

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ УЛЬТРАТОНКИХ ВОЛОКОН

А.И. Потекаев, И.А. Лысак, Т.Д. Малиновская, Г.В. Лысак

Александр Иванович Потекаев, Илья Александрович Лысак *, Татьяна Дмитриевна Малиновская, Галина Владиленовна Лысак

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова Национального исследовательского Томского государственного университета, пл. Новособорная, 1, Томск, Российская Федерация, 634050
E-mail: mail@spti.tsu.ru, lysak_ia@mail.ru *, malino@sibmail.com, il@mail.tsu.ru

Предложены новые принципы формирования и закрепления наночастиц серебра на поверхности ультратонких волокон с использованием электромагнитного излучения деци- и нанометрового диапазонов для бактерицидной модификации жидких сред. Получение покрытий включает образование наночастиц серебра при фотовосстановлении из водного раствора AgNO_3 с концентрацией $0,001\text{M}$ в присутствии ультратонких полипропиленовых волокон с последующей их стабилизацией на поверхности волокон микроволновым излучением материала волокон, которые препятствует агломерации и обеспечивают стабилизацию наночастиц серебра на их поверхности. Ультратонкие полипропиленовые волокна, полученные в результате пневматического распыления расплава, представлены средним диаметром $d_{\text{ср}}=1,5\text{-}6\text{мкм}$ и достаточно широким логнормальным распределением. Методом численного моделирования самосборки и самоорганизации наночастиц серебра с учетом экситонного и фононного механизмов их квантовой релаксации за счет диссипации энергии в матрицу полимера продемонстрирована возможность двухстадийного создания покрытий на поверхностях полимерных матриц. Установлено, что в результате локального микроволнового нагрева наночастиц серебра инициируются процессы образования надмолекулярных структур материала волокон, которые препятствует агломерации и обеспечивают стабилизацию наночастиц серебра на их поверхности. Полученные покрытия охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии. Например, наночастицы серебра, сформированные и закрепленные на поверхности волокон в результате десятиминутной экспозиции ультрафиолетового облучения, имеют размер $50\pm 18\text{нм}$. Проведенные исследования бактерицидной активности показали, что ультратонкие полипропиленовые волокнистые материалы с покрытиями на основе наночастиц серебра позволяют эффективно производить антибактериальную очистку природных вод с высоким уровнем микробиологической загрязненности. После проведения 10 циклов очистки воды количество серебра в образцах, по данным атомно-эмиссионной спектроскопии, остается неизменным.

Ключевые слова: закрепление наночастиц серебра, модифицирование жидких сред, бактерицидные волокнистые материалы

SCIENTIFIC BASIS OF SILVER NANOPARTICLES COATINGS FORMATION ON SURFACE OF POLYPROPYLENE ULTRATHIN FIBERS

A.I. Potekaev, I.A. Lysak, T.D. Malinovskaya, G.V. Lysak

Alexander I. Potekaev, Ilya A. Lysak *, Tatyana D. Malinovskaya, Galina V. Lysak

Siberian Institute of Physics and Technology named after V.D. Kuznetsova of National Research Tomsk State University, Novosobornaya sq., 1, Tomsk, 634050, Russia
E-mail: mail@spti.tsu.ru, lysak_ia@mail.ru *, malino@sibmail.com, il@mail.tsu.ru

