

Интернет-журнал «Наукovedение» ISSN 2223-5167 <http://naukovedenie.ru/>

Том 7, №5 (2015) <http://naukovedenie.ru/index.php?p=vol7-5>

URL статьи: <http://naukovedenie.ru/PDF/74TVN515.pdf>

DOI: 10.15862/74TVN515 (<http://dx.doi.org/10.15862/74TVN515>)

УДК 54-182; 546.06

Фарус Оксана Анатольевна

ФГБОУ ВПО «Оренбургский государственный педагогический университет»

Россия, Оренбург¹

Доцент кафедры «Химии и методике преподавания химии»

Кандидат химических наук

E-mail: farusok@yandex.ru

**Анализ структуры поверхности волокнистых
композиционных материалов типа ЛМ/Ag⁰ и оценка
возможности их использования в качестве
антибактериальных материалов**

¹ 460014, Россия, г. Оренбург, ул. Советская, дом 19

Аннотация. В статье представлены результаты исследования по оценке возможности использования модифицированных композиционных материалов на основе натуральных волокон, модифицированных наночастицами серебра. Данные материалы включают в себя две или более фаз, поэтому они относятся к гетерогенным системам. В составе композиционных материалов выделяют матрицу, которая образует непрерывную фазу, и наполнитель. Полученные в ходе эксперимента материалы, относятся к матричным системам, состоящим из непрерывной фазы (матрицы) и дискретных частиц. Такие материалы в настоящее время получили очень широкое распространение. Это связано с тем, что свойства данных материалов широко варьируются в зависимости от природы матрицы и дискретных частиц. Поэтому в работе описана методика получения модифицированных наночастицами серебра волокнистых композиционных материалов. Для оценки характера изменения структуры полученных материалов был проанализирован характер изменения морфологии поверхности волокон типа ЛМ/Ag⁰ от природы осаждаемых частиц. Показано, что осаждение наночастиц металлов приводит к повышению степени неоднородности поверхности. На поверхности полученных материалов были визуализированы неровности с помощью 3D-моделирования.

Ключевые слова: гибридные материалы; модифицированные материалы; конструкционные материалы; льняное волокно; полимеры; наночастицы серебра; матрица; дискретные частицы; морфология поверхности; 3D-моделирование.

Ссылка для цитирования этой статьи:

Фарус О.А. Анализ структуры поверхности волокнистых композиционных материалов типа ЛМ/Ag⁰ и оценка возможности их использования в качестве антибактериальных материалов // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» Том 7, №5 (2015) <http://naukovedenie.ru/PDF/74TVN515.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ. DOI: 10.15862/74TVN515

Введение. В настоящее время химическая технология широко продвинулась вперед в плане создания материалов, обладающих уникальными свойствами. Примером таких материалов, являются гибридные полимеры. Гибридные композитные материалы состоят минимум из двух компонентов (матрицы и армирующих элементов). При этом отличительной особенностью материалов такого типа, является наличие у них свойств, нехарактерных для исходных реагентов. Анализ литературных данных показывает, что при взаимодействии матрицы с частицами модификатора происходит изменение структуры композитного материала, морфологии поверхности, что приводит к возникновению новых свойств поверхностного слоя [1-3, 8].

В качестве матрицы могут использоваться различные материалы, в том числе органические полимеры, силикагель и волокна различного типа.

Многочисленные исследования, проводимые в области развития молекулярных композитных материалов позволяют в настоящее время разработать новое поколение текстильных материалов (нанотекстиль). В настоящее время в области создания нанотекстильных материалов используются два вида нанотехнологий:

- производство нановолокон;
- отделка на заключительном этапе с использованием нанотехнологий [5-7].

Использование нанотехнологий приводит к изменению функциональных свойств материалов. Большая популярность металл – нанокompозитных материалов определяется высокой удельной поверхностью, покрытой частицами металлов и в тоже время низкой стоимостью [8, 10, 11].

