

## Исследование бактерицидных систем с использованием полипропиленового микроволокнистого носителя

© А.Ю. Петрова,<sup>1</sup> О.Н. Чайковская,<sup>1</sup> И.В. Плотникова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия

e-mail: tchon@phys.tsu.ru

(Поступило в Редакцию 30 апреля 2014 г.)

Изучено влияние pH среды на закрепление наночастиц  $\text{TiO}_2$  на поверхности полипропиленового микроволокна. Исследована фототрансформация фенола в присутствии полипропиленовых микроволокон с помощью методов спектроскопии электронного поглощения и флуоресценции. После воздействия УФ-облучением эксимерных ламп фоторазложение токсиканта происходило в соответствии с особенностями строения молекул.

Выбор фильтрующих материалов для построения концепции очистки воды является стратегической и фундаментальной задачей [1]. При формировании эффективных каталитических и бактерицидных систем очень важным является выбор носителя активных компонентов. Носитель должен обладать механической прочностью, термостойкостью, долговечностью, определенными гидродинамическими характеристиками, а также прочно удерживать на своей поверхности активный компонент. Полипропиленовые волокнистые материалы, полученные методом аэродинамического диспергирования, в значительной степени отвечают этим требованиям. Выделяет их развитая удельная поверхность, стойкость к агрессивным средам, небольшое гидравлическое сопротивление [2–5]. В настоящее время полипропиленовые волокнистые материалы уже широко используются в качестве сорбентов для ионов тяжелых металлов, нефти и нефтепродуктов, носителей наночастиц, для создания композитов, фильтрующих элементов для очистки воды от тяжелых и активных металлов [6,7]. В связи с этим разработка новых каталитических и бактерицидных систем с использованием полипропиленового волокнистого носителя (ПВН) является актуальной научно-практической задачей [8].

Кислотно-основные свойства поверхности ПВН обусловлены наличием кислородосодержащих групп, являющихся результатом окисления при термодеструкции полипропилена в процессе аэродинамического диспергирования расплава [9]. Известно, что поверхностные кислотные центры ПВН представлены карбоксильными группами, которые в ионизированном состоянии способны образовывать хелатные комплексы с ионами металлов [10], а при низких значениях pH стабилизировать активные компоненты посредством образования водородных связей между водородом гидроксильной группы и атомом водорода, находящимся на поверхности частиц [11]. Недиссоциированные карбоксильные группы способствуют предварительному закреплению на поверхности волокон металлосодержащих

наночастиц, следовательно, поверхность ПВН может быть модифицирована металлическими наночастицами с их последующим закреплением, например, в поле СВЧ-излучения [12,13].

Целью настоящей работы является исследование фотокаталитических свойств полифункционального полипропиленового материала, модифицированного наночастицами  $\text{TiO}_2$ . Для этого были решены следующие задачи: 1) изучено закрепление частиц  $\text{TiO}_2$  на поверхности полифункционального полипропиленового материала; 2) исследована фотодегградация модельного органического токсиканта в воде в их присутствии.

В качестве объекта исследования был выбран выпускаемый промышленный волокнистый материал фирмы Микрофайзер (Германия), полученный по методу аэродинамического формирования из расплава полипропилена. Модификация микроволокнистого носителя была проведена с использованием гетерогенных металлооксидных наночастиц  $\text{TiO}_2$  [12]. В настоящей работе процессы формирования и закрепления наночастиц  $\text{TiO}_2$  на поверхности ПВН осуществлялись по золь-гель технологии с использованием воздействия поля СВЧ-излучения [13–16]. Использовали именно микроволновую обработку, так как она имеет ряд преимуществ перед обычными методами нагрева конденсированных сред, к числу которых относятся быстрота и низкая инерционность нагрева, отсутствие контакта нагреваемого тела и нагревателя, однородность нагрева материала по всему объему, возможность избирательного нагрева компонентов и высокий коэффициент полезного действия. В работе приготовление серии образцов (№  $n$ ) с частицами  $\text{TiO}_2$  было проведено в соответствии со стандартом [12] по следующей технологии: к 4 ml  $\text{TiCl}_3$  добавляли 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , а затем при перемешивании добавляли по каплям  $\text{NH}_4\text{OH}$  до соответствующего значения pH (9.1 (№ 1), 2.38 (№ 2), 8.25 (№ 3), 3 (№ 4)) по методике, подробно описанной в работе [8]. Затем помещали в СВЧ-поле при различных условиях воздействия, после чего образцы промывали и высуши-

