

*На правах рукописи*

**Саклакова Екатерина Вадимовна**

**МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.  
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА**

Специальность 05.17.06 – Технология и переработка  
полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2015

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»

Научный руководитель:

**Лысенко Александр Александрович**

доктор технических наук, профессор,  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», заведующий кафедрой наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов

Официальные оппоненты:

**Арзамасцев Сергей Владимирович**

доктор технических наук, доцент, Энгельсский технологический институт (филиал) федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», заместитель директора института по научно-инновационной деятельности

**Самонин Вячеслав Викторович**

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», заведующий кафедрой химической технологии материалов и изделий сорбционной техники

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение  
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН г.  
Иваново

Защита диссертации состоится 01 марта 2016 г. В 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.236.01 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18, ауд. 241.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18, <http://sutd.ru>.

Автореферат разослан " \_\_\_\_ " января 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Полякова Екатерина Владимировна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### *Актуальность темы*

Производство материалов с заранее заданными свойствами – одно из наиболее динамично развивающихся направлений современной промышленности. В настоящее время стало практически невозможным создание конкурентоспособной продукции без разработки перспективных нано- и микрокомпозиционных материалов, которые, благодаря своим уникальным свойствам, открывают практически неограниченные возможности для новых технологических процессов и конструкций. Примером подобных материалов могут служить углеродные материалы, содержащие в своей структуре нано- и микрочастицы металлов. Они могут обладать каталитическими, магнитными, антимикробными, фунгицидными, полупроводниковыми, термоэлектрическими свойствами. Вместе с тем, проведение фундаментальных исследований в области синтеза металлосодержащих углеродных материалов, с целью формирования и прогнозирования рациональных свойств для различных сфер применения, еще отстает от потребностей науки и промышленности.

В связи с этим, поиск оптимальных режимов (условий) получения металлосодержащих углеродных материалов, обладающих бактерицидными, и высокими электрическими характеристиками, является актуальной научно-технической задачей, решению которой посвящена настоящая диссертационная работа. Исследования в этой области важны как с точки зрения расширения спектра получаемых углеродных материалов, с комплексом прогнозируемых особых свойств, так и с точки зрения расширения теоретических знаний о них.

Актуальным как в практическом, так и теоретическом плане является изучение механизмов взаимодействия ионов металлов с углеродными материалами, их функциональное воздействие на электрофизические свойства, бактерицидного и бактериостатического действия.

Об актуальности работы свидетельствует также то, что она проводилась в рамках: ● государственного задания 2014/186, проекта 2233 Министерства образования и науки Российской Федерации «Разработка фундаментальных и прикладных основ получения наноструктурных, полимерных и композиционных материалов со специальными свойствами» в рамках государственного задания (2014 – 2016 годы); ● научно-технической межгосударственной программы (Россия – Беларусь) «Разработка инновационных

технологий и техники для производства конкурентоспособных композиционных материалов, матриц и армирующих элементов на 2012 – 2016 годы».

Направление диссертационной работы соответствует ряду критических технологий, утвержденных Указом Президента РФ 7 июля 2011 г., № 899 «Об утверждении приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации и перечня критических технологий Российской Федерации».

**Цель диссертационной работы** заключалась в разработке металлосодержащих углеродных материалов, которые могут быть использованы в различных областях науки и техники.

Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи**: ● на основании аналитических и экспериментальных данных проведен выбор наиболее эффективных металлов (висмута и серебра) и углеродных материалов (активированных углеродных волокон и терморасширенного графита) для получения модифицированных металлосодержащих препаратов (нано- и микрокомпозитов), обладающих бактерицидными свойствами и повышенной электропроводностью; ● в сопоставимых условиях исследованы процессы сорбции соединений висмута и серебра; ● изучены процессы получения металлосодержащих углеродных материалов в структуре которых висмут и серебро находятся в виде нано- и микрочастиц; ● с использованием таких современных методов, как рентгено-фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) и электронная микроскопия (ЭМ) выявлены возможные механизмы адсорбции и взаимодействия ионов металлов с углеродными материалами-сорбентами; ● оценена биоактивность, электрические свойства и структура металлосодержащих углеродных материалов; ● определены возможные области использования разработанных микро и нанокомпозитов.

**Научная новизна**: ● исследованы основные закономерности и механизмы сорбции висмута и серебра. Впервые показано, что сорбция висмута имеет сложный механизм и включает в себя физическую адсорбцию, ионный обмен и окислительно-восстановительную адсорбцию; ● впервые получены висмутсодержащие углеродные материалы, в структуре которых висмут находится в виде металлических нано- и микрочастиц; ● впервые установлено, что висмутсодержащие углеродные материалы обладают высокой бактерицидной активностью; ● показано, что в ряду полученных металлосодержащих углеродных материалов исключительно высокой бактерицидной активностью обладает

препарат терморасширенного графита с висмутом ( $\text{ТРГ}_{\text{Bi}}$ ), зона подавления роста бактерий составила 40 мм. Зоны подавления роста бактерий активированными углеродными волокнами с висмутом ( $\text{АУВ}_{\text{Bi}}$ ), АУВ с серебром ( $\text{АУВ}_{\text{Ag}}$ ), терморасширенного графита с серебром ( $\text{ТРГ}_{\text{Ag}}$ ) находятся в пределах 20 - 25 мм; ● обнаружен эффект снижения в 100 раз электрического сопротивления у висмутсодержащих углеродных материалов, по сравнению с исходными материалами, намного превосходящий эффект снижения (в 1,5 раза) сопротивления при модификации углеродных материалов серебром; ● методами РФЭС, РСМА, ЭМ исследована структура и свойства исходных и металлосодержащих углеродных материалов. Установлено, что удельное объемное электрическое сопротивление углеродных материалов, с малым содержанием висмута (до 25 мг/г), не поддающимся обнаружению методом ЭМ, гораздо ниже, относительно исходных углеродных материалов, что свидетельствует о том, что частицы металла образуются не только на поверхности, но и во всем объеме углеродного материала.

