

## ТЕПЛОФІЗИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

УДК 536.6:537.9:579.69

Лисенков Е.А.<sup>1</sup>, Стрюцький О.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Чорноморський національний університет імені Петра Могили, Миколаїв,  
ealysenkov@ukr.net

<sup>2</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

### Вплив наночастинок срібла на структуру та функціональні властивості антимікробних полімерних нанокомпозитів на основі поліетиленоксиду

У роботі було розроблено новий підхід до синтезу наночастинок срібла. Використовуючи методи електронної мікроскопії, диференціальної сканувальної калориметрії, імпедансної спектроскопії та диско-дифузійний мікробіологічний метод було вивчено досліджено структуру та властивості антимікробних нанокомпозитних матеріалів на основі поліетиленоксиду та синтезованих частинок срібла. У результаті було отримано наночастинки срібла із середнім розміром близько 8-10 нм. Встановлено, що стабілізовані наночастинки срібла істотно впливають на основні характеристики температурних переходів та електричні властивості полімерної матриці при відносно низьких концентраціях нанонаповнювача (1-2%). Загальна електропровідність систем зростає на два порядки при введенні 2 % наповнювача. Нанокомпозитний матеріал, який містить 2 % наночастинок срібла виявляє значну активність щодо *Staphylococcus aureus* (зона інгібування 22 мм).

**Ключові слова:** наночастинки срібла, полімерні нанокомпозити, електропровідність, теплофізичні характеристики, антимікробні властивості.

Полімерні композитні матеріали, наповнені частинками металів, дедалі активніше використовуються у світовій практиці. Практичне застосування таких матеріалів постійно зростає, що викликано тим, що вони поєднують оптимальні властивості полімерів та неорганічних частинок [1, 2]. Особливе місце серед металополімерних композитів займають матеріали із включенням наночастинок срібла (AgNPs). Показано, що властивості наносрібла відрізняються від властивостей масивного матеріалу [3], та антимікробна активність обумовлена з одного боку високою концентрацією іонів срібла, що у розчин з наночастинок, з іншого – пролонгованим терміном такого роду впливу [4].

**Постановка задачі.** Для виготовлення матеріалів на основі полімеру та наночастинок срібла існують багато методів. Серед цих методів є плазмове нанесення, іонна імплантація, обробка розплаву, пошарового нанесення на волокно, лиття розчину та органічно-неорганічне гібридне покриття тощо [5]. Ці методи мають як свої переваги, так і недоліки. Тому підбір методу виготовлення є складною задачею і потребує подальшого вивчення.

Особливу увагу також приділяють вибору полімерної матриці. Цей вибір безпосередньо залежить від бажаного комплексу фізико-механічних та функціональних властивостей матеріалу. Серед матриць для створення полімерних

нанокомпозитів використовують як термопластичні, так і термореактивні полімери. Поліетиленоксид (ПЕО), серед інших добре вивчених полімерів, є матрицею, яка добре підходить для інкапсуляції металевих наночастинок, таких як срібло. У роботі [6], автори досліджували нанокомпозити на основі поліетиленоксиду та наночастинок срібла (AgNPs), Ці матеріали були розроблені як нові активні антимікробні та антибіоплівкові покриття. Колоїди срібла були синтезовані методом наносекундної лазерної абляції в розчині з використанням органічного розчинника, щоб забезпечити довготривалу стабільність наноколоїдів і хорошу розчинність у полімерному розчині. AgNPs були включені в біорозкладну полімерну матрицю для виготовлення композитних плівок.

Отже, поєднання матриці поліетиленоксиду та наночастинок срібла у новому матеріалі є перспективним і потребує подальшого вивчення. Тому метою даної роботи було розробка нового матеріалу на основі поліетиленоксиду та наночастинок срібла, а також дослідження його функціональних властивостей.