Степень разложения фенола ( $10^{-4}$  М) в воде в присутствии ПВН при различных условиях облучения

Лампы	Время воздействия, min	Падение концентрации фенола после облучения в системе $C/C_0$	
		вода	+ПВН
XeCl*-эксиллампа	15	1.12	1.14
	30	1.12	1.14
УФ-лампа „КАГУНЬ“ ( $\lambda_{\text{rad}} = 180\text{--}275$ nm)	15	1.18	1.18
	30	1.2	2
УФ-лампа ( $\lambda_{\text{rad}} = 254$ nm)	15	2	2.3
	30	3.9	4.1

вали. Навески по 0.025 g каждого из полученных образцов ПВН заливали 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  и на 10 min помещали в механическую мешалку Heidolph Multi Reax, после чего их отжимали и заливали 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$ . Последние водные растворы заливали в кварцевую кювету толщиной 1 см и снимали спектры поглощения.

Исследование физико-химических свойств поверхности ПВН описано в работе [17].

В качестве токсиканта в настоящей работе использовался водный раствор фенола ( $C = 5 \cdot 10^{-4}$  М). Модельный раствор, содержащий фенол (химическая чистота 95%, фирма „Aldrich“), приготовлен путем растворения сухой навески соединения в воде до концентрации  $10^{-4}$  М. Для полного растворения фенола в воде была использована ультразвуковая мешалка при  $20^\circ\text{C}$  в течение 10 min. Полученная концентрация фенола контролировалась по известному значению молярного коэффициента экстинкции, рассчитанного из спектров поглощения. Электронные спектры поглощения и флуоресценции исследуемых растворов, по которым судили о процессах, происходящих в основном и возбужденных состояниях исследуемых молекул и их фотопродуктах, регистрировали с помощью спектрофотометра SM2203 (Беларусь).

Для исследования влияния длины волны излучения на фотокаталитическую трансформацию фенола в воде в качестве источников облучения использовались лампы с характеристиками:

1. Эксиплексная лампа барьерного разряда на молекулах  $\text{XeCl}^*$  ( $\lambda_{\text{rad}} = 308$  nm,  $\Delta\lambda = 5\text{--}10$  nm,  $W_{\text{peak}} = 18$  mWcm $^{-2}$ ,  $f = 200$  kHz, длительность импульса 1  $\mu\text{s}$ ).

2. Ультрафиолетовая лампа „КАГУНЬ“ (220 V, 400 W, 50 Hz;  $\lambda_{\text{rad}} = 180\text{--}275$  nm).

3. Ультрафиолетовая лампа (220 V, 400 W, 50 Hz,  $\lambda_{\text{rad}} = 254$  nm).

Для того чтобы убедиться, что частицы  $\text{TiO}_2$  закрепились на поверхности исследуемых ПВН, брали равные навески образцов, модифицированных разным количеством частиц  $\text{TiO}_2$ , помещали в воду и перемешивали в механической мешалке Heidolph Multi Reax в течение 10 min. Затем ПВН отжимали и снимали спектры

поглощения полученных водных растворов в кварцевой кювете 1 см. Наличие взвешенных частиц в водном растворе приводило к увеличению оптической плотности поглощения в видимой области спектра (рис. 1). Из анализа электронных спектров поглощения было определено (данные в таблице), что наилучшее закрепление показал образец ПВН № 2, который и был выбран для

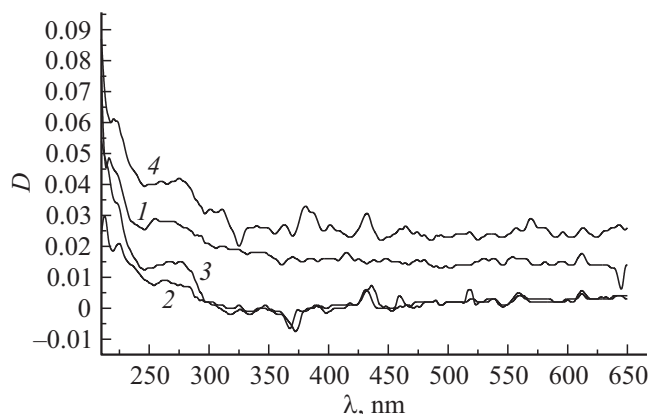


Рис. 1. Спектры поглощения водного раствора с ПВН с частицами  $\text{TiO}_2$  после перемешивания на Heidolph Multi Reax в течение 10 min: 1 (№ 1), 2 (№ 2), 3 (№ 3), 4 (№ 4).