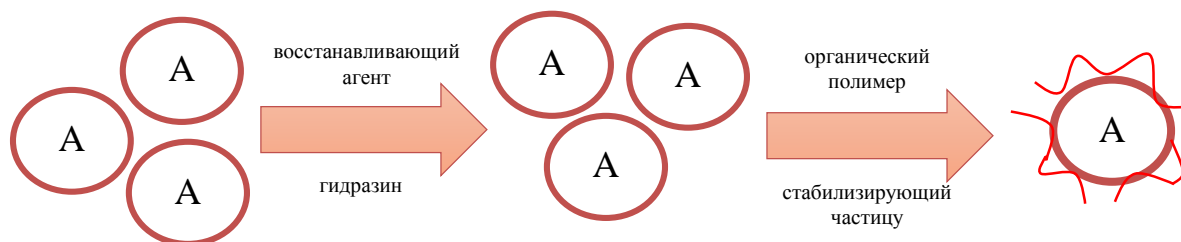
Среди металлических частиц чаще всего используются наночастицы серебра. Данные частицы обладают большой удельной площадью поверхности, что способствует увеличению области контакта с различными субстратами, следовательно, увеличению эффективности протекающих процессов. Коллоидные частицы серебра обладают высокой антибактериальной, противовирусной и противогрибковой активностью. Данная активность обусловлена комплексным, многофакторным характером воздействия ионов серебра на бактериальные клетки. Данное воздействие затрагивает не только процессы ингибирования ферментов, но и воздействия на биохимические реакции, метаболизм в целом, а также способности клеток к делению. При этом необходимо отметить, что ионы серебра адсорбируясь бактериальной мембраной реагируют с карбоксильными и аминокетильными группами пептидогликанов, формируют комплексные соединения, в результате чего происходит нарушение механической прочности и функциональных свойств мембран бактерий и простейших. В составе мембраны клеток человека отсутствуют пептидогликаны и поэтому серебро на нее не действует. В тоже время использование серебра в виде наночастиц, способствует снижению концентрации серебра в сотни раз [4].

В соответствии с актуальностью целью исследования является получение полимерно-неорганических нанокompозитных материалов, на основе соединений серебра и льняного материала (ЛМ) и анализ возможности их практического применения.

Экспериментальная часть

В процессе синтеза наночастиц благородных металлов происходит формирование их поверхности. Состав и структура поверхностного слоя могут изменяться в течении времени, а также под воздействием различных факторов. Для стабилизации размеров наночастиц серебра наиболее часто используют полимерные органические соединения, например, раствор желатина, поливинилового спирта (ПВС) [9]. Исследованию подвергались композиционные

материалы, полученные на основе волокнистой льняной матрицы с наполнителем в виде наночастиц серебра, различной концентрации: *образец 1* – не модифицированный материал (ЛМ), *образец 2* – 0,001 моль/л (ЛМ/Ag⁰_{0,001}), *образец 3* – 0,0001 моль/л (ЛМ/Ag⁰_{0,0001}). Химическая модификация тканей, основана на их предварительной обработке водным раствором нитрата серебра, а затем восстановление ионов серебра из данной соли. В основе получения наногибридных материалов лежат золь-гель технологии, реакции контролируемого осаждения в двухфазных водно-органических системах, в качестве восстановителя нами был использован – гидразин. Реакция шла бурно с активным выделением металла. Схема получения стабильных наночастиц серебра включает в себя два этапа: восстановление ионов серебра и стабилизация, полученных наночастиц органическим полимером. Перед обработкой материала полимером необходимо удалить остатки нитрата серебра и гидразина.



Для удаления остатков реагентов, образцы промывали дистиллированной водой, при этом осуществляли контроль за отсутствием ионов меди и серебра в промывных водах. Для стабилизации полученных материалов их поверхность была обработана 10%-ным раствором ПВС. Описанная технология позволяет наносить тонкие пленки металлических частиц.

Для оценки морфологии поверхности сформированных материалов использовались методы оптической микроскопии и компьютерного 3D-моделирования.

Результаты проведенных исследований и их обсуждение

Нами были получены нанокомпозитные материалы типа ЛМ/Ag⁰, содержащие различную концентрацию наночастиц серебра. Оптические, антибактериальные и прочие свойства композитов зависят как от вида модифицирующих компонентов, так и от их концентрации. Повышению прочности данных материалов способствует их обработка полимером, в качестве такого полимера, нами был использован поливиниловый спирт. Полученные образцы были исследованы оптическим методом, так как используемые матрицы являются непрозрачными, при исследовании оптическим методом была использована верхняя подсветка (рис 1А, 2А, 3А).

На полученных изображениях видно, что поверхность материала до обработки и после модификации существенно отличаются. Сравнительный анализ полученных микрофотографий поверхностей свидетельствует о достигнутом результате ее целенаправленного модифицирования поверхности льняного материала адсорбированными наночастицами серебра, при этом необходимо отметить, что модификация наночастицами серебра не привела к разрушению исходного образца или к появлению дефектов в структуру льна.

