

О.О. Сап'яненко¹, Л.С. Дзюбенко¹, П.П. Горбик¹, М.В. Цебренок²,
І.А. Мельник², Н.М. Резанова²

Вплив нанодисперсної бактерицидної добавки срібло/глинозем на властивості поліпропіленових ниток

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України, вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ-164; e-mail: ryash@i.ua

²Київський національний університет технологій та дизайну, вул. Немировича-Данченка, 2,
01011, Київ-11, e-mail: mfibers@ukr.net

Одержано поліпропіленові нитки, що містять комбіновану добавку Ag/Al₂O₃. Досліджено вплив добавки на реологічну поведінку розплаву поліпропілену (ПП), формування кристалічної структури та фізико-механічні властивості композитних ниток. Встановлено, що нитки містять частинки срібла, принаймні частина яких нанодисперсна. Присутність Ag/Al₂O₃ не змінює режиму течії розплаву ПП, але викликає зростання в'язкості розплаву та значення максимально можливої фільтрної витяжки. Встановлено підвищення міцності на розрив та модуля пружності композитних ниток. Вплив Ag/Al₂O₃ на структуру проявляється у розширенні температурного інтервалу плавлення ПП, а також у зростанні температури основного піку T_{пл}. Це вказує на те, що більшість кристалітів ПП сформована за підвищеної температури, тобто за умов, більш наближених до рівноважних, що сприяє утворенню крупніших та досконаліших кристалітів.

Ключові слова: поліпропіленові нитки, нанодисперсна добавка, срібло, глинозем.

Стаття постуила до редакції 23.07.2013; прийнята до друку 15.09.2013.

Вступ

Бактерицидні властивості срібла добре відомі. Препаратам срібла як антисептикам притаманний широкий спектр бактерицидної, віруліцидної та фунгіцидної дії, тому вони знаходять широке застосування в медичній практиці. Для підвищення ефективності антисептичної дії срібла використовують комбінований дисперсний матеріал: наночастинки срібла наносять на поверхню оксидів металів, зокрема Al₂O₃, який і сам проявляє антисептичні властивості. Такі матеріали використовують для знезараження питної води та для кількісного видалення основних пестицидів із внутрішніх водойм [1, 2].

Поліпропіленові нитки широко застосовуються в хірургії як шовний матеріал, а сітки з поліпропіленових ниток – як ендопротези у відновлювальній хірургії [3]. Матеріали медичного призначення на основі поліпропілену (ПП) відповідають основним вимогам, які поставлені до них, а саме: не піддаються деструкції та гідролізу, зберігають високу міцність на розрив та еластичність після десятиліть перебування в організмі. До переваг поліпропіленового шовного матеріалу відносять гнучкість, відсутність капілярності, надійність

утримування вузла.

Створення бактерицидних поліпропіленових матеріалів для потреб медицини є актуальним завданням, бо їх виробництво в Україні практично відсутнє. Перспективним і актуальним шляхом вирішення проблеми є введення в ПП бактерицидних добавок.

Мета роботи – одержати поліпропіленові композитні нитки з нанодисперсною добавкою Ag/Al₂O₃ і дослідити її вплив на структуру та фізико-механічні властивості композитних ниток.

I. Експериментальна частина

Комбіновану добавку Ag/Al₂O₃ створювали на основі пірогенного глинозему (дослідної партії виробництва Калуського експериментального заводу ІХП НАН України) з величиною питомої поверхні 145 м²/г. Спочатку із спиртового розчину адсорбували нітрат срібла на поверхню частинок оксиду алюмінію, далі сушили на повітрі, а потім проводили термообробку в муфельній печі за температури 550° С впродовж 15 хв.

Для одержання ниток використовували ізотактичний ПП марки 21060 (ТУ 6-05-1756-78)

виробництва Лисичанського хімічного заводу з $T_{пл} 168^\circ C$ та в'язкістю розплаву $300 \text{ Па}\cdot\text{с}$ за напруги зсуву $t = 5,69 \cdot 10^4 \text{ Па}$. Композити ПП з добавками одержували екструзією на комбінованому черв'ячно-дисковому екструдері ЛГП-25.

В'язкісні властивості розплавів досліджували методом капілярної віскозиметрії з використанням мікровіскозиметра постійного тиску МВ-2 в діапазоні напруг зсуву $(0,1 - 5,69) \cdot 10^4 \text{ Па}$ та температурі $190^\circ C$. Режим течії розплаву n визначали за тангенсом кута нахилу дотичної в даній точці кривої течії до вісі абсцис. Вплив добавок на прядомість розплавів сумішей характеризували величиною максимально можливої фільєрної витяжки (Φ_{max}), яку визначали як відношення швидкості прийому затверділого струменю до швидкості витікання розплаву з формувального отвору. Ця величина характеризує здатність розплаву до подовжнього деформування.

