

На правах рукописи



Чжоу Валерия Романовна

**АНТИМИКРОБНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИПРОПИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ГЕТЕРОФАЗНЫМИ
НАНОЧАСТИЦАМИ**

2.6.17. Материаловедение

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор технических наук
Бакина Ольга Владимировна

Официальные оппоненты:

Булычев Николай Алексеевич, доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», кафедра 908 «Физическая химия», заведующий кафедрой

Гренадёрв Александр Сергеевич, доктор технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория прикладной электроники, старший научный сотрудник

Гоголева Ольга Владимировна, кандидат технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», лаборатория материаловедения Института проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ ЯНЦ СО РАН, старший научный сотрудник

Защита состоится 12 марта 2026 г. в 11 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета «НИ ТГУ.2.6.03», созданного на базе химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36 (учебный корпус № 6 ТГУ, аудитория 402).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский государственный университет» www.tsu.ru.

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ: <https://dissertations.tsu.ru/PublicApplications/Details/c72bf9df-f809-47a3-9a95-924c5df3bc01>

Автореферат разослан «__» февраля 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Курзина Ирина Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Полимерные материалы, благодаря своей химической стойкости, дешевизне и универсальности, широко применяются в различных областях промышленности. Полипропилен (ПП) является одним из наиболее часто используемых полимеров и по данным отчета Plastics – the Facts составляет ≈ 90 % мирового спроса на пластик. Низкая стоимость, простота обработки, разнообразие форм (волокна, листы, плёнки и т.д.), гидрофобность, высокая химическая стойкость и низкая токсичность делают ПП пригодным для создания широкого круга материалов, из которых более 50 % составляют упаковки пищевых продуктов и материалы для медицины (медицинская одежда, шприцы, ингаляционные системы, контейнеры, колпачки и крышки). Однако отсутствие антимикробных свойств делает ПП благоприятным для адгезии микроорганизмов, которые могут выживать на его поверхности более месяца, а по некоторым данным более 90 дней. В связи с этим разработка антимикробного ПП является актуальной задачей. Основными требованиями к такому материалу являются снижение микробного заражения не менее чем на 99,9%, низкая токсичность по ГОСТ ИСО 10993-5, снижение физико-химических и эксплуатационных свойств полимера в допустимом диапазоне. Кроме того, упаковочный ПП не должен вызывать химической модификации пищевой продукции при условии сохранения ее качества и безопасности.

Известные к настоящему времени способы антимикробной модификации ПП включают сополимеризацию, поверхностную обработку специальными добавками и формирование композиционного материала (КМ). В современной литературе чаще всего упоминаются сополимеры с природными или синтетическими полимерами, к недостаткам которых можно отнести длительное время производства, изменение механических характеристик ПП, увеличение стоимости сополимера, снижение устойчивости к УФ-излучению, чувствительность к контакту с влагой. Наиболее перспективной стратегией придания ПП антимикробных свойств является формирование композиционных материалов, содержащих наноразмерные агенты с антимикробной активностью. Наибольшую АМ активность демонстрируют наночастицы (НЧ) серебра. ПП, наполненный НЧ Ag, используется для упаковки пищевых продуктов обеспечивая их безопасность за счет лучших АМ свойств, в том числе противогрибковых. Однако последние данные о токсичности НЧ Ag, низкой стабильности в наноразмерном виде и их потенциальной миграции из упаковки в продукты питания и напитки подтверждают серьезный риск для потребителей и окружающей среды.

Полупроводниковые наночастицы, проявляющие фотохимическую активность (ZnO , TiO_2), являются химически и термически стойкими, относительно недорогими и имеют низкую токсичность. AM активность полупроводниковых НЧ обусловлена их способностью под действием света в реакции разложения воды генерировать активные формы кислорода (АФК), вызывающие перекисное окисление липидов клеточной мембраны. Однако, широкое применение НЧ ZnO , TiO_2 ограничено недостаточной фотохимической активностью (квантовый выход УФ-индуцированной реакции разложения воды не превышает 20 %) и высокими действующими антимикробными концентрациями (более 1000 мкг/мл).

Для расширения спектрального диапазона и увеличения квантового выхода целевой реакции разложения воды перспективным является разработка гетерофазных наночастиц, сформированных либо при объединении двух полупроводников (узкозонный и широкозонный), либо полупроводника и благородного металла. Формирование гетерофазных НЧ приводит к смещению края полосы поглощения из ультрафиолетовой в видимую область спектра, что позволяет использовать солнечный свет как экологически безопасный и возобновляемый источник энергии для активации НЧ. Увеличение фотохимической активности усилит антимикробное действие, что потребует меньшей концентрации НЧ и меньших затрат энергии при относительно низкой токсичности. К сожалению, работ, посвященных применению гетерофазных НЧ с фотохимической активностью для получения КМ на основе ПП мало. Кроме того, единичные исследовательские работы не дают полной картины, позволяющей оценить влияние гетерофазных НЧ на физико-химические и физико-механические свойства ПП.

Степень разработанности темы исследования. Разработка антимикробных композиционных материалов на основе полимеров и НЧ, является быстроразвивающейся областью с множеством возможных применений, включающим изготовление изделий медицинского назначения. В качестве полимерной матрицы уже были использованы поливиниловый спирт, целлюлоза, хитозан, поликапролактон и другие материалы. Такие характеристики ПП, как химическая устойчивость, многообразие форм, пластичность и высокие температуры деформации, делают его одним из наиболее перспективных материалов для данных целей. Однако среди существующих работ, для изготовления антимикробного КМ, полипропилен был использован только 2,8% авторов, что связано с его химической инертностью. При этом, среди всего объема работ, только 23,7% посвящены многокомпонентным модификаторам. В

связи с чем разработка способа антимикробной модификации ПП при помощи гетерофазных НЧ является актуальной задачей. Работы по ЭВП получению двухкомпонентных гетерофазных НЧ с фотохимической активностью сплавов проводились группами Лернера М.И. и Первикова А.В. Однако отсутствуют работы, посвященные применению таких НЧ для получения АМ композиционных материалов на основе ПП. Единичные исследовательские работы по модификации ПП антимикробными добавками не дают полной картины влияния частиц на физико-химические, механические свойства, АМ активность и токсичность КМ.

Цель работы – разработка композиционных материалов на основе полипропилена, модифицированного гетерофазными наночастицами с высокой фотохимической, антимикробной активностью и низкой цитотоксичностью.

Поставленная цель была достигнута решением следующих частных задач:

1. Получить гетерофазные наночастицы ZnO/Ag , ZnO/Zn_2TiO_4 , TiO_2/Ag , TiO_2/Zn_2TiO_4 и установить закономерности влияния состава наночастиц на их физико-химические (структурные, зарядовые, оптические) и биологические (антимикробная активность, цитотоксичность) характеристики.

2. Разработать физико-химические основы процесса получения композиционных материалов на основе полипропилена, модифицированного гетерофазными наночастицами, обладающих высокой фотохимической, антимикробной активностью и низкой цитотоксичностью.

3. Установить закономерности влияния массовой доли наночастиц, введенных в полипропилен, на физико-механические (предел прочности, стойкость к фотодеструкции), эксплуатационные (показатель текучести расплава, гидрофобность) и биологические (антимикробная активность, цитотоксичность) свойства композиционных материалов.