Для более детального анализа структуры полученных образцов нами были построены модели объемной структуры поверхности материалов (рис 1Б, 2Б, 3Б).

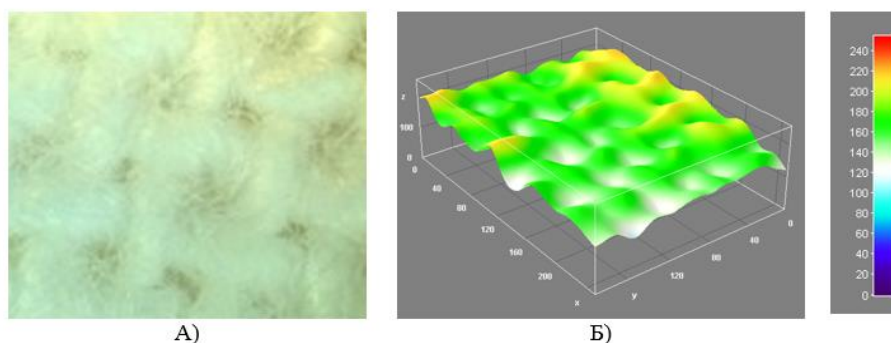


Рис. 1. Структура поверхности образца 1 (ЛМ): А) микрофотография поверхности материала; Б) модель объемной структуры скана

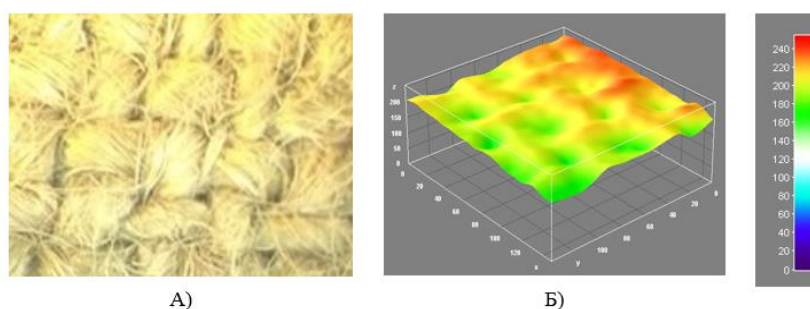


Рис. 2. Структура поверхности образца 2 (ЛМ/Ag⁰_{0,001}): А) микрофотография поверхности материала; Б) модель объемной структуры скана.

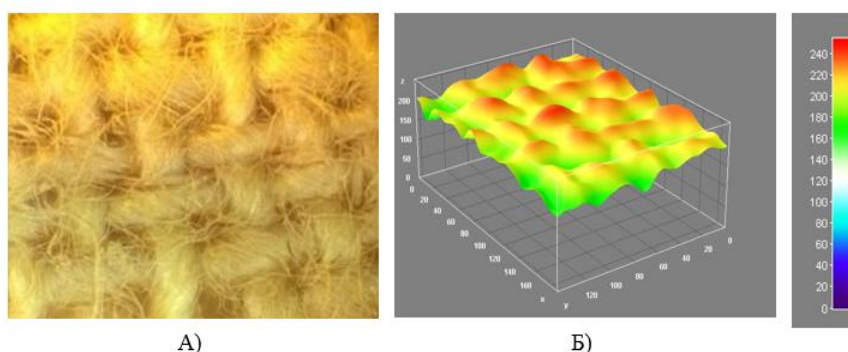


Рис. 3. Структура поверхности образца 3 (ЛМ/Ag⁰_{0,0001}): А) микрофотография поверхности материала; Б) модель объемной структуры скана.

Анализ полученных микроструктур показывает, что для чистого льна наблюдается мелковолоконистая структура, при этом поверхность льна, модифицированного серебра характеризуется равномерным распределением неоднородностей. Из представленных моделей можно видеть, что при восстановлении ионов серебра наночастицы осели на поверхность волокна достаточно ровным слоем, причем оседают они в основном на верхних, выступающих волокнах. При этом необходимо отметить, что поверхности исследуемых гибридных композитных материалов геометрически неоднородны, на них наблюдаются неровности, распространенные равномерно по всей площади композитного материала. Наличие подобных неровностей обусловлено исходной структурой льняных волокон.