**1. Експериментальна частина.** Поліетиленоксид (ПЕО 1000),  $HO[-CH_2-CH_2-O-]_nH$  ( $n \approx 22$ ) молекулярної маси  $M_w = 1000$ , виробництва компанії Aldrich, був обраний полімерною матрицею. При  $T = 298$  К ПЕО-1000 є твердою речовиною з густиною  $\rho = 1070$  кг/м<sup>3</sup>. Температура плавлення  $T_{пл} \approx 34-35$  °С.

Циклічний ангідрид 2-сульфобензойної кислоти (“Aldrich”  $\geq 95\%$ ), N-метилімідазол (“Aldrich”, 99%),  $AgNO_3$  (фарм.) і тринатрійцитрат ( $C_6H_5O_7Na_3$ , фарм.) використовували без додаткової очистки; гіперрозгалужений аліфатичний олігоестерполіол Boltorn®H30 (“Perstorp” Sweden) ММ 3500 (еквівалентна ММ олігомеру за гідроксильними групами, визначена методом ацилювання, складає 117 г/екв) очищали шляхом переосадження з ацетону в етер з наступною сушкою в вакуумі (1-3 мм.рт.ст.) при температурі 25-30°С протягом 6 год; диметилформамід (ДМФА) переганяли при залишковому тиску 1-3 мм.рт.ст, а етанол та діетиловий етер використовували без перегонки.

Синтез аніонної протонної олігомерної іонної рідини гіперрозгалуженої будови ГР- $([SO_3]^- [HMim]^+)_32$  здійснювали в дві стадії у відповідності з раніше розробленою нами методикою [7]. На першій стадії проводили вичерпне ацилювання олігоестерполіолу (містить 32 кінцеві первинні гідроксильні груп) циклічним ангідридом 2-сульфобензойної кислоти в ДМФА при 80-90°С з наступним частковим видаленням розчинника при зниженому тиску, висаджуванням продукту реакції в етер та сушкою вакуумі. На другій стадії отриманий продукт реакції нейтралізували N-метилімідазолом в етанолі за кімнатної температури з наступним частковим випарюванням розчинника, висаджуванням отриманої сполуки в етер, очисткою переосадженням зі спирту в етер та сушкою в вакуумі.

Синтез наночастинок  $Ag(0)$  здійснювали відновленням іонів  $Ag(I)$  в складі  $AgNO_3$  тринатрійцитратом в присутності розробленого нами олігомеру гіперрозгалуженої будови ГР- $([SO_3]^- [HMim]^+)_32$  як стабілізатора їх поверхні. Метод синтезу наночастинок срібла та їх стабілізація за допомогою гіперрозгалужених олігомерів є новим, порівняно із традиційними підходами. До 0,941 г (0,002202 екв) ГР- $([SO_3]^- [HMim]^+)_32$  в 22 мл води добавляли 0,125 г (0,000734 екв)  $AgNO_3$  в

8 мл води, перемішували суміш 10 хв за кімнатної температури, добавляли 0,731 г (0,002833 екв)  $C_6H_5O_7Na_3$  в 30 мл води та перемішували ще 10 хв. Далі температуру розчину піднімали до  $100^\circ C$  та кип'ятили зі зворотним холодильником 1 год. При цьому колір розчину змінювався від жовтого до коричневого. Розчин фільтрували, воду випарювали при  $70-75^\circ C$ , отриманий у вигляді коричневого осаду продукт вакуумували при залишковому тиску 1-3 мм.рт.ст. і температурі  $75-80^\circ C$ , промивали етанолом та сушили в вакуумі (1-3 мм.рт.ст.) при  $75-80^\circ C$ . Вихід продукту 0,868 г (85,2%). Отриманий продукт являє собою коричневий порошок розчинний у воді та нерозчинний в органічних розчинниках.

Нанокompозити були приготовані методом ультразвукового змішування у розплаві за допомогою ультразвукового диспергатора УЗД-А650. Час диспергування становив 5 хв, потужність – 150 Вт.