Научная новизна исследования. В работе впервые получены следующие экспериментальные данные:

1. Установлено, что максимальная фотохимическая и антимикробная активность и одновременно низкая цитотоксичность достигается формированием гетерофазной структуры наночастиц ZnO/Ag с массовой долей серебра 12 мас.% и средним размером его фрагментов – 25 нм.

2. Разработаны физико-химические основы процесса получения композиционных материалов с низкой цитотоксичностью из полипропилена, модифицированного гетерофазными наночастицами $ZnO/12Ag$, обладающих высокой антимикробной и фотохимической активностью.

3. Установлены закономерности влияния количества наночастиц $ZnO/12Ag$, введенных в полипропилен, на антимикробные и физико-механические свойства

композиционного материала и выявлено, что введение 0,5 мас.% наночастиц ZnO/12Ag обеспечивает формирование антимикробного материала с низкой цитотоксичностью.

Теоретическая значимость. Полученные экспериментальные данные о взаимосвязи структуры, химического и фазового состава, зарядовых и оптических характеристик гетерофазных наночастиц и физико-механических, эксплуатационных, антимикробных свойств, токсичности композитов на основе полипропилена могут быть использованы для разработки новых самостерилизующихся материалов на основе других инертных термопластичных полиолефинов.

Практическая значимость. Разработанные способы создания композиционного материала на основе полипропилена обеспечивают перспективность и безопасность их применения для биомедицины и пищевой промышленности. Результаты диссертационной работы были использованы АО Объединение «Ярославские краски» при создании антивирусных (в том числе эффективных в отношении коронавируса SARS-CoV-2), антимикробных (в том числе эффективных в отношении внутрибольничных инфекций) и антигрибковых лакокрасочных материалов и составов с пролонгированными сроками действия. Результатами также заинтересованы Сибур «ПолиЛаб», что подтверждается письмом о заинтересованности в реализации совместного проекта по созданию антимикробных нитей на основе ПП для создания медицинской одежды.

Методология и методы исследования. Гетерофазные НЧ были получены электрическим взрывом двух скрученных проволок в кислородосодержащей атмосфере. Для снижения содержания серебра использовали также его химическое осаждение на поверхности электровзрывных НЧ ZnO и TiO₂. В диссертационной работе использованы следующие методы исследования: просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, микроэлектрофорез для измерения электрокинетического потенциала НЧ, метод «сидячей» капли при исследовании краевых углов смачивания, испытания на растяжение, ИК спектроскопия, синхронный термический анализ, измерение термопластичности полимера. Фотохимическую активность оценивали по изменению оптической плотности раствора красителя, антимикробную активность сравнивали при помощи суспензионного метода и при помощи ИСО 12296. Токсичность исследовали при помощи стандартных тестов, основанных на определении чувствительности гидробионтов и клеточной культуры к присутствию НЧ. Полученные

экспериментальные данные были обработаны с применением стандартных статистических методик.

Положения, выносимые на защиту:

1. Состав гетерофазных наночастиц, обеспечивающий наиболее эффективное сочетание фотохимической (99,5%) и антимикробной активности (99,9%) при низкой цитотоксичности представлен ZnO/Ag с содержанием серебра 12 мас.% со средним размером фрагментов серебра – 25 нм и оксида цинка – 75 нм.

2. Разработанные физико-химические основы получения композиционного материала на основе полипропилена и гетерофазных наночастиц ZnO/12Ag, обеспечивающие, требуемую фотохимическую (100%) и антибактериальную (99,9%) активность включают: 1) модификацию полипропилена в форме волокон 4 масс.% наночастиц, позволяющую получить равномерное распределение наночастиц на поверхности материала с плотностью распределения 50 частиц/мкм²; 2) модификацию путем введения в расплав полипропилена 0,5 масс.% наночастиц, предварительно подвергнутых ультразвуковой обработке с добавлением капсулятора твин 80.

3. Увеличение массовой доли наночастиц от 0,1 до 2,0 % сопровождается снижением предела прочности с 18,6 до 10,9 МПа, увеличением показателя текучести расплава с 30,1 до 42,2 г/10 мин при этом введение 0,5 масс.% наночастиц обеспечивает необходимый уровень фотохимической и антимикробной активности при допустимом снижении предела прочности (до 14 МПа), стабильности показателя текучести расплава (30 г/10 мин), сохранении гидрофобности, стойкости к фотоокислительной деструкции и низкой токсичности полипропилена.

Достоверность результатов работы обеспечивалась применением современных методов исследования и поверенного оборудования, систематическим характером проведения экспериментов и измерений, статистической обработкой данных, а также согласованностью полученных результатов с данными подобных работ других авторов.

Личный вклад соискателя заключается в совместной с научным руководителем постановке цели и задач исследования, формулировке выводов и положений, выносимых на защиту, написании статей по теме диссертации и представлении докладов на научных конференциях, в проведении исследований, изготовлении экспериментальных образцов, обработке полученных результатов и написании диссертационной работы.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на 16 всероссийских и международных конференциях: Международная конференция «Перспективы развития фундаментальных наук», 2021г., 2022г., г. Томск; Международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке», 2021г., 2022г., 2023г., Томск; VII Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов», 2021г., г.Новосибирск; II Научная школа молодых ученых «Перспективные материалы и передовые производственные технологии», 2022г., г. Томск; Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2022, ФТИ-2024, г.Екатеринбург; III научная школа молодых ученых «Перспективные материалы и передовые производственные технологии», 2023г., г.Томск; Научная школа молодых ученых «Новые катализаторы и каталитические процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики», 2023г., г.Томск; 8th Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM-8), 2024г., г.Новосибирск; IV Международная конференция «Горячие точки химии твердого тела: ориентированные фундаментальные исследования» (HTSSC-2024), 2024г., г.Новосибирск; XXI конференция молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии», 2024г., г.Санкт-Петербург; Международная научно-техническая молодежная конференция «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения», 2024г., г.Томск.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 16 работ, в том числе 7 статей в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук (из них 3 статьи зарубежных научных журналах, входящих в Web of Science, 3 статьи в российских научных журналах, переводные версии которых входят в Web of Science, 1 статья в российском научном журнале, входящем в Russian Science Citation Index), 9 публикаций в сборниках материалов международных научных и научно-практических конференций.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствуют пункту 1 в части «Разработка новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, в том числе капиллярно-пористых, с заданным комплексом свойств путем установления фундаментальных закономерностей влияния дисперсности, состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и иных факторов на функциональные свойства материалов», пункту 4 в части «Разработка физико-химических и

физико-механических процессов формирования новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-механическими, биомедицинскими, эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью и экологической чистотой» и пункту 15 в части «Разработка процессов получения новых металлических, неметаллических и композиционных материалов биомедицинского назначения, установление закономерностей влияния состава, структуры, технологии получения, а также эксплуатационных и других факторов на свойства биомедицинских изделий» паспорта специальности 2.6.17. Материаловедение (технические науки).