В тоже время, сравнительный анализ полученных 3D-моделей показывает, что структура поверхности образца 2 и образца 3 отличается от структуры поверхности образца 1. Так при рассмотрении гибридных материалов в режиме фазового контраста видно, что

поверхность образцов 2 и 3 имеются модуляции. Увеличение высоты поверхности может быть объяснено осаждением наночастиц серебра на поверхности волокнистого материала. Причем образец, полученный в результате обработке материала 0,001 Н раствором нитрата серебра (I), характеризуется наличием более ровного, плотного слоя наночастиц.

В ходе исследования также было выявлено, что полученные материалы обладают высокими антибактериальными свойствами (рис. 4).

Динамика изменения численности бактерий в ходе эксперимента показывает, что в исходных образцах количество бактерий находилось примерно на одном уровне. После погружения волокон с наночастицами серебра в течении четырех недель наблюдалось значительное уменьшение количества бактерий в воде. На шестой неделе антибактериальная активность нанокompозитных материалов на основе наночастиц серебра различной концентрации выравнивается, но при этом она понижается у гибридного материала ЛМ/Ag^{0,0001}, а у материала ЛМ/Ag^{0,001} не изменяется, и они практически становятся на одном уровне.

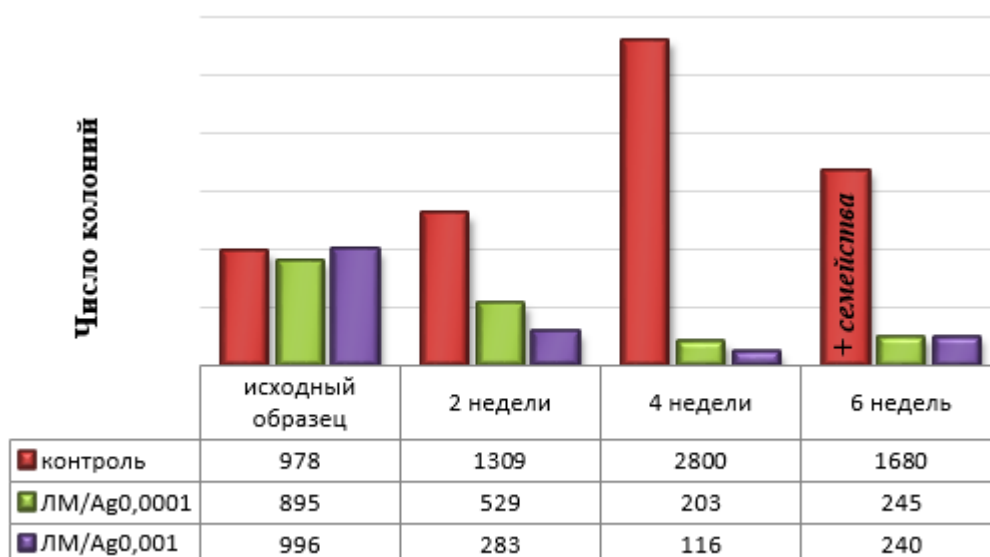


Рис. 4. Изменение численности бактерий в ходе реализации эксперимента

Для оценки безопасности полученных материалов проводился контроль по содержанию ионов серебра в воде.

На данном этапе эксперимента было выявлено, что в течение всего периода проведения исследований превышение ПДК ионов серебра (I) не происходит (рис. 5).

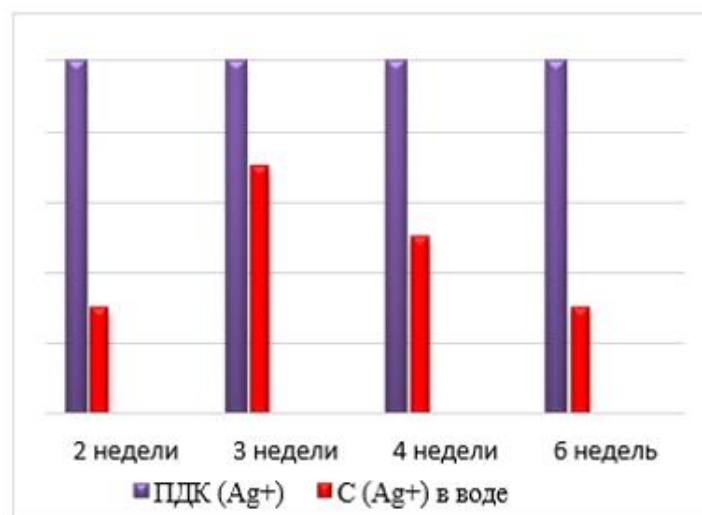


Рис. 5. Сравнительный анализ концентрации ионов серебра (I) в воде с ПДК данных ионов

Анализ полученных диаграмм показывает, что полученные гибридные наноматериалы могут быть использованы для очистки воды.