Структурну організацію наночастинок було отримано за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа ПЕМ-125К у Центрі колективного користування науковим обладнанням «Лабораторія матеріалознавства геліоенергетичних, сенсорних та наноелектронних систем».

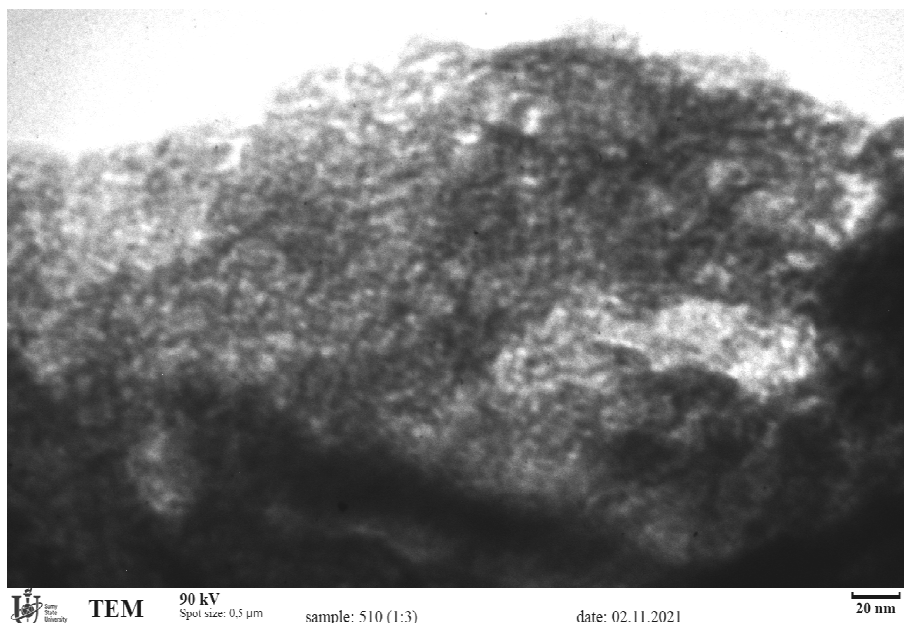
Дослідження температурних залежностей теплового потоку виконували в сухій атмосфері повітря в інтервалі температур від  $-70^\circ C$  до  $200^\circ C$  при швидкості нагрівання  $10^\circ C/хв$  методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) на приладі DSC-60 Plus (Японія). Абсолютна похибка визначення температури фазових та релаксаційних переходів становила  $0,1^\circ C$ .

Електричні властивості досліджували методом імпедансної спектроскопії, реалізованої на базі імпедансметра Е7-20. Частотний інтервал вимірювання становив від 10 Гц до 1 МГц. Товщина зразків становила 100 мкм.

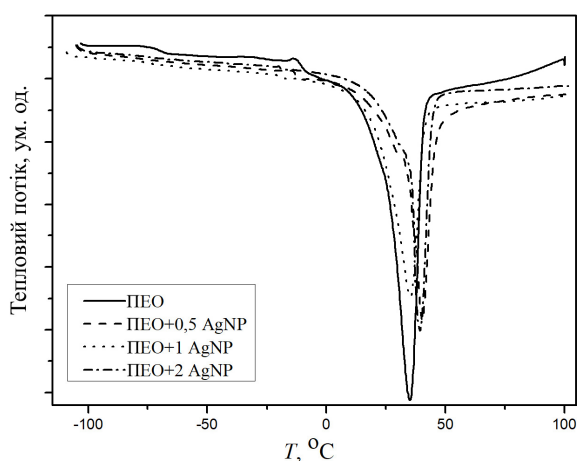
Антимікробну активність нанокompозитів вивчали методом дифузії в агар на твердому поживному середовищі МН (Мюллера-Хінтона). Чашки Петрі з поживним середовищем МН засівали  $10\mu L$  інокуляту тест-мікроорганізмів *S. aureus* та *E. coli* з розрахунку  $2 \cdot 10^5$  КУО/мл. Попередньо виготовлені зразки нанокompозитів з наночастинками срібла розрізали на диски діаметром 10 мм та поміщали на поверхню поживного середовища, засіяного тест-мікроорганізмами. Чашки інкубували 24 год за температури  $37^\circ C$ . Показником антимікробної активності була наявність чіткої вільної від мікроорганізмів зони навколо диска нанокompозиту з наночастинками срібла. Чим більша зона навколо диска, тим вища інгібувальна ефективність зразка. Контролем слугував диск нанокompозиту без наночастинок срібла. Дослід повторювали тричі. Достовірність результатів оцінювали за *t*-критерієм Стьюдента.