Диссертационная работа выполнена в ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН) при финансовой поддержке поддержке проекта государственного задания ИФПМ СО РАН (FWRW-2022-0002), гранта РФФ 21-13-00498 (2021-2023 гг.) «Экологически безопасные и высокоэффективные противообрастающие покрытия на основе бикомпонентных наночастиц металлов и их оксидов» и Постановления 218, соглашение № 075-11-2021-036 «Создание противовирусных (в том числе эффективных в отношении коронавируса SARS-CoV-2), антимикробных (в том числе эффективных в отношении внутрибольничных инфекций) и антигрибковых лакокрасочных материалов и составов с пролонгированными сроками действия» и Стипендии Президента Российской Федерации для аспирантов и адъюнктов, проводящих научные исследования в рамках реализации приоритетов научно-технологического развития Российской Федерации (приказ № 13-пр/18 от 10 июня 2024 г.).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка условных обозначений, символов и сокращений, списка литературы, который включает 219 наименований, и одного приложения. Работа изложена на 136 страницах, содержит 54 рисунка, 15 таблиц, 13 формул.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи исследования, описаны научная новизна, практическая и теоретическая значимость полученных результатов, приведены методы, используемые в работе, изложены положения, выносимые на защиту, перечислены конференции на которых прошла апробация результатов исследования, указано соответствие паспорту специальности, приведены структура и объем работы.

В первой главе проведен литературный обзор по тематике диссертационного исследования. Рассмотрены основные методы антимикробной модификации полипропилена, описаны преимущества фотоактивных КМ, обоснован выбор гетерофазных наночастиц для создания КМ.

Во второй главе описаны материалы и методы исследований. В качестве исходного материала для получения КМ был использован полипропилен марки 01270 в форме гранул и марки PP1365S в форме волокон. Для модификации были использованы гетерофазные НЧ на основе ZnO и TiO₂, полученные химическим осаждением и электрическим взрывом двух скрученных между собой проволок в кислородосодержащей атмосфере (80 % об. Ar +20 % об. O₂). Получены наночастицы следующих составов: ZnO/Ag (содержание серебра 0,5 масс. %, 12 масс. %, 30 масс. %, 45 масс. %), TiO₂/Ag (содержание серебра 0,5 масс. %, 12 масс. %), ZnO/Zn₂TiO₄, TiO₂/Zn₂TiO₄.

Полимерные КМ были изготовлены путем поверхностной и объемной модификацией ПП наночастицами. Волокна ПП предварительно подвергали обработке низкотемпературной плазмой атмосферного разряда с убегаящими электронами в режиме непрерывной генерации импульсов. Из гранулированного ПП изготавливали пленки толщиной 15–20 мкм методом горячего прессования. Прессование проводили на лабораторном прессе GT-7014-A (GOTECH, Китай) в пресс-форме размером 170×125 мм при нагрузке 5 т и температуре 200 °С. Подробно описаны методы исследования НЧ и КМ. Представлены методы исследования физико-механических, фотокаталитических, функциональных, антимикробных свойств и токсичности КМ.

В третьей главе приведены описание морфологии, фазового состава, зарядовых характеристик, удельной поверхности и оптических свойств НЧ. При формировании гетерофазной структуры важно обеспечить контакт двух фаз на межфазной границе. В большинстве методов компоненты подобных структур получают предварительно по отдельности и затем формируют из них гетероструктуру с использованием различных методов, таких как высокотемпературный твердофазный синтез, литье, ультразвуковая сборка, импрегнирование, механохимический синтез, золь–гель технология, гидротермальная/сольвотермальная обработка. К недостаткам такого подхода можно отнести слабую связь между компонентами и сложность получения качественной межфазной границы. Применение физических быстропротекающих методов синтеза исключает стадийное формирование частиц и применение химических реактивов и растворителей. При электрическом взрыве двух проволок (ЭВП) металлы диспергируются на пары и кластеры металлов, окисляются и

далее, вследствие самосборки, объединяются в наночастицы. Поскольку наночастицы формируются в среде из смеси инертного газа и кислорода, на границе раздела фаз исключается присутствие примесей, как при химических методах формирования наночастиц. Так, при ЭВП гетерофазные наночастицы формируются одностадийно, без включения мешающих примесей.

На рисунке 1 приведены характерные ПЭМ изображения НЧ, демонстрирующие их морфологию. Для НЧ ZnO/Ag увеличение содержания серебра от 0,5 масс. % до 50 масс. % приводило к укрупнению его фрагментов от 8 нм до 47 нм.

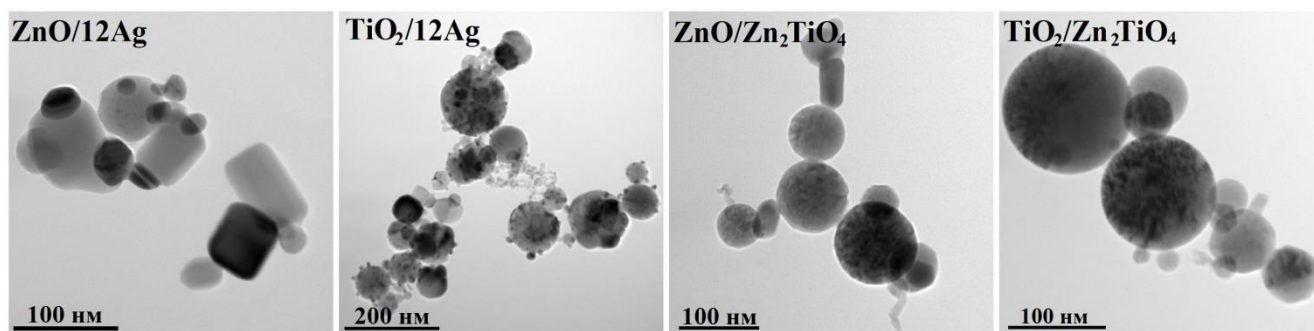


Рисунок 1 – ПЭМ изображения наночастиц

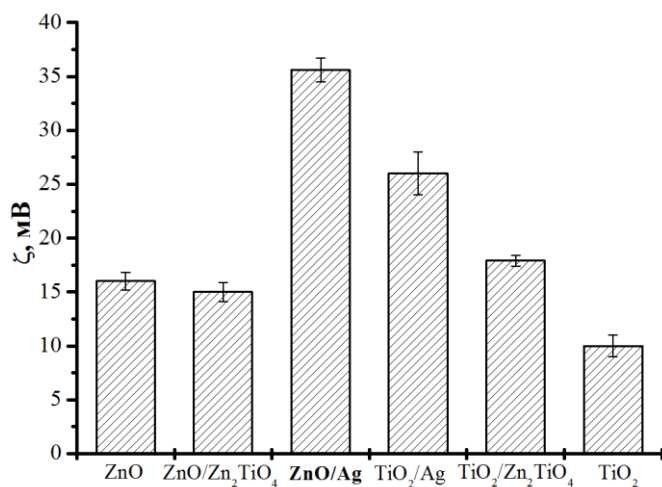


Рисунок 2 – Значение ζ -потенциала наночастиц в зависимости от состава наночастиц

Исследование зарядовых характеристик показало наличие положительного ζ -потенциала гетерофазных наночастиц, что обеспечивает их электростатическое взаимодействие с поверхностью бактериальной клетки (рисунок 2). Неспецифическая адгезия бактериальных клеток обусловлена электростатическим взаимодействием бактерий с поверхностями, ожидается, что антимикробная активность НЧ, возможно, будет

коррелировать с их ζ -потенциалом при физиологических рН.

При исследовании оптических свойств показано, что формирование гетерофазных наночастиц способствует смещению края полосы поглощения в видимую область спектра, $E < 3$ эВ (рисунок 3).