New principles of silver nanoparticles coatings formation on the ultrathin fibers surface using electromagnetic radiation of the deci- and nanometer ranges for bactericidal modification of liquid media were proposed. Coating production involves the formation of silver nanoparticles as a result of photoreduction from an aqueous solution of AgNO_3 with a concentration of 0.001M at the presence of ultrathin polypropylene fibers with their subsequent stabilization on the surface of the fibers with microwave radiation of the fiber material are initiated, which prevents agglomeration and stabilize silver nanoparticles on their surface. Ultrathin polypropylene fibers obtained as a result of pneumatic spraying of the melt are represented by an average diameter $d_{av} = 1.5-6 \mu\text{m}$ and a fairly wide lognormal distribution. The possibility of a two-step formation of coatings on the polymer fibers surface has been demonstrated using the method of numerical simulation of the self-assembly and self-organization of silver nanoparticles, taking into account the dissipation of their energy into the polymeric matrix through the exciton and phonon channels. It has been established that as a result of local microwave heating of silver nanoparticles, processes of the formation of supramolecular structures of the fiber material are initiated, which prevents agglomeration and stabilizes silver nanoparticles on their surface. The coatings obtained were characterized by transmission electron microscopy and spectroscopy. For example, silver nanoparticles formed and attached to the surface of fibers as a result of a ten-minute exposure to ultraviolet radiation have a size of $50 \pm 18 \text{ nm}$. Studies of bactericidal activity showed that ultrathin polypropylene fibrous materials with coatings based on silver nanoparticles can effectively perform antibacterial treatment of natural waters with a high level of microbiological contamination. After 10 cycles of water purification, the amount of silver in the samples, according to atomic emission spectroscopy, remains unchanged.

Key words: silver nanoparticles attachment, liquid media modification, bactericidal fibrous material

Для цитирования:

Потекаев А.И., Лысак И.А., Малиновская Т.Д., Лысак Г.В. Научные основы создания покрытий на основе наночастиц серебра на поверхности полипропиленовых ультратонких волокон. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 3. С. 94–99

For citation:

Potekaev A.I., Lysak I.A., Malinovskaya T.D., Lysak G.V. Scientific basis of silver nanoparticles coatings formation on surface of polypropylene ultrathin fibers. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 3. P. 94–99

ВВЕДЕНИЕ

Создание систем модифицирования жидкостей и газов представляет собой сложную задачу. Использование наночастиц составляет особые перспективы для подобных систем вследствие свойств самих наночастиц [1-2]. Однако возникают проблемы, во-первых, с надежным закреплением этих частиц на носителях, а во-вторых, с управлением эффективностью системы через конструктивные особенности носителя наночастиц [3-9]. Например, антибактериальные покрытия на основе наночастиц серебра, нанесенные на поверхность волокон, имеют большое практическое применение. Однако надежность этих покрытий на практике недостаточна, что ограничивает их использование, особенно в процессах модифицирования жидких сред [10-16]. Для создания эффективных бактерицидных материалов целесообразным представляется формирование покрытий, содержащих надежно закрепленные наночастицы серебра на поверхности ультратонких полипропиленовых волокон (УППВ).

Исследования по применению электрофизических методов обработки материалов и изделий показали эффективность использования для этой цели энергии электромагнитных полей сверхвысокочастотного (СВЧ) и ультрафиолетового (УФ) диапазонов [17-18]. Материал на основе таких волокон не токсичен и будет иметь большую удельную поверхность, мелкопористую структуру, высокую химическую стойкость в агрессивных средах.

Целью работы является разработка принципов формирования антибактериальных покрытий на полипропиленовых волокнах в результате закрепления фотовосстановленных на матрице полимера наночастиц серебра с использованием сверхвысокочастотного излучения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного материала для формирования ультратонких волокон использовали полипропилен марки PP H080 GP. Ультратонкие волокна получали в результате пневматического распыления свободно истекающей струи расплава