**2. Результати та обговорення.** Для характеристики отриманих матеріалів на основі поліетиленоксиду та наночастинок срібла проводили дослідження структурних особливостей, основних характеристик температурних переходів та електричних властивостей, а також антимікробної активності.

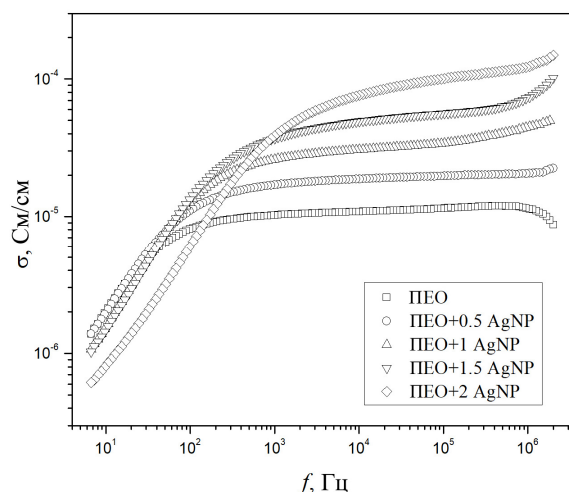
**Мікроструктурні особливості наночастинок срібла.** На рис. 1 приведена мікрофотографія для наночастинок срібла, що здійснювали відновлення іонів  $Ag(I)$  в складі  $AgNO_3$  тринатрійцитратом у присутності розробленого нами іонвмісного олігомеру гіперрозгалуженої будови як стабілізатора їх поверхні.



**Рис. 1.** ПЕМ зображення для наночастинок срібла у порошкоподібному стані.



**Рис. 2.** Залежності теплового потоку від температури наноконкомпозитів на основі ПЕО, наповненого наночастинами срібла



**Рис. 3.** Частотна залежність електропровідності для систем ПЕО-AgNP.

Мікрофотографія отримана за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа для сухого дрібнодисперсного порошку із синтезованих наночастинок. На фотографії спостерігаються роєподібна структура, що складається із нанорозмірних частинок. Видно, що частинки мають структуру типу ядро-оболонка, де наночастинка срібла є ядром, а органічний стабілізатор – оболонкою. Аналіз мікрофотографій показав, що середній розмір отриманих наночастинок становить 8-10 нм.

**Особливості температурних переходів у системі ПЕО-наночастинки срібла.** На рис. 2 представлені дані диференціальної сканувальної калориметрії для систем на основі ПЕО в температурному інтервалі від -100 до 100 °С.

Для всіх наноконкомпозитів на залежностях теплового потоку від температури спостерігається два температурних переходи: склування та плавлення. Процес розсклування відбувається в температурному інтервалі -81 – -76 °С. Інтенсивні

**Таблиця 1.** Температури переходів, ентальпія плавлення та ступінь кристалічності нанокомпозитів на основі ПЕО.

Назва	$T_{g_2}$ , °C	$T_m$ , °C	$\Delta H_m$ , Дж/г	$\chi_c$ , %
ПЕО	-78.2	35.3	125.2	75.3
ПЕО+0,5% AgNP	-77.4	34.8	89.2	50.8
ПЕО+1% AgNP	-76.1	32.1	83.2	47.4
ПЕО+2% AgNP	-77.7	33.7	86.2	48.5

максимуми в області температур від -10 до 60 °C вказують на плавлення кристалічної фази ПЕО. У табл. 1 наведені основні характеристики процесу плавлення для ПЕО та нанокомпозитів на його основі.