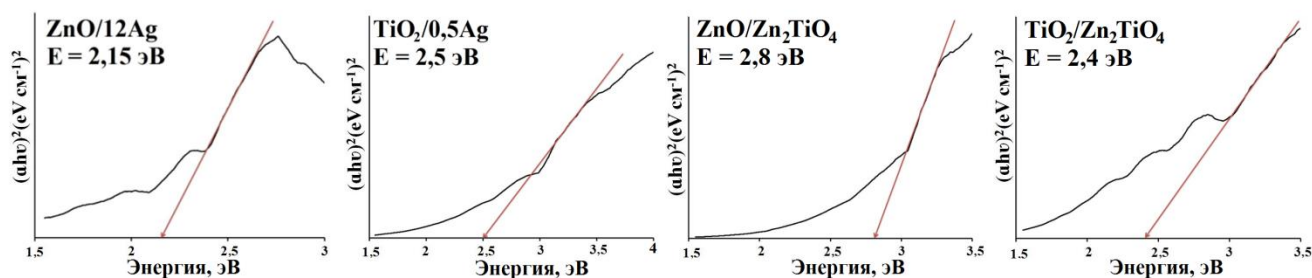


Рисунок 3 – Спектры поглощения наночастиц, перестроенные в координаты Таука

Исследование фотохимической активности (таблица 1), показывающее способность НЧ генерировать АФК, приводящих к гибели микробных культур, показало наилучший результат в присутствии наночастиц ZnO/Ag с содержанием серебра 12 масс. % (далее ZnO/12Ag).

Таблица 1 – Сравнение фотохимической активности наночастиц в реакции разложения модельного красителя метиленового синего

Наночастицы	k , мин ⁻¹	D , %	Наночастицы	k , мин ⁻¹	D , %
ZnO/0,5Ag	0,0144	63,6	TiO ₂ /12Ag	0,0384	93,6
TiO ₂ /0,5Ag	0,0136	56,0	ZnO/Zn ₂ TiO ₄	0,0392	92,5
ZnO/12Ag	0,1832	99,5	TiO ₂ /Zn ₂ TiO ₄	0,0105	23,3
ZnO/28Ag	0,1257	99,5	ZnO	0,0041	15,4
ZnO/50Ag	0,0889	99,5	TiO ₂	0,0081	38,5

Сравнение антимикробной активности на ряде микроорганизмов и токсичности на гидробионтах равноресничных инфузорий *Paramecium caudatum* Ehrenberg и одноклеточные зеленые водоросли *Chlorella vulgaris* Beijer проводилось для НЧ с большей фотокаталитической активностью: ZnO/12Ag, TiO₂/12Ag, ZnO/Zn₂TiO₄, TiO₂/Zn₂TiO₄. Установлено, что НЧ не обладали острой токсичностью в исследуемых концентрациях, но параметр ЕС₅₀, указывающий на максимально допустимую концентрацию, не вызывающую токсичность, для наночастиц ZnO/12Ag был выше, чем у ZnO/Zn₂TiO₄, TiO₂/Zn₂TiO₄, TiO₂/12Ag. Для НЧ ZnO/12Ag также характерны лучшие антимикробные свойства. В результате проведенных исследований наночастицы ZnO/12Ag были выбраны для изготовления антимикробного НК на основе ПП (ПП@ZnO/12Ag).

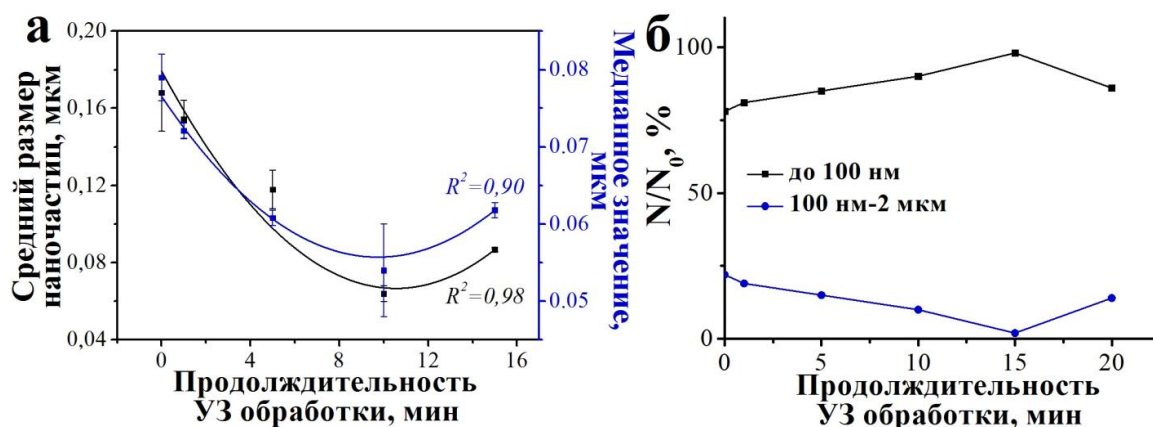
Установлено, что НЧ не обладали острой токсичностью в исследуемых концентрациях, но параметр ЕС₅₀, указывающий на максимально допустимую концентрацию, не вызывающую токсичность, для наночастиц ZnO/12Ag был выше, чем у ZnO/Zn₂TiO₄, TiO₂/Zn₂TiO₄, TiO₂/12Ag. Для НЧ ZnO/12Ag также характерны лучшие антимикробные свойства. В результате проведенных

исследований наночастицы ZnO/12Ag были выбраны для изготовления антимикробного НК на основе ПП (ПП@ZnO/12Ag).

Таблица 2 – Антимикробная активность образцов наночастиц (0,25 масс. %), выраженная в снижении количества микроорганизмов в % относительно контроля

Тип культуры	TiO ₂ /12Ag	TiO ₂ /Zn ₂ TiO ₄	ZnO/12Ag	ZnO/Zn ₂ TiO ₄
Антимикробная активность, R%				
<i>A. baumannii</i>	15,09 %	33,48 %	100 %	100 %
<i>E. coli</i>	100 %	100%	100 %	100 %
<i>H. influenzae</i>	9,51 %	94,01 %	100 %	100 %
<i>P. aeruginosa</i>	99,43 %	100 %	100 %	100 %
<i>S. aureus</i>	68,82 %	92,69 %	100 %	10 %
<i>K. pneumoniae</i>	30,93 %	100 %	100 %	99,96 %
Биотестирование наночастиц (EC ₅₀ , г/дм ³)				
<i>Paramecium caudatum</i> Ehrenberg	0,102	0,670	0,685	0,644
<i>Chlorella vulgaris</i> Beijer	0,106	0,521	0,621	0,520

В четвертой главе описаны разработанные способы получения антимикробных КМ ПП@ZnO/12Ag: объемная и поверхностная модификации полипропилена наночастицами. Одной из основных проблем при модификации, является их агломерация НЧ (рисунок 4).