Мононитки формували на лабораторному стенді за температури $190^\circ C$, а термоорієнтаційне витягування здійснювали при $T = 150^\circ C$, з кратністю 7. Лінійну густину T в текс вимірювали згідно з ГОСТ 10878-70. Міцність P в МПа, розривне видовження ϵ в % визначали за допомогою розривної машини КТ 7010 AZ (Таїланд) згідно з ГОСТ 6611.2-73. Початковий модуль розраховували за формулою $E = l_0 P_{3\%} / (l_1 - l_0) S$, де l_0 – початкова затискна довжина (0,5 м), l_1 – довжина нитки (м) після видовження до 3 %; S – площа поперечного перетину нитки (мм^2); $P_{3\%}$ – міцність нитки за видовження до 3 % (Н).

З метою вивчення закономірностей фазових переходів у полімерних матеріалах реєстрували термограми на дериватографі Q-1500 D фірми МОМ, Будапешт. Використовували платинові тиглі, як еталон брали Al_2O_3 . Зразки подрібнювали, досліджувана проба складала 120 - 200 мг. Термограми процесу плавлення реєстрували за швидкості нагрівання 5 град/хв в інтервалі температур від кімнатної до $200^\circ C$, після чого записували криві кристалізації розплаву за швидкості охолодження $1,5 \text{ град/хв}$. З термограм визначали температури початку плавлення (T_1), плавлення ($T_{пл}$), завершення плавлення (T_2), а також температури початку кристалізації (T_3), кристалізації ($T_{кр}$), температури завершення кристалізації ПП (T_4). Точність визначення температур плавлення та кристалізації складала $\pm 2^\circ C$.

Для визначення розміру частинок срібла реєстрували спектри відбиття порошоків, екструдатів та ниток на спектрометрі Perkin Elmer Lambda 35.

II. Результати та їх обговорення

Одержана добавка Ag/Al_2O_3 мала пухнастий вигляд подібно до вихідного пірогенного глинозему та була забарвлена в жовтий колір. Її питома поверхня, визначена за методом теплової десорбції аргону, складала $134 \text{ м}^2/\text{г}$. Вміст срібла в комбінованій добавці складав 0,5 мас. %. Слід зазначити, що

Таблиця 1

Вплив комбінованої добавки Ag/Al_2O_3 на реологічні властивості розплаву поліпропілену

Склад суміші, мас. %	$\eta, \text{ Па}\cdot\text{с за } \tau \cdot 10^{-4}$			n	$\Phi_{max}, \%$
	310	4,17	1,62		
ПП вихідний	310	4,17	1,62	2,0	49 500
ПП після ЛГП-25	260	440	930	2,0	26 900
ПП + 0,05 % Ag/Al_2O_3	290	500	1030	2,0	46300
ПП + 0,1 % Ag/Al_2O_3	300	510	1120	2,0	56400
ПП + 0,5% Ag/Al_2O_3	310	520	1130	1,9	60200

питома поверхня одержаного зразка нижча за питому поверхню вихідного глинозему, що може вказувати на те, що під час нанесення нітрату срібла на глинозем із розчину, висушування та прожарювання композиції певною мірою могло відбутися агрегування частинок як глинозему, так і срібла.

З даних реологічних досліджень (табл. 1) випливає, що розплави ПП та суміші його з Ag/Al_2O_3 є типовими неньютонівськими рідинами, на що вказують значення величини n . При цьому введення різних концентрацій Ag/Al_2O_3 не призводить до зміни режиму течії розплавів полімеру, про що засвідчують близькі значення величини n для всіх досліджених розплавів.

Аналіз дії добавки на в'язкість (η) розплаву ПП показав, що за присутності добавки η зростає, причому дана тенденція зберігається за всіх значень напруги зсуву, що досліджувалися. Таку поведінку в'язкості можна пояснити загущуючою дією дисперсної добавки на розплав ПП. Особливий наголос слід зробити на зростанні значення максимально можливої фільєрної витяжки Φ_{max} від 26 900 до 60 200 % за додавання 0,5 % Ag/Al_2O_3 . Це свідчить про зміцнення струменю ПП в подовжньому полі. Практичним наслідком встановленої закономірності є можливість одержання тонких поліпропіленових ниток шляхом високошвидкісного формування.

На рис. 1 наведено спектри композитних екструдатів та ниток ПП з добавкою Ag/Al_2O_3 , зареєстровані по відношенню до екструдату або ниток з вихідного ПП відповідно. Видно, що в спектрах всіх трьох екструдатів присутня смуга поглинання за 410 - 420 нм, що відповідає плазмонному резонансу частинок срібла з розмірами 2 - 10 нм [4]. Смуга поглинання за 315 нм відповідає плазмонному резонансу кластерного срібла [5]. Отже, в поліпропіленових екструдатах срібло за вмісту 0,05 - 0,5 мас. % перебуває у вигляді нанорозмірних частинок та кластерів на поверхні частинок глинозему.