полипропилена [19]. Использование предложенного подхода позволяет получать волокнистые материалы из крупнотоннажно производимых в России марок полипропилена со средним диаметром $d_{cp} = 1,5-6$ мкм, обладающих удельной поверхностью $0,7-4,5$ м²/г. Наночастицы серебра ($Ag_{нч}$) формировали фотовосстановлением водного раствора $AgNO_3$ с концентрацией $0,001$ М в присутствии волокон. В качестве источника УФ-излучения была использована ртутно-кварцевая лампа ПРК-2 ($\lambda_{УФ} = (0,18-0,4) \cdot 10^{-6}$ м). Для закрепления наночастиц, образованных фотовосстановлением на поверхности волокон, заготовку подвергали воздействию микроволнового излучения с частотой $h = 2,45$ ГГц. Полученные покрытия характеризовались методами просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии. Исследование морфологии УППВ проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D. Исследование морфологии УППВ с закрепленными на их поверхности наночастицами серебра проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа JEM-100CXII. Исследование фазового состава и структурных параметров образцов проводилось на дифрактометре XRD-6000. Измерение размеров наночастиц и волокон осуществлялось методом дисперсионного анализа по результатам микроскопического исследования. Для каждого образца проведено не менее 200 измерений с использованием программы NIH Image J™ для обработки результатов. Далее с помощью коммерческой программы Origin Lab by ORIGIN™ проводилась оценка распределения размеров. Содержание наночастиц серебра на волокнах оценивалось методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с использованием ICAP 6300 Duo Thermo. Механизмы формирования и закрепления наночастиц серебра на поверхности УППВ при двухстадийном активировании ультрафиолетовым УФ и СВЧ излучениями изучали методами численного моделирования с использованием уравнений квантовой стохастической фемтосекундной нанодинамики. Эффективность материалов с различным содержанием $Ag_{нч}$ оценивалась по общему количеству микроорганизмов в воде из реки Томи до и после взаимодействия с УППВ согласно МУК 4.2.1018-01.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения бактерицидных материалов, содержащих покрытия на основе наночастиц, были

использованы ультратонкие волокна, сформированные методом распыления струи расплава полипропилена потоком воздуха. Характерное СЭМ изображение ультратонкого полипропиленового волокнистого материала со средним диаметром волокон $d_{cp} = 2,02$ мкм, и коэффициентом вариации его логнормального распределения – $KV = 76\%$, представлено на рис. 1. Рентгенофазовый анализ образцов УППВ показал, что надмолекулярная структура полипропиленового волокна представлена на 35% α -моноклинной структурой и на 65% аморфной фазой.

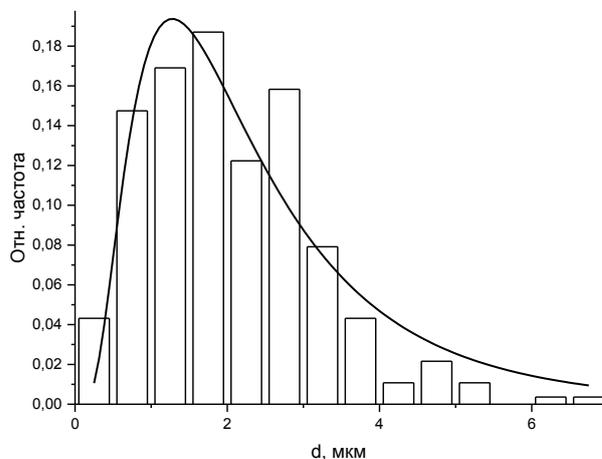
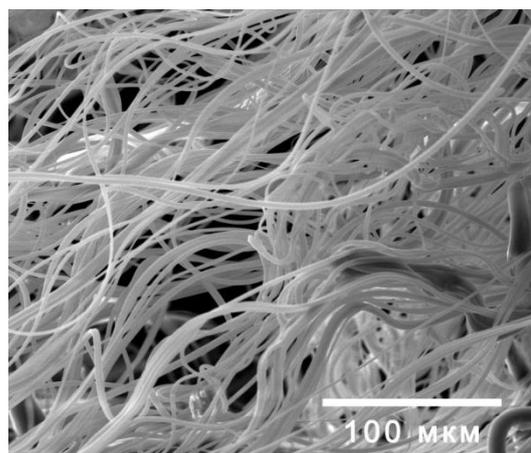