Выводы

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы:

1. В ходе реализации многочисленных практических исследований было доказано, что уменьшение размера частиц некоторых соединений до нескольких нанометров может изменять цвет, проводимость, механические и другие свойства вещества. При этом данные свойства вещества начинают определяться не только и не столько его химическим составом, сколько размером.
2. Анализ микрофотографий в совокупности с трехмерными изображениями исследуемых материалов, показал, что их поверхность меняется, в результате фиксации на ней наночастиц серебра, что позволяет их использовать в качестве источника наночастиц серебра.
3. Выявлено, что полученные модифицированные материалы характеризуются наличием неровностей различного масштаба, обусловленных фиксацией на поверхности льняной ткани наночастиц серебра. Это позволяет рассматривать возможность применения модифицированных материалов в быту в качестве источника данных частиц.
4. Выявлено, что полученные материалы обладают высокими антибактериальными свойствами, при этом, в процессе их использования не происходит превышение ПДК ионов серебра в воде. Это позволяет рассматривать возможность применения модифицированных материалов в быту, например, для очистки воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев, Г.И. Параметры и корреляции наноструктуры поверхности и свойств полимерных материалов различного функционального назначения. Автореф. дис. ... канд. тех. наук. – СПб., 2013. 19 с.
2. Зяблов, А.Н. Анализ морфологии поверхности молекулярно-импринтированных полимеров / А.Н. Зяблов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. Вып.1 С. 172-175.
3. Еуров, Д.А. Получение коллоидных пленок различной степени разупорядоченности из монодисперсных сферических частиц кремнезема / Д.А. Еуров, Д.А. Курдюков, Е.Ю. Трофимова [и др.] // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. Вып. 8. С. 1605–1611.
4. Игнатов И., Мосин О.В. Методы получения мелкодисперстных наночастиц коллоидного серебра // Интернет-журнал «Науковедение» Том 3 (2014) [Электронный ресурс] – М.: Науковедение, 2014 - Режим доступа: <http://http://naukovedenie.ru/PDF/85TVN314.pdf>, свободный. – Загл. с экрана. - Яз. рус., англ.
5. Котельникова, Н.Е. Модификация льняных материалов частицами меди / Н.Е. Котельникова, А.М. Михаилиди // Химия растительного сырья. 2009. №3. С. 43–48.
6. Михаилиди, А.М. Получение целлюлозных материалов, модифицированных наночастицами металлов и изучение их физико-химических свойств. Автореф. дис. ... канд. хим. Наук. – СПб., 2010. 22 с.
7. Мурадов А.Д., Кырыкбаева А.А. Анализ структуры поверхности полиимидных композиционных пленок с SiO₂ наполнителем методом атомно-силовой микроскопии [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://oaji.net/articles/2014/245-1396693162.pdf>, свободный.
8. Муранов А.Н., Александров И.А., Буянов И.А., Чуднов И.В., Бородулин А.С., Миронов Ю.М., Нелюб В.А. Исследования микроструктуры наномодифицированных полимерных композиционных материалов [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.emtc.ru/media/23.pdf>, свободный.
9. Фарус, О.А. Анализ спектров поглощения гибридных нанокompозитных материалов на основе нанокристаллов сульфидов металлов в матрице поливинилового спирта / О.А. Фарус // Инновации в науке. – 2014. – №30–1. С. 44–49.
10. Фарус, О.А. Анализ влияния условий синтеза на структуру поверхности пленок, полученных на основе гелей на основе тетраэтоксисилана / О.А. Фарус, Д.А. Айтасова, М.В. Левина, К.Н. Афонина // В мире научных открытий. – 2015. – №4.1 (64). – С. 679-686.
11. Фарус О.А. Исследование влияния типа катализатора на процессы гелеобразования золь-гель систем на основе тетраэтоксисилана // Интернет-журнал «Науковедение» Том 7, №4 (2015) [Электронный ресурс]-М.: Науковедение, 2015 - Режим доступа: <http://naukovedenie.ru/PDF/64TVN415.pdf>, свободный. – Загл. с экрана. - Яз. рус., англ.

Рецензент: Безрядин Сергей Геннадьевич, кандидат химических наук, доцент кафедры «Химии», ФГБОУ ВПО «Оренбургский государственный аграрный университет».