Нитки, одержані з вихідного ПП, безбарвні, прозорі, блискучі на вигляд. Композитні нитки з

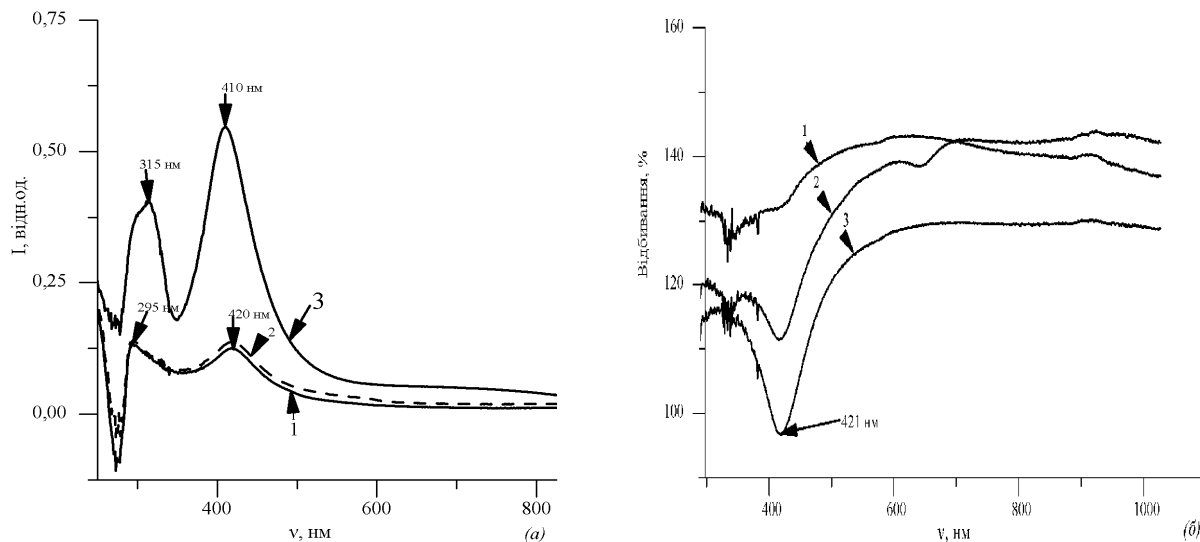


Рис. 1. Спектри в УФ та видимому діапазоні: *a* – для екструдатів: 1 – ПП+0,05 % Ag/Al₂O₃; 2 – ПП+0,1 % Ag/Al₂O₃; 3 – ПП+0,5 % Ag/Al₂O₃; *б* – для композитних ниток, позначення ті ж

Таблиця 2

Температурні характеристики плавлення та кристалізації ниток*

Склад суміші, мас. %	Плавлення, Т °С				Кристалізація, Т °С			
	T ₁	T _{пл}	T ₂	ΔT _{пл}	T ₃	T _{кр}	T ₄	ΔT _{кр}
ПП	146	154; 164; 170	186	40	118	113	104	14
ПП+0,05 % Ag/Al ₂ O ₃	153	157; 169	190	47	123	119	109	14
ПП+0,1 % Ag/ Al ₂ O ₃	148	166	190	42	126	121	110	16
ПП+0,5 % Ag/ Al ₂ O ₃	144	150; 164; 175	198	55	124	120; 102	108; 92	16; 32

* T₁, T₃ – температура початку плавлення та кристалізації відповідно;

T₂, T₄ – температура завершення плавлення та кристалізації відповідно

Таблиця 3

Властивості модифікованих поліпропіленових ниток

Склад суміші, мас.%	T, текс	P, МПа	ε, %	E, МПа
ПП	4,0	400	8,9	5300
ПП + 0,05 % Ag/Al ₂ O ₃	4,1	590	8,2	9900
ПП + 0,1% Ag/Al ₂ O ₃	5,0	600	12,4	7800
ПП + 0,5 % Ag/Al ₂ O ₃	4,8	570	14,4	6900

різним вмістом комбінованої добавки також блискучі та прозорі, але мають жовте забарвлення від ледь помітного відтінку для ниток із низькою концентрацією добавки (0,05 - 0,1 % мас.) до інтенсивнішого – для ниток із більшим вмістом добавки (0,5 мас. %). Як видно з рис. 1, б, в спектрах відбиття композитних ниток присутня смуга за 421 нм, що відповідає наночастинкам срібла. Найчіткіше вона проявляється для поліпропіленових ниток, що містять 0,5 % мас. комбінованої добавки. Проте, і для ниток з меншим вмістом добавки ця смуга в спектрі присутня.