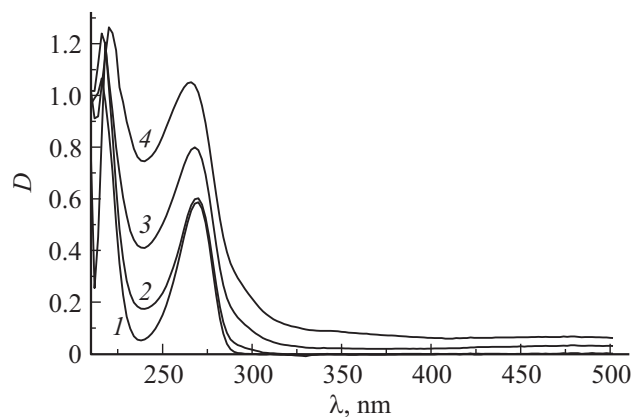
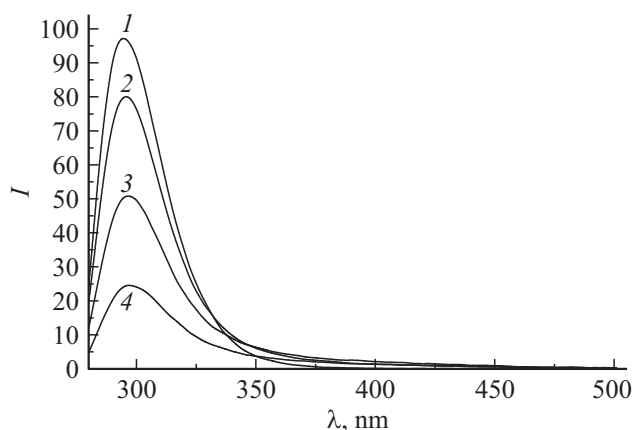
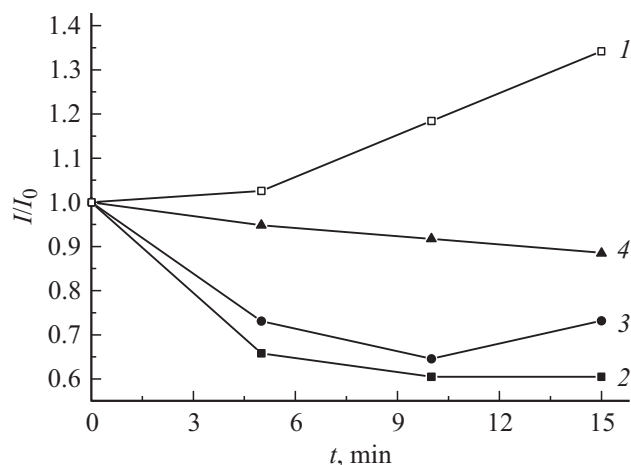


Рис. 2. Спектры поглощения фенола с образцом ПИМ № 2 в воде после облучения УФ-лампой с  $\lambda_{\text{rad}} = 254$  nm (1 — 0, 2 — 5, 3 — 15, 4 — 30 min).



**Рис. 3.** Спектры флуоресценции фенола в воде ( $I$ ) и в присутствии образца ПВН № 2 после облучения УФ-лампой с  $\lambda_{\text{rad}} = 365 \text{ nm}$  (2 — 5, 3 — 15, 4 — 30 min). Длина волны возбуждения флуоресценции 270 nm



**Рис. 4.** Зависимость относительной интенсивности флуоресценции фенола в воде в присутствии образца ПВН № 2 в максимуме полосы поглощения от времени ( $t$ , min) УФ-излучения различными лампами  $\lambda_{\text{rad}}$  (nm): 1 — 254, 2 — 365, 3 — 180–275, 4 — 308.

дальнейшего исследования фототрансформации фенола в воде под действием различных источников облучения.

Для этого в водный раствор фенола помещали образец ПВН № 2, затем эта система при перемешивании облучалась лампами. Полученные растворы исследовались на спектрофлуориметре. Увеличение оптической интенсивности поглощения в областях 240, 300 и 350 nm (рис. 2), а также гипсохромный сдвиг максимума длинноволновой полосы указывает на то, что облучение приводит к интенсивному образованию фотопродуктов в системе.

Из анализа спектров флуоресценции фенола в воде после облучения видно (рис. 3), что действие УФ-излучения (длина волны  $\lambda_{\text{rad}} = 365 \text{ nm}$ ) в течение 30 min приводит к уменьшению концентрации фенола в 5 раз.