З рис. 2 та табл. 1 видно, що наночастинки срібла значно впливають на температуру плавлення  $T_m$  та склування  $T_g$  полімерної матриці ПЕО. Дана відмінність проявляється у температурах фазових та релаксаційних переходів нанокомпозитів, які змінюються зі збільшенням вмісту наповнювача, проявляючи екстремальну поведінку. Як температура плавлення, так і температура склування спочатку знижуються, при збільшенні вмісту наповнювача у системі.

При вмісті наповнювача, що складає 1 % відповідні температури набувають свого мінімального значення. Після зростання кількості AgNP у системі спостерігається незначне підвищення температур плавлення та склування.

Із залежностей теплового потоку від температури було розраховано ступінь кристалічності нанокомпозитів на основі ПЕО, за допомогою рівн. (1) [8]:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,c}}, \quad (1)$$

де  $\Delta H_m$  – виміряна ентальпія плавлення,  $\Delta H_{m,c}$  – ентальпія плавлення 100% кристалічного полімера (для ПЕО,  $\Delta H_{m,c} = 165,5$  Дж/г [8]).

Значення ступеня кристалічності для досліджуваних систем, розраховані за рівн. (1), приведені в табл. 1. Видно, що введення наночастинок срібла у полімерну матрицю, призводить до значного зниження кристалічності ПЕО.

При низькому вмісті AgNP (< 1%) наявність розвиненої поверхні наповнювача перешкоджає процесам теплового руху молекул полімерної матриці і, таким чином, впливає на її основні характеристики температурних переходів. Це знижує кристалічність і температуру плавлення при концентрації AgNP 1%, утворюється мережа, подібна до перколяційної сітки вуглецевих нанотрубок [9]. При вмісті наповнювача більше 1% наночастинки починають утворювати агрегати (можливо, не змочуються матрицею), що призводить до зменшення поверхні наповнювача, яка здатна взаємодіяти з матрицею.

**Електричні властивості систем ПЕО-AgNP.** Оскільки срібло має високу електропровідність, необхідно було вивчити вплив AgNP на електричні властивості нанокомпозитів на основі ПЕО. Для цього вивчали залежність електричних характеристик матеріалів від частоти методом імпедансної спектроскопії. На рис. 3 приведені частотні залежності електропровідності від вмісту наночастинок срібла у широкому інтервалі частот від 10 Гц до 1 МГц.

З рис. 3 видно, що вказані залежності мають нелінійних характер. Дані залежності можна умовно розділити на дві ділянки: область зростання електропровідності та область плато. Перша область пов'язана із так званим «ефектом блокування електроду» і, по суті, є поляризацією Максвелла-Вагнера-Сілларса (*Maxwell–Wagner–Sillarseffect*). Область плато відповідає електропровідності, яка не залежить від частоти і є електропровідністю при постійному струмі –  $\sigma_{dc}$ . З рис. 3 видно, що перехід від поляризаційних ефектів до області постійного струму спостерігається при різних частотах. При цьому зі збільшенням вмісту наповнювача частота такої зміни зростає. Цей ефект пов'язаний зі збільшенням площі міжфазного шару.