Дослідження ниток методом ДТА (табл. 2) показали, що присутність добавки в ПП в процесі

формування ниток впливає на температурні характеристики фазових переходів у ПП: розширюється інтервал плавлення ПП, зокрема за вищого вмісту добавки (0,5 мас. %), що свідчить про формування кристалітів з ширшим розподілом за розмірами.

Видно, що для композитних ниток спостерігається зростання температури основного піку плавлення, що вказує на те, що основна частка кристалітів за умов одержання ниток сформована за більш високої температури. З табл. 2 також видно, що розплав ПП з добавкою Ag/Al₂O₃ за умов реєстрації термограм кристалізується за більш високих температур. Відомо, що за низького вмісту

твердих дисперсних добавок частинки останніх є штучними зародкоутворювачами. За їх присутності кристалізація полімеру відбувається за більш високих температур, тобто за умов, ближчих до рівноважних, що веде до утворення крупніших та досконаліших кристалітів [6].

Проведені механічні випробування ниток (табл. 3) показали, що присутність нанодисперсної добавки сприяє росту міцності на розрив P та модуля пружності E за підвищеного розривного видовження ϵ .

Такі зміни властивостей ниток можуть бути викликані формуванням більш досконалої структури на надмолекулярному рівні.

Висновки

З метою модифікування поліпропілену одержано комбіновану добавку Ag/Al_2O_3 , що містить нанорозмірні частинки срібла. Сформовано та

досліджено композитні нитки на основі поліпропілену з добавкою Ag/Al_2O_3 . Встановлено підвищення міцності на розрив та модуля пружності композитних ниток. Показано, що присутність добавки сприяє формуванню більш досконалої кристалічної структури, що проявляється у покращенні фізико-механічних характеристик ниток.

Сап'яненко О.О. - молодший науковий співробітник;
Дзюбенко Л.С. - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;

Горбик П.П. - доктор фізико-математичних наук, професор, головний науковий співробітник

Цебренко М.В. - доктор хімічних наук, професор, провідний науковий співробітник;

Мельник І.А. - кандидат технічних наук, старший науковий співробітник;

Резанова Н.М. - кандидат технічних наук, старший науковий співробітник.

- [1] K. Zairyo, Eng. Materials, 54(5), 89 (2006).
- [2] A.S. Nair, T. Pradeep, Extraction J. Nanosci Nanotechnol. 7(6), 1871 (2007).
- [3] O.A. Povarihina, Zhurn. po klinicheskoy farmakologii i racional'noj farmakoterapii. FARM-indeks-Praktik 8, 32 (2005).
- [4] G. Krilova, A. Cremenko, N. Smirnova, Fizika i himija tverdogo tila 6(1), 50 (2006).
- [5] E.V. Abgalimov. Mehanizm formirovaniya klasterov i nanochastic serebra pri vosstanovlenii ego ionov v vodnyh rastvorah v prisutstvii polijelektrolitov. Avtoref. dis. ... kand. him. Nauk (Moskva, 2008).
- [6] V.P. Solomko, Napolnennye kristallizujushhiesja polimery (Naukova dumka, Kiev, 1980).

O.O.Sapyanenko¹, L.S.Dzubenko¹, P.P.Gorbyk¹, M.V.Tsebrenko²,
I.A.Mel'nyk², N.M.Rezanova²

The Influence of Nanodispersed Bactericidal Addition of Silver/Alumina on the Polypropylene Fibers' Properties

¹*O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine, 03164, Kyiv-164, 17, Generala Naumova Str., e-mail: ryash@i.ua*

²*Kyiv National University for Technologies and Design, 01011, Kyiv, Ukraine, 2, Nemyrovycha-Danchenko Str., e-mail: mfibers@ukr.net*

There were polypropylene fibers containing addition combined of Ag/Al_2O_3 prepared.

There was influence of addition on rheological behavior of polypropylene (PP) melt, crystalline structure forming and physico-mechanical properties of composite fibers. It is established, that fibers are containing particles of silver, and, at least, part of ones is nanodispersed. The presence of Ag/Al_2O_3 isn't changing the PP flow mode, but leads to increase of melt viscosity and maximal possible spinneret drawing. It is established, that those fracture strength and elasticity modulus of composite fibers are increased. The influence of Ag/Al_2O_3 on structure consists in temperature range expansion of PP melting and increase of main peak temperature (T_{m1} or T_m). This shows on, that the most part of PP crystallites were formed at increased temperatures, i.e., at conditions, mostly approximated to equilibrium ones, assisting formation of larger and perfect crystallites.