Рис. 1. СЭМ изображение УППВ и соответствующее распределение размеров отдельных волокон
Fig. 1. SEM image of the UPPF and their corresponding diameter distribution (Relative Frequency / Fiber Diameter [μm])

В случае используемого нами в эксперименте УФ излучения ртутно-кварцевой лампы ПРК-2 с длинами волн от 180 до 400 нм энергия квантов $h\nu$ распределена в диапазоне 3,0-6,7 эВ. Критический размер активированных квантово-размерных наночастиц, для которых в заданном поле УФ излучения существенны нелинейные квантовые эффекты диссипации, близок к 10 нм.

Таким образом, в результате воздействия УФ-излучения на раствор AgNO_3 в присутствии УППВ протекает процесс прямого фотовосстановления и нуклеации наночастиц серебра с характерным размером 2,5-3 нм [20]. Методом численного моделирования самосборки и самоорганизации наночастиц серебра установлено, что восстанавливаемые из водных растворов УФ излучением первичные кластеры Ag_4^{2+} выступают в качестве предшественников формирования центров нуклеации и коалесценции наночастиц серебра на поверхности УППВ [21]. При этом промежуточные компактные и фрактальные активные нелинейные наночастицы серебра стабилизируются на поверхности волокон.

Характеристики последующего СВЧ воздействия зависят от диссипации энергии компактных наночастиц серебра в матрицу полимера по фононному пикосекундному каналу и могут быть определены из расчёта температуры плавления наночастиц по формуле [22]:

$$T_m(r) = T_m(\infty) \left[1 - \frac{2\alpha \langle u_s^2 \rangle}{\langle u_v^2 \rangle} \right] \quad (3)$$

где $T_m(r)$ и $T_m(\infty)$ – температуры плавления (К) нанокристалла и компактного металла, соответственно; d – высота монослоя атомов в кристаллической структуре; f – параметр, учитывающий размер и форму наночастицы; $\frac{\langle u_s^2 \rangle}{\langle u_v^2 \rangle}$ – отношение среднеквадратичных смещений на поверхности $\langle u_s^2 \rangle$ и в объеме $\langle u_v^2 \rangle$ наночастицы (значения α в большинстве случаев, меняется от 2 до 4).

В рамках фононного механизма происходит потеря дальнего порядка нанокристаллита в результате диссипации энергии СВЧ излучения, что ведет к эффективному повышению локальной температуры в области активных наночастиц серебра и вызывает процесс их дальнейшей релаксации к равновесному состоянию, сопровождающейся повышением их стабильности и закреплению в матрице полимера.

Спектр оптического поглощения УППВ с закрепленными наночастицами серебра, измеренный относительно поглощения образца УППВ, не содержащего наночастиц, представлен на рис. 2.

Пик оптического поглощения наблюдается при длине волны $\lambda = 431$ нм, что хорошо согласуется с результатами микроскопического исследования и результатами других исследований [23]. По данным просвечивающей микроскопии (рис. 3) наночастицы серебра достаточно равномерно распределены на поверхности волокон.

Средний размер наночастиц составил $d_{cp} = 50,8$ нм, коэффициент вариации нормального распределения – $KV = 36\%$. Покрытие получено при воздействии УФ излучения в течение 10 мин и последующей СВЧ обработке в течение 2 мин.

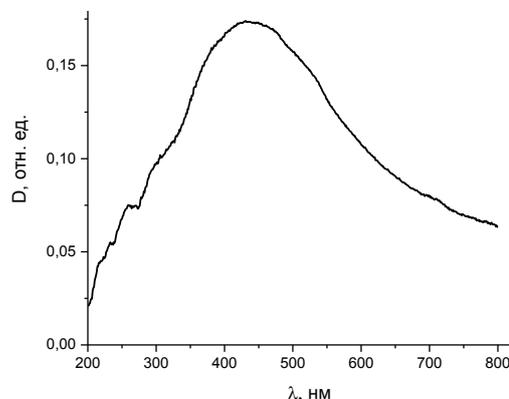


Рис. 2. Относительный спектр оптического поглощения $\text{Ag}_{\text{нч}}$ стабилизированных на поверхности УППВ