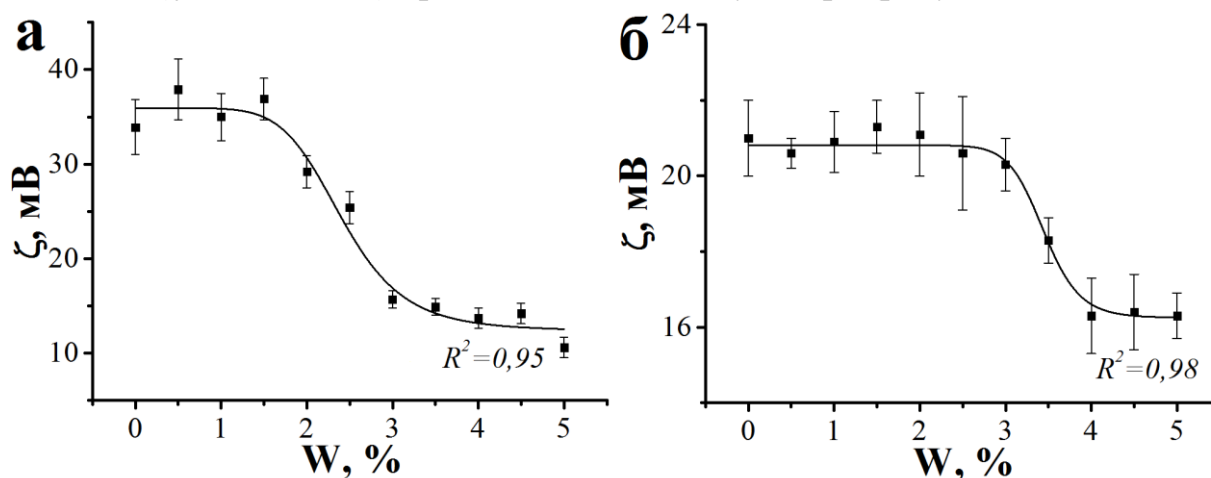
а – влияние времени УЗ обработки на размер агломератов наночастиц; б – влияние времени УЗ обработки на размер фракций до 100 и более 100 нм

Рисунок 4 – Исследование влияния УЗ обработки на размер наночастиц ZnO/12Ag (N/N_0 – относительное количество частиц обозначенной фракции)

Было подобрано оптимальное время ультразвуковой обработки НЧ, обеспечивающее наибольшую степень их деагломерации – 15 минут. При данном времени обработки содержание фракции с размером до 100 нм составляет 98 % и средний размер агломератов наночастиц – 0,087 мкм.

Для прочного закрепления НЧ на поверхности ПП, была применена плазменная обработка поверхности, затрагивающая только поверхностные слои полимера и не оказывающая существенного влияния на его физико-механические свойства. Установлено, что оптимальное время плазменной обработки, позволяющее закрепить на поверхности ПП 4 масс. % НЧ, составляет 5 минут. Дальнейшее увеличение продолжительности обработки не приводило к увеличению массовой доли НЧ на поверхности ПП и способствовало химической деструкции ПП.

Для обеспечения равномерного распределения НЧ в объеме ПП была применена предварительная капсуляция НЧ органическими агентами. В качестве капсуляторов были выбраны стеариновая кислота и твин 80. Динамика адсорбции ПАВ на поверхности НЧ изучена по изменению их электрокинетического потенциала (ζ -потенциала) при добавлении капсулятора (рисунок 5).



а – стеариновая кислота; б – твин 80

Рисунок 5 – Зависимость электрокинетического потенциала НЧ ZnO/12Ag от массовой доли адсорбированного капсулятора

Стеариновая кислота благодаря повышенной локализованному отрицательному заряду в растворе, снижала значение ζ -потенциала поверхности НЧ при адсорбции с ≈ 34 мВ до ≈ 15 мВ. Когда концентрация капсулятора достигала 3,5 масс. % относительно массы НЧ изменение прекращалось, что может свидетельствовать о насыщении поверхностного адсорбционного слоя НЧ капсулятором. В случае твин 80 изменение ζ -потенциала прекращалось при добавлении 4 масс. % и более твин 80.

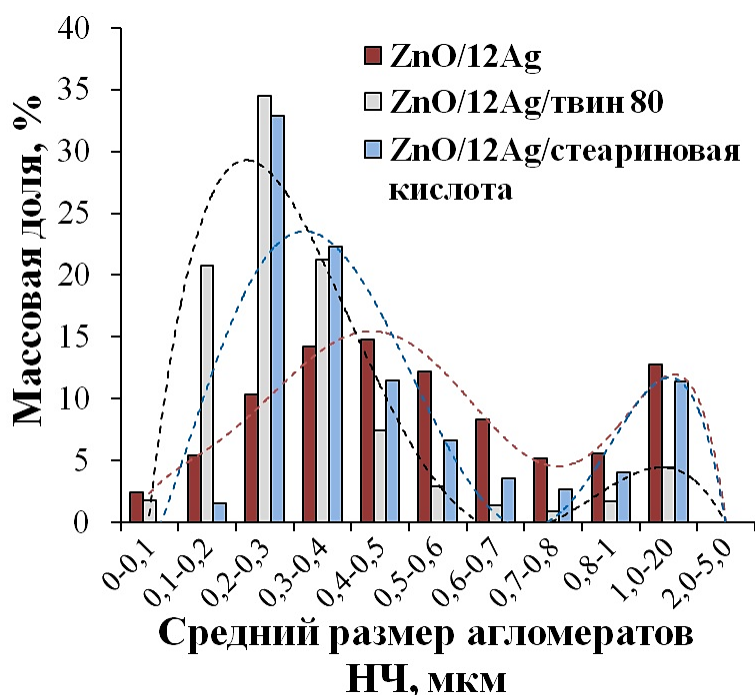


Рисунок 6 – Распределение агломератов НЧ при добавлении капсуляторов

Исследование среднего размера агломератов капсулированных НЧ в зависимости от добавляемого капсулятора показало, что наиболее эффективным является использование твин 80 (рисунок 6). При его добавлении из расчета 4 % от массы добавленных НЧ, размер агломератов НЧ уменьшается с 0,44 мкм до 0,2 мкм и относительное содержание фракции от 1 до 2 мкм составило 4,45 % (для необработанных НЧ – 12,8 %).

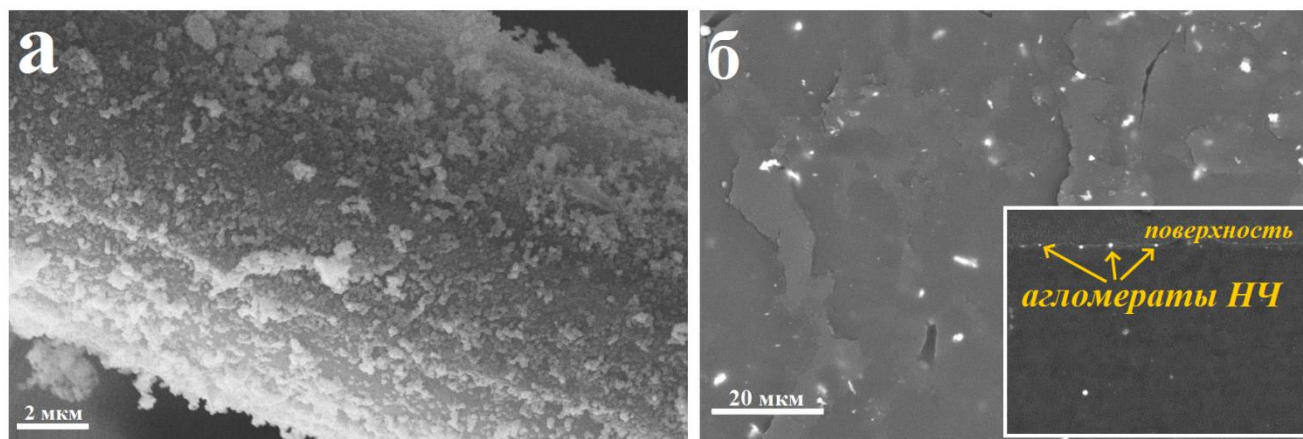
Таким образом, были разработаны способы предварительной подготовки наночастиц для объемной поверхностной модификации ПП. Объемная модификация включает в себя следующие этапы:

- 1) предварительная ультразвуковая деагломерация НЧ в течение 15 минут и их капсуляция путем добавления твин 80 (4 масс. %);
- 2) создание концентрата НЧ в ПП, путем их введения в расплав полимера;
- 3) разбавление концентрата дополнительным объемом ПП и изготовление полимерных пленок с разным наполнением (составило 0,1, 0,5, 1, 2 масс. %).