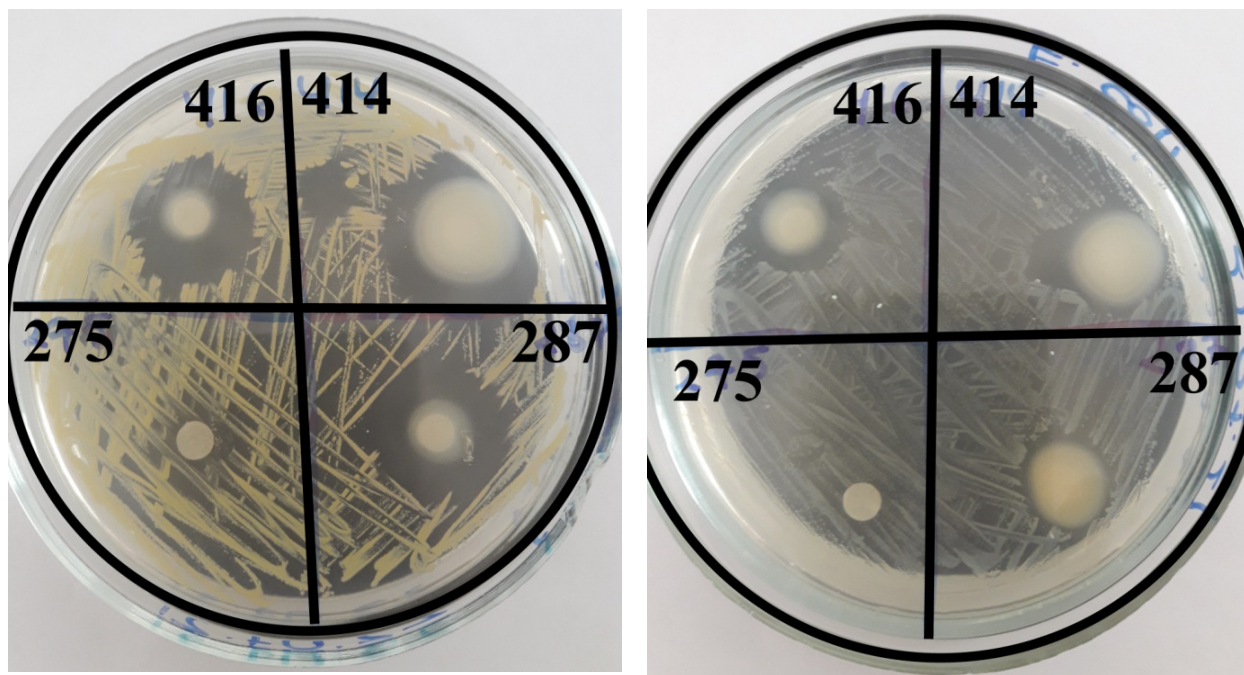
Аналізуючи загальний рівень електропровідності постійного струму можна констатувати, що зі збільшенням вмісту AgNP цей рівень зростає. При цьому електропровідність досягає рівня  $10^{-4}$  См/см при вмісті наповнювача рівному 2 %. Цей ефект пов'язаний зі збільшенням вмісту більш електропровідних, у порівнянні із полімерною матрицею, частинок у системі. Однак варто відмітити, що отриманий рівень електропровідності є значно нижчим за електропровідність чистого срібла. Це пояснюється тим, що наночастинки срібла були стабілізовані йонною рідиною, яка, по суті, є гіперрозгалуженим полімером. Полімер створює навколо частинки оболонку, яка перешкоджає прямому проходженню носіїв заряду через частинки срібла. Тому для досліджуваних нанокомполітичних систем зростає вплив поляризаційних ефектів, а рівень електропровідності є значно нижчим за срібло.

**Інгібуючі властивості систем ПЕО-наносрібло.** Природне походження досліджуваних полімерних систем є свідченням їх лояльності до довкілля і до організму людини зокрема, що відкриває широкі перспективи їх застосування у біології, медицині, фармакології тощо. З огляду на це слід було вивчити інгібуючі властивості цих матеріалів щодо грам-позитивних та грам-негативних бактерій. Нанокомполіти на основі ПЕО та наночастинок срібла демонструють високу антимікробну активність щодо штамів *S. aureus* та *E. coli*. Після 24 год інкубування при 37 °С спостерігалася наявність чистої зони навколо контурів плівок, що вказує на інгібування росту мікроорганізмів (рис. 4 і табл. 2).