Fig. 2. Relative UV-visible spectra of Ag_{NPs} stabilized on the surface of UPPF (Absorbance [a.u.] / Wavelength [nm])

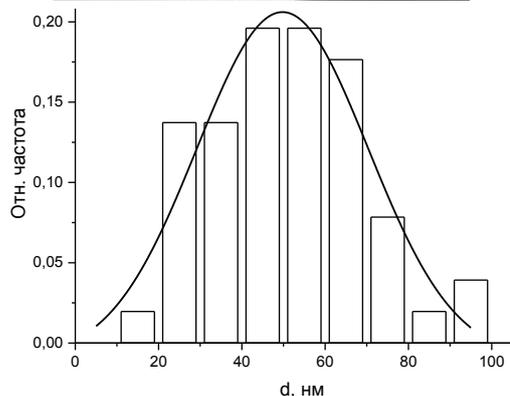
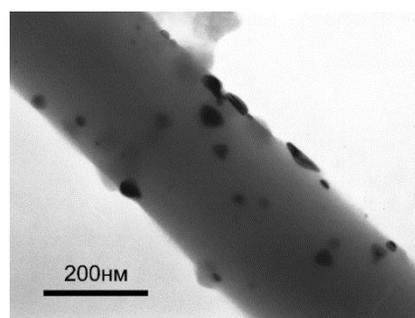


Рис.3. ПЭМ изображение отдельного волокна и распределение размеров $\text{Ag}_{\text{нч}}$

Fig. 3. TEM image of single fiber and Ag_{NPs} size distribution (Relative Frequency / Ag_{NPs} Size [nm])

Рентгенофазовый анализ образцов материалов, содержащих покрытия на основе наночастиц серебра после воздействия СВЧ излучения, показал, что надмолекулярная структура полипропиленового волокна представлена на 39% α -моноклинной структурой и на 61% аморфной фазой. Таким

образом можно утверждать, что в результате локального микроволнового нагрева наночастиц серебра инициируются процессы образования надмолекулярных структур материала волокон, которые препятствуют агломерации и обеспечивают стабилизацию наночастиц серебра на поверхности УППВ.

Бактерицидная активность УППВ с покрытиями на основе наночастиц серебра исследовалась в отношении мезофильных аэробных и факультативно анаэробных микроорганизмов, характеризующихся общим микробным числом (ОМЧ), а также бактерий группы кишечной палочки (ОКБ). Полипропиленовое волокно, содержащее 30 ± 3 мг/г наночастиц серебра, уже после 45 мин взаимодействия с исследуемой средой снижает количество всех колонии образующих единиц (КОЕ) до норм, установленных СанПиН 2.1.4.1074-01 для питьевой воды. Для пробы воды из реки Томи начальные значения составляли $ОМЧ_0 = 1545$ КОЕ/мл; $ОКБ_0 = 660$ КОЕ/мл, а через 45 мин – $ОМЧ_{45} = 25$ КОЕ/мл; $ОКБ_{45} = 0$ КОЕ/мл. Таким образом, материалы на основе УППВ с закрепленными на поверхности наночастицами серебра позволяют эффективно производить антибактериальную очистку природных вод с высоким уровнем микробиологической загрязненности. После проведения 10 циклов очистки воды количество серебра в образцах, по данным АЭС, остается неизменным. УППВ, не содержащее на поверхности активных наночастиц, не обладает антибактериальными свойствами. Высокая степень очистки обеспечивается нанометровым размером частиц, а также тем, что весь активный компонент нанесен только на поверхность волокон.