Увеличение интенсивности флуоресценции (рис. 4, кривая 1) в области на длине испускания фенола указывает на то, что в исследуемой системе эффективно образуются фотопродукты после 5 min УФ-облучения лампой с  $\lambda_{\text{rad}} = 254 \text{ nm}$ , тем временем как для лампы с  $\lambda_{\text{rad}} = 180\text{--}275 \text{ nm}$  фотопродукты образуются при тех же условиях после 10 min облучения (рис. 4, кривая 3).

Таким образом, полипропиленовый волокнистый носитель благодаря наличию на своей поверхности карбоксильных групп позволяет модифицировать его поверхность металлосодержащими наночастицами, придавая ей тем самым уникальные свойства, например, фотокаталитические. Наиболее эффективное закрепление частиц  $\text{TiO}_2$  на поверхности полипропиленового материала зафиксировано в среде при  $\text{pH} = 2.38$ . Эффективная фотокаталитическая деградация фенола в воде в присутствии образца с  $\text{TiO}_2$  зафиксирована под действием ультрафиолетовой лампы с максимумом излучения 365 nm.

Работа выполнена за счет средств субсидии в рамках реализации Программы повышения конкурентоспособности ТПУ.

## Список литературы

- [1] Демков А.И. Применение синтетических материалов для глубокой очистки сточных вод фильтрованием. 36. науч. пр. / УкрНДІЕП. Х.: Факт, 2004. 306 с.
- [2] Miller R.L., Nielsen L.E. // J. Polymer Sci. 1960. Vol. 44. P. 391–400.
- [3] Natta G., Corradini P., Bassi I.W. // J. Polymer Sci. 1961. Vol. 51. N 156. P. 505–525.
- [4] Панков С.П. Полимерные волокнистые материалы. М.: Химия, 1986. 224 с.
- [5] Пинчук Л.С. // Технологическое оборудование и материалы. 1998. № 3. С. 115–120.
- [6] Pinchuk L.S., Goldade V.A., Makarevich A.V., Kestelman V.N. Melt Blowing: equipment, technology, and polymer fibrous materials. Berlin, Heidelberg, NY: Springer, 2002. 212 p.
- [7] Perepelkin K.E. // Fibre Chemistry. 2009. Vol. 41. N 1. P. 9–21.
- [8] Автореф. канд. дис. Лысак Г.В. Создание и физико-химическое исследование систем „наночастицы ( $\text{Ag}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ ) — полипропиленовый волокнистый носитель“. Томск, Том. гос. ун-т, 2011. 122 с.
- [9] Edited by Edward P. Moore, Jr. Carl Hanser. Polypropylene handbook — Munich, 1996. 439 p.
- [10] Панков С.П. Полимерные волокнистые материалы. М.: Химия, 1986. 224 с.
- [11] Лысак И.А., Лысак Г.В., Малиновская Т.Д., Скворцова Л.Н., Потекаев А.И. Исследование кислотно-основных свойств поверхности полимерных волокнистых материалов. 2003. ГОСТ 10213.0-2002 Волокно шпательное и жгут химические. Правила приемки и метод отбора проб. ИПК Издательство стандартов, 2003.
- [12] Исмагилов З.Р., Цикоза Л.Т., Шикина Н.В., Зарытова В.Ф., Зиновьев В.В., Загребельный С.Н. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 9. С. 942–955.

- [13] *Lysak G.V., Lysak I.A., Shabalina A.V., Izaak T.I., Malinovskaya T.D.* // *Rus. J. Appl. Chem.* 2010. Vol. 83. P. 2193–2195.
- [14] *Zhukovsky M.S., Vazhenin S.V., Beznosjuk S.A., Lysak I.A., Lysak G.V., Malinovskaya T.D.* // *Rus. Phys. J.* 2011. Vol. 54. N 7. P. 739–748.
- [15] *Волокитин Г.Г., Малиновская Т.Д., Лысак И.А.* // *Нанотехника.* 2009. № 1. С. 3–11.
- [16] *Волокитин Г.Г., Малиновская Т.Д., Лысак И.А., Лысак Г.В.* // *Открытия. Изобретения.* 2010. № 10. С. 25.
- [17] *Чайковская О.Н., Петрова А.Ю., Малиновская Т.Д., Артюшин В.Р.* // *Опт. и спектр.* 2013. Т. 114. № 1. С. 72–82.