Встановлено, що антимікробна активність срібловмісних нанокомполітичних залежить від вмісту наночастинок. Так для системи, яка містить 0.5 % наносрібла не спостерігається інгібіція мікроорганізмів. Такий ефект пов'язаний із недостатньою кількістю наповнювача у системі. Для матеріалів, які містять 1 % і більше AgNP гальмується ріст усіх досліджуваних бактерій.

**Таблиця 2.** Значення діаметрів (у мм) зон затримки росту мікроорганізмів (зон інгібіції) у середовищі Мюллера-Хінтона.

Назва	<i>Staphylococcus aureus</i> (золотистий стафілокок)	<i>Escherichiacoli</i> (кишкова паличка)
275 (0.5% AgNP)	–	–
287 (1.0% AgNP)	20 ± 2	13 ± 1
416 (1.5% AgNP)	20 ± 1	16 ± 1
414 (2.0% AgNP)	22 ± 1	16 ± 2



а)

б)

**Рис. 4.** Антимікробна активність срібловмісних нанокompatивів, на основі ПЕО щодо штамів *S. aureus* (а) та *E. coli* (б).

Як і очікувалося, найвищу антимікробну активність проявляють зразки, які містять 2 % наносрібла. Для цього зразка характерна зона інгібіції для бактерій золотистого стафілококу становить 22 мм, що є дуже близьким до ефекту антибіотиків. Отримане значення антимікробної активності для *S. aureus* виявилися значно вищими за значення, отримані авторами роботи [10] для покриттів на основі поліетиленоксиду та наночастинок срібла. У вказаній роботі зона інгібіції при наповненні 2,5 % наночастинок срібла становила 16 мм.

**Висновки.** У даній роботі було запропоновано новий підхід до синтезу стабілізованих наночастинок срібла та досліджено функціональні властивості антимікробних полімерних нанокompatивних матеріалів на основі поліетиленоксиду. Використовуючи новий підхід для синтезу було отримано наночастинок срібла із середнім розміром близько 8-10 нм. Отримані наночастинок представляють собою об'єкти типу «ядро-оболонка». Встановлено, що стабілізовані наночастинок срібла суттєво впливають на основні характеристик температурних переходів та електричні властивості полімерної матриці при відносно низьких концентраціях нанонаповнювача (~ 1-2%). При цьому температури фазових та релаксаційних переходів, а також ступінь кристалічності полімерної матриці проявляють екстремальну поведінку зі збільшенням вмісту наповнювача у системі. Показано, що електропровідність досліджуваних систем зростає зі зростанням вмісту наночастинок у системі. При вмісту 2 % наповнювача електропровідність досягає рівня  $10^{-4}$  См/см. Нанокompatив, який містить 2 % наночастинок срібла виявляє значну активність щодо *Staphylococcus aureus* (зона інгібу-

вання 22 мм). Розроблені матеріали з покращеними функціональними характеристиками в майбутньому можуть бути використані як антимікробні покриття, антимікробні плівки та креми, а також будівельні вироби з необхідними функціональними характеристиками та антимікробною функцією.