Процедура поверхностной модификации ПП заключалась в следующем:

- 1) обработка поверхности волокон полипропилена низкотемпературной плазмой в течение 5 минут;
- 2) пропитка волокон 1 % водной суспензией НЧ, предварительно подвергнутой ультразвуковой деагломерации в течение 15 минут;
- 3) сушка НКМ в сушильном шкафу до неизменной массы.

Разработанные способы обеспечивают равномерное распределение НЧ в объеме полимера и на его поверхности, без формирования крупных агломератов. СЭМ изображения полученных КМ представлены на рисунке 7.



а – поверхностная модификация; б – введение НЧ в расплав полипропилена
Рисунок 7 – СЭМ изображения композиционных материалов

В пятой главе исследованы физико-механические, функциональные, антимикробные свойства и токсичность КМ. После объемной модификации ПП были исследованы показатель текучести расплава (ПТР), краевой угол смачивания (Θ), предел прочности при растяжении (σ_B) (таблица 3), антимикробная активность и токсичность (рисунок 8, 9).

При введении большего количества наночастиц в полимерную основу, они в большей степени агломерируются. Средний размер частиц в пленке незначительно увеличивается при наполнении полипропилена до 0,5 масс.% НЧ. Дальнейшее введение наночастиц приводило к большей их агломерации и увеличению среднего размера частиц до 1 мкм. Введение 1 и 2 масс.% НЧ приводит к большей неоднородности распределения наночастиц по размерам.

Показано, что при увеличении наполнения НЧ до 2 % ПТР увеличивался до ≈ 42 г/10 мин, что может быть связано с разрушением высокомолекулярных цепей и снижением молекулярной массы полимера. Повышенный ПТР может привести к изменениям параметров процесса переработки ПП в КМ. Поэтому введение НЧ в количестве более 1 масс. % в ПП матрицу нецелесообразно. Полученные значения краевого угла смачивания показали, что в результате наполнения полипропилена характер смачиваемости поверхности изменился только при добавлении 2 масс. % НЧ, что свидетельствует о росте гидрофильности поверхности.

Результаты исследования влияния массовой доли НЧ на механические свойства композита показали, что введение НЧ в полимерную матрицу приводит к снижению предела прочности. Твердые частицы создают дополнительные перенапряжения, что ведет к большому охрупчиванию материала по сравнению с ПП. Значительные изменения начинают происходить при наполнении от 1 масс. % и более. Наполнение НЧ до 0,5 масс. % приводит к незначительному

ухудшению свойств композитов. Образец ПП@ZnO/Ag(2) не исследовался в связи с повышенной хрупкостью, что связано с большей агломерированностью НЧ в образце. Таким образом, рациональным наполнением можно считать введение 0,5 масс. % НЧ.

Таблица 3 – Средний размер частиц в пленке, показатель текучести расплава, смачиваемость поверхности, предел прочности при растяжении композитов

Условное обозначение	Средний размер частиц в пленке, нм	ПТР, г/10 мин P=2,160 кг, T=190 °C	Θ, град.	σ _в , МПа
ПП		30,1±1,1	101,5±0,5	18,6±0,9
ПП@ZnO/Ag(0,1)	538±27	27,5±2,0	102,2±2,1	16,4±0,5
ПП@ZnO/Ag(0,5)	551±25	30,2±1,7	102,4±1,1	14,3±0,7
ПП@ZnO/Ag(1)	835±58	30,3±1,9	102,5±0,7	10,9±0,9
ПП@ZnO/Ag(2)	1012±31	42,2±2,4	94,4±1,1	разрушался до анализа

Исследование антимикробной активности показало, что для образцов с наполнением от 0,5 масс. % НЧ и более наблюдалось 100 % сокращение количества роста ряда микроорганизмов (рисунок 8). Токсичность КМ исследовании в отношении чувствительной клеточной линии фибробластов 3Т3, рекомендованной ГОСТ ИСО 10993-5, при помощи МТТ теста методом экстракции (рисунок 9). Через 1–3 суток не наблюдалось токсического действия по отношению к клеткам (>80% жизнеспособности клеток).