ВЫВОДЫ

Разработаны принципы формирования и закрепления наночастиц серебра на поверхности ультратонких полипропиленовых волокон, позволяющие получать бактерицидные материалы для модификации жидких сред. Показано, что восстанавливаемые из водных растворов УФ излучением первичные кластеры Ag_4^{2+} выступают в качестве предшественников формирования центров нуклеации и коалесценции наночастиц серебра на поверхности УППВ. В рамках фононного механизма диссипации энергии СВЧ излучения происходит потеря дальнего порядка нанокристаллита, что ведет к эффективному повышению локальной температуры в области активных наночастиц серебра и вызывает процесс их дальнейшей релаксации к равновесному состоянию, сопровождающейся повышением

их стабильности и закреплению в матрице полимера. При этом в результате локального микроволнового нагрева наночастиц серебра инициируются процессы образования надмолекулярных структур материала волокон, которые препятствуют агломерации и обеспечивают стабилизацию наночастиц серебра на поверхности УППВ.

Установлено, что материалы на основе УППВ с закрепленными на поверхности наночастицами серебра позволяют эффективно производить антибактериальную очистку природных вод с высоким уровнем микробиологической загрязненности.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Nascimento R.F., Ferreira O.P., Paula A.J., De Sousa Neto V.** Nanomaterials applications for environmental matrices: water, soil and air. Elsevier. 2019. 528 p. DOI: 10.1016/c2017-0-01930-4.
2. **Saleh T.A.** Advanced nanomaterials for water engineering, treatment, and hydraulics. IGI Global. 2017. 384 p. DOI:10.4018/978-1-5225-2136-5.
3. **Sahu S.C., Hayes A.W.** Toxicity of nanomaterials found in human environment. *Toxicol. Res. Appl.* 2017. V. 1 P. 1-13. DOI: 10.1177/2397847317726352.
4. **Seqqat R., Blaney L., Quesada D., Kumar B., Cumbal L.** Nanoparticles for environment, engineering, and nanomedicine. *J. Nanotechnology.* 2019. V. 2019. P. 1-2. DOI: 10.1155/2019/2850723.
5. **Ibrahim R.K., Hayyan M., AlSaadi M.A., Hayyan A., Ibrahim S.** Environmental application of nanotechnology: air, soil, and water. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016. V. 23. P. 13754-13788. DOI: 10.1007/s11356-016-6457-z.
6. **Pathakoti K., Manubolu M., Hwang H.-M.** Nanotechnology Applications for Environmental Industry. Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications. Elsevier. 2018. P. 894-907. DOI: 10.1016/b978-0-12-813351-4.00050-x.
7. **Patil S.S., Shedbalkar U.U., Truskewycz A., Chopade B.A., Ball A.S.** Nanoparticles for environmental clean-up: A review of potential risks and emerging solutions. *Environ. Technol. Innovation.* 2016. V. 5. P. 10-21. DOI: 10.1016/j.eti.2015.11.001.
8. **Joseph H. Koo.** Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications, Second Edition. McGraw Hill Professional. 2019. 544 p.
9. **Khan I., Saeed K., Khan I.** Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arab. J. Chem.* 2019. V. 12. P. 908-931. DOI: 10.1016/j.arabjc.2017.05.011.
10. **Dzhimak S.S., Malyshko V.V., Goryachko A.I., Sokolov M.E., Moiseev A.V., Basov A.A.** Adsorption of silver nanoparticles on mono- and polyfilament fibers. *Nanotechnol. Russia.* 2019. V. 14. P. 48-54. DOI: 10.1134/S199507801901004X.
11. **Liang Jiang, Yanfen Zhou, Ya Guo, Zhiqing Jiang, Shaojuan Chen, Jianwei Ma** Preparation of silver nanoparticle functionalized polyamide fibers with antimicrobial activity and electrical conductivity. *J. Appl. Polym. Sci.* 2019. V. 136. P. 47584. DOI: 10.1002/app.47584.

