного исследования ряда восстановителей установлено, что максимальной эффективностью при формировании в структуре нетканого материала наночастиц стабильных размеров (5-50 нм) обладает борогидрид натрия в процессе восстановления солей из водных растворов. Получены зависимости количественного содержания наночастиц серебра на волокнистом субстрате от основных параметров восстановления.

5. Установлено, что наибольший уровень фунгицидных свойств нетканого материала достигается при содержании в нем биметаллических наночастиц серебра и меди. Экспериментально доказано, что композиты на базе наночастиц никеля эффективны в процессах каталитического разложения пероксида водорода, а содержащие

наночастицы железа – в процессе окисления хромофорных соединений (на примере красителя синего 45).

6. Методом термического гидролиза из коротковолокнистых очесов шелка получены наночастицы фиброина размером 75-95 нм, представляющие собой агломераты олигомерных фрагментов полипептидной цепи и продукты их конденсации. Выявлено, что модификация полиакрилонитрильного волокна (нитрон) полученными наночастицами приводит к увеличению сорбции анионных красителей с формированием окрасок с высокими колористическими и прочностными показателями, что значительно расширяет возможности качественного окрашивания волокон данного типа и материалов на их основе.

7. Промышленная апробация разработанной технологии получения нетканых материалов, модифицированных наночастицами серебра и меди, на предприятии АО «Инмед» подтвердила высокую эффективность и перспективность для производства элементов одежды и обуви, постельных принадлежностей, фильтров для систем вентиляции и бытовой техники, а также изделий медицинского назначения.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в ведущих научных журналах из перечня ВАК, Web of Science, Scopus

1. Дубкова О.И., Сашина Е.С., Горальский Я.Я., Шинковская М.И. Антибактериальные волокна шелка с наночастицами серебра // Известия вузов. Технология легкой промышленности. 2008. Т. 1. № 1. 94-97.
2. Дубкова О.И., Сашина Е.С., Новоселов Н.П., Goralsky J.J., Szyrkowska M.I., Lesniewska E., Maniukiewicz W., Strobin G. Наночастицы серебра на волокнах и пленках фиброина шелка "*Bombyx mori*" // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. № 6. 919-925.
3. Yakovleva, O.I., Sashina, E.S., Vakulenko, S.A. Modeling the Process of Synthesis of Nanoparticles into Fibrous Materials by the Method of Chemical Reduction // Fibre Chemistry. 2020, 52(3), 183–190.
4. Yakovleva, O.I., Sashina, E.S., Nabieva, I.A. Modification of Polyacrylonitrile Fibers with Fibroin Nanoparticles. Production and Attachment of Fibroin Nanoparticles to Pan Fiber // Fibre Chemistry. 2020. V. 52. № 3. 227–231.
5. Yakovleva, O.I., Sashina, E.S., Osipov, M.I., Smirnov, G.P. Non-Woven Needle Punched Material with Silver Nanoparticles from Natural Silk Fiber Waste // Fibre Chemistry. 2020. V. 52. № 4. 263–268.
6. Khranchikhin V.A., Yakovleva O.I., Sashina E.S. Copper-containing non-woven materials from silk waste // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2020. V. 613. 012054. DOI:10.1088/1755-1315/613/1/01205
7. Яковлева О.И., Сашина Е.С., О.М. Иванов, О.А. Москалюк. Исследование способа получения и свойства иглопробивного нетканого материала из отходов шелкопрядения // Известия вузов. Технология легкой промышленности. 2021. Т. 51. № 1. С. 14-20
8. Yakovleva, O.I., Sashina, E.S., Nabieva, I.A. Modification of Polyacrylonitrile Fibers with Silk Fibroin Nanoparticles. Dyeing of Pan Fiber with Fibroin Nanoparticles by Acid Dyes // Fibre Chemistry. 2021. V. 53. № 2. 106–109.

9. О.И. Яковлева, В.А. Храмчихин, Е.С. Сашина, Т. Манецки. Исследование фильтрующих свойств иглопробивного материала из отходов шелкопереработки // Известия вузов. Технология легкой промышленности. 2021. Т. 52. № 3. С. 87-91.

Прочие публикации

10. Дубкова О.И., Сашина Е.С., Лысенко Е.Л. Новоселов Н.П. Эффект восстановителя при синтезе наночастиц серебра на волокнах натурального шелка // «Физико-химия полимеров»: Сб. науч. трудов. Вып. 14. Тверской гос. университет, Тверь, 2008. 165-171.

11. Дубкова О.И., Сашина Е.С., Новоселов Н.П. Сорбция и восстановление ионов серебра на волокне натурального шелка «*Bombyx mori*» // «Физико-химия полимеров»: Сб. науч. трудов. Вып. 16. Тверской гос. университет, Тверь, 2010. 195-201.

Патент РФ

Дубкова О.И., Сашина Е.С., Новоселов Н.П. Способ получения антимикробного серебросодержащего волокна на основе природного полимера. Патент РФ № 2402655 по заявке № 2009102577 от 26.01.2009, опубл. 27.10.2010, БИ № 30.

Материалы конференций

1. Дубкова О.И., Сашина Е.С. Бактериостатические свойства волокон фиброина с включением наночастиц серебра // Тез. докл. междунар. науч. конф. «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов» 24-26 нояб. 2008. СПб, СПГУТД, 2008. С. 13.

2. Дубкова О.И., Сашина Е.С., Новоселов Н.П. Получение нанокомпозита «фиброин - нанокристаллы серебра» // Тез. докл. V междунар. конф. «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологий, техники и медицины» 23-26 сент. 2008. Иваново, ИХР РАН. 2008. С. 159.

3. Дубкова О.И., Сашина Е.С., Новоселов Н.П. Бактериостатические свойства пленок фиброина, содержащих наночастицы серебра // VI Open Ukrainian Conf. Young Sci. on Polym. Sci. "VMS-2008" 30 Sept.-3 Oct. 2008. IMC NAS Ukraine, Kiev. 2008. S. 112.

4. Яковлева О.И., Сашина Е.С. Волокна шелка в качестве носителей наночастиц // Тўқимачилик матоларини пардозлаш ва қоғоз саноати ишлаб чиқаришдаги инновацион технологиялар: Ҳалқаро илмий-амалий семинар тезислар тўплами / Тошкент. Тошкент тўқимачилик ва енгил саноат институти. –Т.: «ТТЕСИ», 2019. - 244 б. С. 25-26.

5. Храмчихин В.А., Яковлева О.И., Сашина Е.С., Осипов М.И., Смирнов Г.П. Нетканый материал из отходов шелка с наночастицами меди // Тез докл. междунар. науч. конф. «Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах» 21-23 октября 2020, СПГУПТД, СПб, 2020. С. 9-10.

6. Яковлева О.И., Сашина Е.С., Набиева И.А. Применение отходов фиброина шелка для модификации ПАН волокон // Тез докл. междунар. науч. конф. «Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах» 21-23 октября 2020, СПГУПТД, СПб, 2020. С. 10-11.

7. Храмчихин В.А., Яковлева О.И., Сашина Е.С. Copper-containing non-woven materials from silk waste // Матер. Междунар. научно-практической конференции «Биотехнологии в агропромышленном комплексе и рациональное природопользование». НГУ - Новгород Великий, октябрь 2020. Стр. 18.