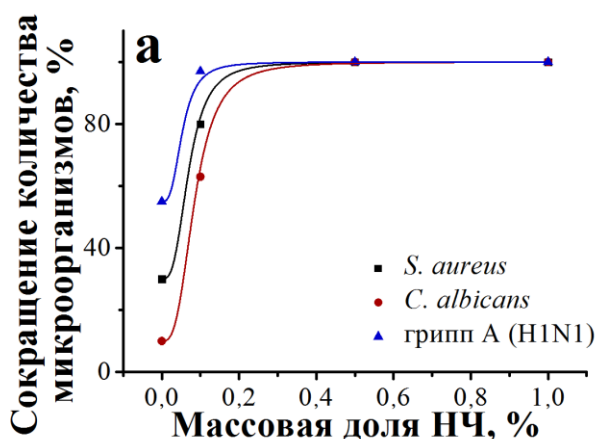


Рисунок 8 – Антимикробная активность композитов

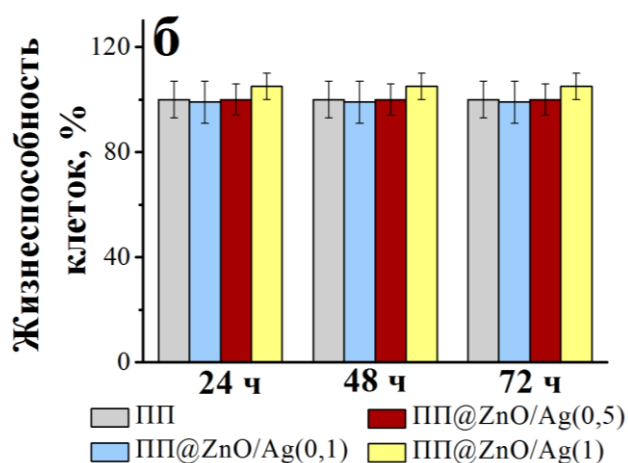
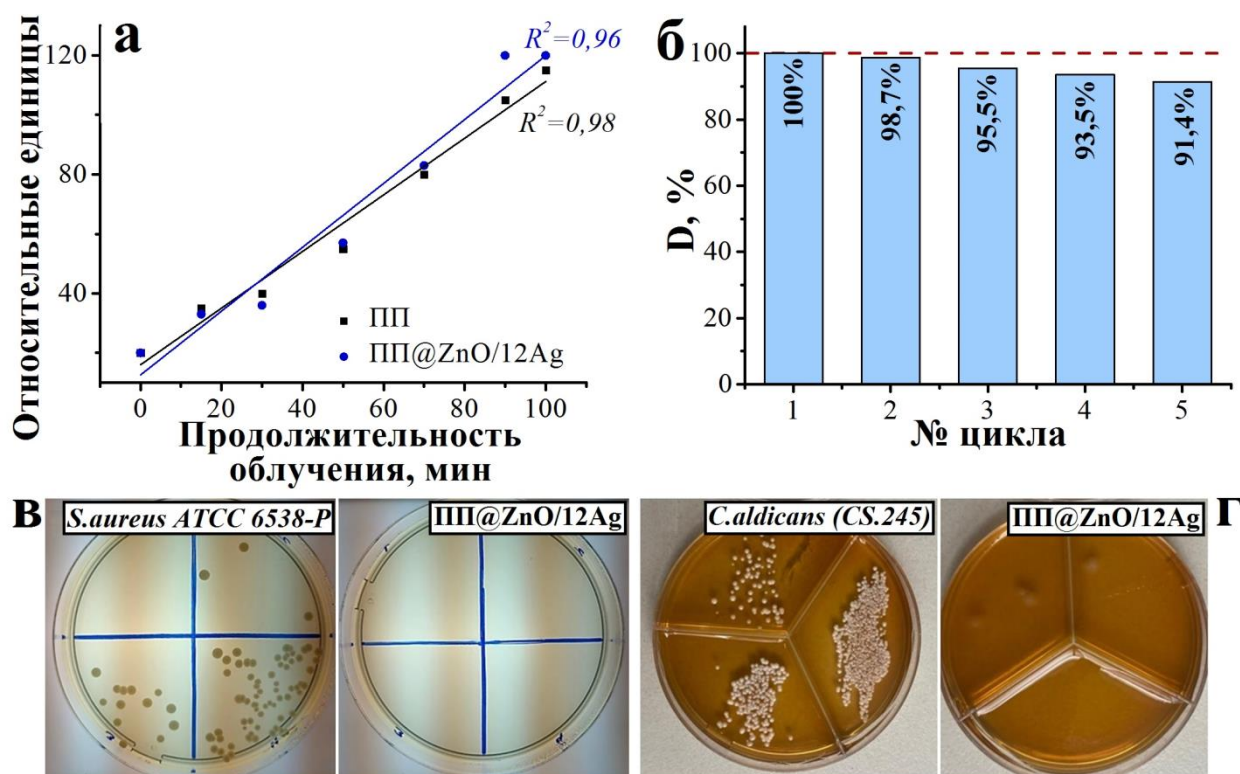


Рисунок 9 – Токсичность композитов

После поверхностной модификации ПП были исследованы стойкость к фотодеструкции, фотохимическая и антимикробная активность полученного НКМ (рисунок 10).



а – стойкость к фотодеструкции; б – фотохимическая активность; в, г – антимикробная активность

Рисунок 10 – Характеризация полученного композита

Показано, что введение даже 4 масс %. НЧ в матрицу ПП не снижает устойчивости поверхности композита к действию УФ облучения. Фотодеструкция протекает с незначительно большей скоростью для КМ (константа скорости $1,07 \text{ мин}^{-1}$), чем для ПП (константа скорости $0,95 \text{ мин}^{-1}$) (рисунок 10а). Исследование фотокаталитической активности показало малое снижения эффективности фоторазложения после 5 цикла использования КМ, что говорит об эффективности его применения при повторном использовании и достаточно прочном удерживании наночастиц на поверхности ПП (рисунок 16). Антимикробная активность волокон ПП и КМ была исследована в отношении бактерий *S.aureus* и грибов *C. albicans* в соответствии с ISO 22196. После 24 часов инкубирования бактериальной и грибковой суспензии на поверхности КМ наблюдалось полное подавление роста (100 % сокращение микроорганизмов) (рисунок 10в).

Таким образом, было определено рациональное наполнение НЧ при объемной модификации в количестве 0,5 масс. %, позволяющее получить

антимикробный КМ (эффективность подавления роста 100 %). В случае поверхностной модификации, закрепление НЧ на волокнах ПП в количестве 4 масс. % не способствует фотодеструкции материала и приводит к формированию КМ с необходимой антибактериальной активностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках диссертационной работы был выполнен анализ существующих источников в области модификации полимеров и создания антимикробных композиционных материалов на полимерной основе. В результате была обоснована актуальность и научная новизна, сформулированы цель и задачи диссертационного исследования. Проведенные испытания позволяют сформулировать следующие **выводы**:

1. Установлены закономерности влияния состава гетерофазных наночастиц на их физико-химические и биологические характеристики, при этом показано, что наночастицы ZnO/Ag с содержанием серебра 12 масс.%, со средним размером фрагментов Ag 15 нм и ZnO – 57 нм, проявляют под действием видимого света максимальную фотохимическую ($D=99,5\%$, $k=0,1832\text{ мин}^{-1}$) и антимикробную ($R=100\%$) активность, сопоставимую с активностью антибиотиков.

2. Разработаны физико-химические основы процесса получения композиционных материалов на основе полипропилена с высокой фотохимической ($D=100\%$) и антимикробной ($R=99,9\%$) активностью, включающие: 1) модификацию полипропилена в форме волокон, предварительно обработанных низкотемпературной плазмой атмосферного разряда в течение 5 мин, водной суспензией гетерофазных наночастиц ZnO/12Ag, позволяющую закрепить 4 масс.% наночастиц на поверхности полипропилена; 2) введение 0,5 масс.% наночастиц, предварительно обработанных ультразвуком в течение 15 минут и капсулированных твин 80, в расплав полипропилена, что снижает средний размер агрегатов наночастиц в композиционном материале с 0,44 мкм до 0,2 мкм.

3. Установлены закономерности влияния массовой доли наночастиц, введенных в полипропилен, на физико-механические и функциональные свойства композиционных материалов и показано, что введение 0,5 масс. % гетерофазных наночастиц ZnO/12Ag в расплав полипропилена обеспечивает требуемую антимикробную активность ($R=100\%$), не вызывает цитотоксического эффекта (более 80 % живых клеток), не приводит к значительному изменению показателя текучести расплава (30,2 г/10 минут), гидрофобности поверхности (краевой угол смачивания 102,4 град) и предела прочности при растяжении ($\sigma_B=14,3\text{ МПа}$).

4. Показано, что поверхностная модификация волокон полипропилена наночастицами ZnO/12Ag в количестве 4 масс. % не снижает устойчивости к

фотодеструкции, обеспечивает сохранение свойств после 5 циклов фоторазложения (снижение эффективности не более чем на 9%) и 100 % антимикробную активность.

Перспективы дальнейших исследований заключаются в адаптации разработанных методик подготовки наночастиц и изготовления композиционных материалов для создания новых самостерилизующихся композитов на основе инертных термопластичных полиолефинов.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:

1. **Чжоу В. Р.** Создание фотокаталитических мембран с повышенной антибактериальной активностью модификацией сверхвысокомолекулярного полиэтилена наночастицами ZnO/Ag / В. Р. Чжоу, О. В. Бакина, М. И. Лернер // Физика и химия обработки материалов. – 2025. – № 1. – С. 73–83. – DOI: 10.30791/0015-3214-2025-1-73-83. – 0,83 / 0,27 а.л. (*Russian Science Citation Index*).

2. Бакина О. В. Применение ультразвуковой обработки для повышения фотохимической активности электровзрывных бикомпонентных наночастиц TiO₂-Ag / О. В. Бакина, Н. В. Сваровская, **В. Р. Чжоу**, К. В. Сулиз // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2022. – Т. 65, № 9. – DOI: 10.17223/00213411/65/9/3. – 0,35 / 0,09 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Bakina O. V. Application of ultrasonic treatment for increasing the photochemical activity of TiO₂-Ag electroexplosive bicomponent nanoparticles / O. V. Bakina, N. V. Svarovskaya, **V. R. Chzhou**, K. V. Suliz // Russian Physics Journal. – 2023. – Vol. 65, № 9. – P. 1419–1423. – DOI: 10.1007/s11182-023-02785-8.