12. **Muhammad Khuram Shahzad, Yundong Zhang, Adil Raza, Muhammad Ikram, Kaiyue Qi, Muhammad Usman Khan, Muhammad Jehanzaib Aslam, Abdulaziz Alhazaa** Polymer microfibers incorporated with silver nanoparticles: a new platform for optical sensing. *Nanoscale Res. Lett.* 2019. V. 14. P. 270. DOI: 10.1186/s11671-019-3108-6.
13. **Zhang S., Tang Y., Vlahovic B.** A Review on preparation and applications of silver-containing nanofibers. *Nanoscale Res. Lett.* 2016. V. 11. P. 1–8. DOI: 10.1186/s11671-016-1286-z.
14. **Pant B., Park M., Park S.J.** One-step synthesis of silver nanoparticles embedded polyurethane nano-fiber/net structured membrane as an effective antibacterial medium. *Polymers*. 2019. V. 11. P. 1185. DOI: 10.3390/polym11071185.
15. **Ming Hua Min, Yu Yuan Shi, Xiao Xue Chen, Jian Gao Shi, Hai You Ma, Hong Liang Huang, Lu Min Wang.** Preparation and characteristics of electrospun silver-containing PHBV ultrafine fiber. *Appl. Mech. Mater.* 2014. V. 548-549. P. 34-37. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.548-549.34.
16. **Guangfu Liao, Jiasheng Fang, Qing Li, Sihan Li, Zushun Xu, Baizeng Fang.** Ag-Based nanocomposites: Synthesis and applications in catalysis. *Nanoscale*. 2019. V. 11. P. 7062-7096. DOI: 10.1039/C9NR01408J.
17. **Ankita Hazarika, Biplab K. Deka, DoYoung Kim, Kyungil Kong, Young-Bin Park, Hyung Wook Park.** Microwave-synthesized freestanding iron-carbon nanotubes on polyester composites of woven Kevlar fibre and silver nanoparticle-decorated graphene. *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 40386. DOI: 10.1038/srep40386.
18. **Potekaev A.I., Lysak I.A., Malinovskaya T.D., Lysak G.V., Egorova L.A.** The effect of microwave radiation on the supramolecular structure of polypropylene fiber materials. *Russ. Phys. J.* 2016. V. 58. P. 1741-1746. DOI: 10.1007/s11182-016-0710-2.
19. **Lysak I.A., Malinovskaya T.D., Lysak G.V., Potekaev A.I., Kulagina V.V., Tazin D.I.** Formation of fiber materials by pneumatic spraying of polymers in viscous-flow states. *Russ. Phys. J.* 2017. V. 59. P. 1581-1588. DOI: 10.1007/s11182-017-0947-4.
20. **Harada M., Katagiri E.** Mechanism of silver particle formation during photoreduction using in situ time-resolved saxs analysis. *Langmuir*. 2010. V. 26. P. 17896-17905. DOI: 10.1021/la102705h.
21. **Zhukovsky M.S., Lysak I.A., Lysak G.V., Vazhenin S.V., Malinovskaya T.D., Beznosjuk S.A.** Formation of silver nanoparticles on polypropylene microfibrillar carriers. *Russ. Phys. J.* 2011. V. 54. P. 739-748. DOI: 10.1007/s11182-011-9678-0.
22. **Shi F.** Size dependent thermal vibrations and melting in nanocrystals. *J. Mater. Res.* 1994. V. 9 N 5. P. 1307-1314. DOI: 10.1557/JMR.1994.1307.
23. **Paramelle D., Sadovoy A., Gorelik S., Free P., Hobleya J., Fernig D.G.** A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra. *Analyst*. 2014. V. 139. P. 4855-4861. DOI: 10.1039/c4an00978a.

Поступила в редакцию 18.12.2019

Принята к опубликованию 05.02.2020

Received 18.12.2019

Accepted 05.02.2020