Farus Oksana Anatolievna
Orenburg State Pedagogical University
Russia, Orenburg
E-mail: farusok@yandex.ru

Analysis of the surface structure of the fibrous composite materials of the type LC/Ag⁰ and the confirmation of possibility of their use as antibacterial materials

Abstract. The article presents the results of a study to determine the feasibility of the use of modified composite materials based on natural fibers modified with silver nanoparticles. These materials include two or more of the dispersed phase, in consequence, they belong to heterogeneous systems. Composite materials consist of a matrix which forms a continuous phase and the filler. In the experiment, we obtained the materials, which are matrix systems consisting of a continuous phase (matrix) and discrete particles. Such materials are currently widely spread. This is due to the fact that the properties of these materials strongly depends on the nature of matrix and discrete particles. Therefore, the article describes a method of production of modified fibrous composite materials with silver nanoparticles. To assess the nature of changes in the structure of the obtained materials was analyzed the variation of surface morphology of fibres type LC/Ag⁰ from the nature of the deposited particles. It is shown that the deposition of metal nanoparticles leads to the increase of the degree of heterogeneity of the surface. As a result of the experiment was to visualize the surface topography of the obtained materials with the help of 3D modeling.

Keywords: hybrid materials; modified materials; structural materials; flax fiber; polymers; silver nanoparticles; a matrix; a discrete particle; surface morphology; 3D modeling .

REFERENCES

1. Vorobiev, G.I. Parameters and the correlation of the nanostructure and surface properties of polymeric materials of different functional purpose. Abs. of dis. ... candidate of technical Sciences. – SPb., 2013. 19 p.
2. Zyablov, A.N. Analysis of surface morphology of molecular-imprinted polymers / A.N. Zyablov // Sorption and chromatographic processes. 2008. Vol. 8. R.1 P. 172-175.
3. Eurov, D.A. preparation of colloidal films with different degrees of disorder from monodisperse spherical silica particles / D.A. Eurov, D.A. Kurdyukov, E. Trofimova Yu. [and other] // Physics of the solid state. 2013. Vol. 55. R. 8. P. 1605-1611.
4. Ignatov I., Mosin O.V. melkodispersnykh Methods of producing nanoparticles of colloidal silver // Internet-zhurnal «Naukovedenie» Vol. 3 (2014) [Elektronnyj resurs] – M.: the science of Science, 2014 - access Mode: <http://naukovedenie.ru/PDF/85TVN314.pdf> svobodnyj. - Zagl. s jekrana. - Jaz. rus., angl.
5. Kotelnikova, N.E. Modification of linen material particles of copper / N.E. Kotelnikov, A.M. Mihailidi // Chemistry of vegetable raw materials. 2009. №3. P. 43-48.
6. Michailidi, A.M. Production of cellulosic materials modified with metal nanoparticles and study of their physico-chemical properties. Abs. of dis. ... candidate. chem. Sciences. – SPb., 2010. 22 p.
7. Muradov A.D., Kyrykbaeva A.A. Analysis of the surface structure of polyimide composite films with SiO filler by means of atomic force microscopy [Elektronnyj resurs]. Rezhim dostupa: <http://oaji.net/articles/2014/245-1396693162.pdf>, svobodnyj.
8. Muranov, A.N., Aleksandrov I.A., Buyanov, I.A., Chudnov I.V., Borodulin A.S., Mironov Yu.M., Nelum V.A. Microstructure analysis of nanomodified polymer composite materials [Elektronnyj resurs]. Rezhim dostupa: <http://www.emtc.ru/media/23.pdf>, svobodnyj.
9. Farus, O.A. Analysis of the absorption spectra of hybrid nanocomposite materials based on nanocrystals of metal sulfides in a matrix of polyvinyl alcohol / Farus O.A. // Innovations in science. – 2014. №30-1. P. 44–49.
10. Farus, O.A. Analysis of influence of synthesis conditions on the surface structure of films derived from gels based on tetraethoxysilane / O.A. Farus, D.A. Aitasheva, V.M. Levin, K.N. Afonina // In the world of scientific discoveries. – 2015. – №4.1 (64). – P. 679-686.
11. Farus O.A. Research of influence of type of catalyst on the gelation process of Sol-gel systems based on tetraethoxysilane // Internet-zhurnal «Naukovedenie» Vol. 7, №4 (2015) [Elektronnyj resurs]-M.: the science of Science, 2015 - Rezhim dostupa: <http://naukovedenie.ru/PDF/64TVN415.pdf> svobodnyj. – Zagl. s jekrana. - Jaz. rus., angl.