3. Бакина О. В. Особенности формирования титаната цинка при электровзрывном диспергировании титанового и цинкового проводников в кислородосодержащей атмосфере / О. В. Бакина, Н. В. Сваровская, А. В. Первилов, **В. Р. Чжоу**, Е. А. Ворнакова, М. И. Лернер // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2021. – Т. 64, № 5. – С. 38–43. – DOI: 10.17223/00213411/64/538. – 0,43 / 0,07 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Bakina O. V. Features of forming zinc titanate by electrical explosion dispersion of titanium and zinc wires in an oxygen-containing atmosphere / O. V. Bakina, N. V. Svarovskaya, A. V. Pervikov, **V. R. Chzhou**, E. A. Vornakova, M. I. Lerner //

Russian Physics Journal. – 2021. – Vol. 64, № 5. – P. 805–810. – DOI: 10.1007/s11182-021-02395-2.

4. Бакина О. В. Влияние содержания металлического серебра в наночастицах ZnO-Ag на их фотохимическую и антибактериальную активность / О. В. Бакина, **В. Р. Чжоу**, Л. Ю. Иванова, С. О. Казанцев // Журнал неорганической химии. – 2023. – Т. 68, № 3. – С. 401–410. – DOI: 10.31857/s0044457x22601249. – 0,74 / 0,19 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Bakina O. V. The effect of silver content in ZnO-Ag nanoparticles on their photochemical and antibacterial activity / O. V. Bakina, **V. R. Chzhou**, L. Yu. Ivanova, S. O. Kazantsev // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2023. – Vol. 68, № 3. – P. 342–349. – DOI: 10.1134/S0036023622602781.

5. Bakina O. V. Using of electrical explosion of two twisted wires to obtain TiO₂(rutile)/TiO₂(anatase)-Ag nanoparticles with high visible-light photochemical activity / O. V. Bakina, **V. R. Chzhou**, N. V. Svarovskaya, A. S. Buyakov, L. Y. Ivanova, N. G. Rodkevich, M. I. Lerner // Journal of Molecular Structure. – 2025. – Vol. 1329. – Article number 141327. – DOI: 10.1016/j.molstruc.2025.141327. – 1,4 / 0,2 а.л. (*Web of Science*).

6. **Chzhjou V. R.** Modification of Polypropylene by Heterophase ZnO-Ag Nanoparticles / V. R. Chzhjou, O. V. Bakina, N. V. Svarovskaya, E. G. Khorobraya // Russian Physics Journal. – 2024. – Vol. 67, № 8. – P. 1230–1236. – DOI: 10.1007/s11182-024-03236-8. – 0,43 / 0,11 а.л. (*Web of Science*).

7. Bakina O. V. Electric explosion of wires as versatile method for antibacterial Janus-like ZnO-Ag nanoparticles preparation / O. V. Bakina, E. A. Glazkova, A. V. Pervikov, N. G. Rodkevich, E. A. Vornakova, **V. R. Chzhou**, M. I. Lerner // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2021. – Vol. 32. – P. 10623–10634. – DOI: 10.1007/s10854-021-05718. – 0,82 / 0,12 а.л. (*Web of Science*).

Публикации в прочих научных изданиях:

8. **Чжоу В. Р.** Электрический взрыв проволочек как метод получения наночастиц ZnO-Ag с повышенной антибактериальной активностью / В. Р. Чжоу, О. В. Бакина, Л. Б. Наумова // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета. Томск, 17–20 мая 2021 г. – Томск, 2021. – Т. 2. – С. 394–395. – 0,14 / 0,05 а.л.

9. **Чжоу В. Р.** Применение бикомпонентных наночастиц ZnO-Ag для фотокаталитического разложения красителей / В. Р. Чжоу, О. В. Бакина, К. В. Сулиз // Перспективы развития фундаментальных наук : сборник научных трудов XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Томск, 27–30 апреля 2021 г. – Томск, 2021. – Т. 2. – С. 271–273. – 0,14 / 0,05 а.л.

10. **Чжоу В. Р.** Применение электрического взрыва проводников для получения композитных наночастиц TiO₂-Ag с фотохимической и антибактериальной активностью / В. Р. Чжоу, О. В. Бакина, К. В. Сулиз // Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2022 : тезисы докладов IX Международной молодежной научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения профессора С. П. Распопина. Екатеринбург, 16–20 мая 2022 г. – Екатеринбург, 2022. – С. 156–157. – 0,09 / 0,03 а.л.

11. **Чжоу В. Р.** Влияние содержания серебра на фотохимическую и антибактериальную активность наночастиц ZnO-Ag / В. Р. Чжоу, К. В. Сулиз // Перспективы развития фундаментальных наук : сборник трудов XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Томск, 26–29 апреля 2022 г. – Томск, 2022. – Т. 2. – С. 257–259 – 0,18 / 0,09 а.л.

12. **Чжоу В. Р.** Бикомпонентные антибактериальные наночастицы TiO₂-Ag для очистки сточных вод / В. Р. Чжоу, О. В. Бакина, К. В. Сулиз // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. Томск, 16–19 мая 2022 г. – Томск, 2022. – Т. 2. – С. 492–493. – 0,1 / 0,03 а.л.

13. **Чжоу В. Р.** Бикомпонентные наночастицы TiO₂-Ag с двойным гетеропереходом для фотохимической и антибактериальной очистки сточных вод / В. Р. Чжоу, О. В. Бакина, К. В. Сулиз, А. С. Буюков // Перспективные технологии и материалы : материалы международной научно-практической конференции. Севастополь, 21–23 сентября 2022 г. – Севастополь, 2022. – С. 102–105. – 0,24 / 0,06 а.л.

14. **Чжоу В. Р.** Высокоэффективные фотокатализаторы разложения воды на основе полипропилена, декорированного янус-наночастицами ZnO/Ag с расширенным спектральным диапазоном / В. Р. Чжоу, О. В. Бакина, К. В. Сулиз // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со

дня рождения профессора А.В. Кравцова. Томск, 15–19 мая 2023 г. – Томск, 2023. – Т. 2. – С. 598–599. – 0,08 / 0,03 а.л.

15. **Chzhou V. R.** Photocatalytic Degradation of Dexamethazone and Ceftriaxone by TiO₂/Ag Nanoparticles / V. R. Chzhou, O. V. Bakina, K. V. Suliz // ASAM-8. The 8th Asian Symposium on Advanced Materials : book of abstracts. Novosibirsk, Russia, July 03–07, 2023. – Novosibirsk, 2023. – P. 242–243. – 0,09 / 0,03 а.л.

16. **Чжоу В. Р.** Поверхностная и объемная модификация полипропилена наночастицами ZnO/Ag / В. Р. Чжоу, О. В. Бакина, А. О. Речкунова // Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии : тезисы докладов международной конференции. Томск, 09–12 сентября 2024 г. – Томск, 2024. – С. 609–610. – 0,15 / 0,05 а.л.

Издание подготовлено в авторской редакции.
Отпечатано на участке цифровой печати
Издательства Томского государственного университета
Заказ № 7960 от «30» января 2026 г. Тираж 100 экз.
г. Томск, Московский тр. 8, тел. (3822) 53-15-28
publish.tsu.ru