### Література:

1. *Wan J., Fan B., Thang S.H.* Sonochemical preparation of polymer–metal nanocomposites with catalytic and plasmonic properties // *Nanoscale Adv.* –2021. – Vol. 3. – P. 3306-3315.
2. *Giliopoulos D., Zamboulis A., Giannakoudakis D., Bikiaris D., Triantafyllidis K.* Polymer/Metal Organic Framework (MOF) Nanocomposites for Biomedical Applications // *Molecules.* – 2020. – Vol. 25, № 1. – P. 185.
3. *Olmos D., González-Benito J.* Polymeric Materials with Antibacterial Activity: A Review // *Polymers (Basel).* – 2021. – Vol. 13, № 4. – P. 613.
4. *Polívková M., Hubáček T., Staszek M., Švorčík V., Siegel J.* Antimicrobial Treatment of Polymeric Medical Devices by Silver Nanomaterials and Related Technology // *Int. J. Mol. Sci.* – 2017. – Vol. 18. – P. 419.
5. *Jokar M., Loeschner K., Nafchi A.M.* Modeling of Silver Migration from Polyethylene Nanocomposite Package Response Surface Methodology // *International Journal of Food Engineering.* – 2016. – Vol. 2, № 2. – P. 96-102.
6. *Sportelli M.C., Izzi M., Volpe A., Clemente M., Picca R.A., Ancona A., Cioffi N.* Novel polyethylene oxide coatings implementing ultra-stable laser-ablated silver nanoparticles // *Applied Surface Science.* – 2020. –Vol. 507. – P. 145-156.
7. *Shevchenko V.V., Stryutsky A.V., Klymenko N.S. et. al.* Protic and aprotic anionic oligomeric ionic liquids // *Polymer.* – 2014. – Vol. 55, № 16. – P. 3349-3359.
8. *Lysenkov E.A., Klepko V.V., Golovanets V.M., Demchenko V.L.* Electric field effect on the percolative behavior of systems based on polyethylene glycol and carbon nanotubes // *Ukrainian Journal of Physics.* – 2014. – Vol. 59, № 9. – P. 906–914.
9. *Lysenkov E.A., Klepko V.V., Lysenkova I.P.* Features of Microstructure and Percolation Behavior of Polypropylene Glycol, Filled by Multiwalled Carbon Nanotubes // *Journal of Nano- and Electronic Physics.* – 2017. – Vol. 9, № 5. – P. 05021.
10. *Rujitanaroj P., Pimpha N., Supaphol P.* Preparation of Ultrafine Poly (ethylene oxide) / Poly (ethylene glycol) Fibers Containing Silver Nanoparticles as Antibacterial Coating // *2nd IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems.* – 2007. – 1065-1070.



*Lysenkov E.A., Stryutsky O.V.*

## **The effect of silver nanoparticles on the structure and functional properties of antimicrobial polymer nanocomposites based on polyethylene oxide**

### SUMMARY

*The presence of antibacterial materials in biomedicine and related fields of science and technology has become essential. Excellent antibacterial activity and low cytotoxic potential of silver nanoparticles generally depend not only on their size, but also on the distribution in matrix media. The development of stabilized polymer-silver nanocomposites containing nanoparticles is considered to be one of the most promising solutions. We developed a new approach to the synthesis of silver nanoparticles. The structure and properties of antimicrobial nanocomposite materials based on polyethylene oxide and synthesized silver particles were studied using the methods of electron microscopy, differential scanning calorimetry, impedance spectroscopy and disk-diffusion microbiological method. As a result, silver nanoparticles with an average size of about 8-10 nm were obtained. It was established that stabilized silver nanoparticles significantly affect the thermophysical and electrical properties of the polymer matrix at relatively low concentrations of the nanofiller (1-2%). The total electrical conductivity of the systems increases by two orders of magnitude when 2% filler is added. Nanocomposite material containing 2% of silver nanoparticles shows significant activity against *Staphylococcus aureus* (inhibition zone 22 mm). The novel approach for synthesis of stabilized silver nanoparticles open a new window of possibilities in the development of new antimicrobial materials, based on various polymer matrix: from thermoplastic to elastic. The developed materials with improved functional characteristics in the future can be used as antimicrobial coatings, antimicrobial films and creams, as well as construction products with the necessary functional characteristics and antimicrobial function.*

**Keywords:** *silver nanoparticles, polymer nanocomposites, electrical conductivity, thermophysical properties, antimicrobial properties.*