***Практическая значимость и реализация результатов работы:*** ● разработано несколько методов получения металлосодержащих углеродных волокон (методом самопроизвольного восстановления, методом термического восстановления, методом восстановления гидразингидратом); ● показана возможность и эффективность применения висмут- и серебросодержащих углеродных материалов в качестве бактерицидных препаратов; ● экспериментально обоснована эффективность использования висмутсодержащих углеродных дисперсий в качестве токопроводящих наполнителей в полимерных композитах; ● в производственных условиях осуществлена наработка укрупненной партии висмут- и серебросодержащих углеродных волокнистых материалов для фильтров воздухоочистки.

***Достоверность данных и выводов*** подтверждается воспроизводимостью и взаимной дополняемостью статистически обработанных результатов; использованием современных методов и средств; соответствием новейшим теоретическим представлениям и результатам, полученных другими авторами; широкой апробацией на всероссийских и международных семинарах и конференциях.

***Личный вклад автора*** состоит в постановке целей и задач и их обсуждении с научным руководителем, выполнении экспериментальных исследований, написании публикаций, поиске и анализе литературных источников по теме диссертации.

**Публикации и апробация работы.** По материалам диссертации опубликовано 15 научных работ, из которых 5 статей опубликованы в журналах входящих в «Перечень...» ВАК РФ. Основные результаты работы докладывались на VIII, XIX и XX Региональных Каргинских Чтений Областной научно-технической конференции молодых ученых «Физика, химия и новые технологии» (Тверь – 2011, 2012, 2013 гг.), XIV Всероссийском симпозиуме с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», (Москва, Клязьма – 2010, 2015 гг.), Всероссийской научной конференции молодых ученых “Инновации молодежной науки”, (Санкт-Петербург – 2011, 2013), VII, VIII, IX, X, XI Международных научно-практических конференциях “Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы” (Санкт-Петербург – 2011, 2012, 2013, 2014, 2015 гг.), Межгосударственной конференции “Термоэлектрики и их применения - 2014” (Санкт-Петербург – 2014 г.), Международной конференции “11<sup>th</sup> International conference on the fundamentals of adsorption” (Baltimore, Maryland, USA – 2013).

**Структура и объем диссертации.** Работа состоит из введения, шести разделов, заключения, списка литературы и приложений, изложена на 188 страницах, содержит 68 рисунков, 28 таблиц, 4 приложения. Список литературы включает 229 библиографических наименований.

## ОСНОВНОЕ СОЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** дана краткая характеристика диссертационной работы, указаны её актуальность, научная новизна и практическая значимость. Сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная и практическая значимость результатов работы.

**В разделе 1** приведен анализ научно-технической информации в области углеродных сорбентов и металлосодержащих углеродных материалов. Рассмотрены особенности методов модификации углеродных материалов, с целью получения металлосодержащих углеродных композитов; охарактеризованы особые свойства наночастиц металлов при нахождении их в наносостоянии. Определены основные области использования таких композитов. На основании проведенного анализа сформулированы цели и задачи работы.

**В разделе 2** описаны объекты и методы исследований. В качестве исследуемых объектов выступали активированные углеродные волокна (АУВ), терморасширенный графит (ТРГ), технический углерод (ТУ) и углеродные нанотрубки (УНТ). Адсорбцию металлов проводили из водных растворов солей висмута и серебра ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ).

При разработке электропроводящих композиционных материалов (КМ) в качестве связующего (матрицы) выступал фторопласт марки «Ф-2М» (поливинилиденфторид).

В экспериментах использован комплекс стандартных методов оценки электрофизических (удельного объемного электрического сопротивления) и сорбционных (адсорбция паров толуола, красителя метиленового голубого, йода) свойств и современные инструментальные методы исследований: электронная сканирующая микроскопия (JSM 6390, Япония); рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (Axis Ultra DLD, Великобритания); термогравиметрический и дифференциально-термический анализ (Q - 1500 D, Венгрия); рентгеноспектральный микроанализ (INCA X-act компании Oxford Instruments, Великобритания).

**В разделе 3** приведены данные предварительной оценки величины и механизмов адсорбции ионов металлов активированными углеродными волокнами и выбраны основные наиболее эффективные углеродные прекурсоры для получения металлосодержащих материалов. Адсорбцию ионов металлов проводили из растворов солей  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{AgNO}_3$  в одинаковых условиях: температура (Т) 20 - 22 °С, модуль ванны (МВ) 100, исходная концентрация растворов (С<sub>и</sub>) 0,05 моль/л, при рН 4.

Таблица 1 – Сорбционная емкость (величина адсорбции ионов металлов) АУВ в зависимости от продолжительность адсорбции (Т 22 ± 2 °С, МВ 100, С<sub>и</sub> 0,05 моль/л)

Продолжительность адсорбции, мин	0	5	10	15	30	60	80	120	200	240
Bi(III)	0	50	55	60	90	220	240	240	240	240
Ag(I)	0	100	200	220	300	380	420	450	450	450

С<sub>Е<sub>Bi</sub></sub> (С<sub>Е<sub>Ag</sub></sub>) – сорбционная емкость по висмуту (серебру), мг/г

Значительные различия в адсорбции соединений металлов могут быть связаны с различными механизмами их поглощения; например с закреплением металлов за счет ионного обмена или химического взаимодействия с сорбентом, в частности, в результате окислительно-восстановительной реакции. По данным РФЭС, у исходных активированных волокон на поверхности обнаружены различные кислородсодержащие группы: фенольные – С–ОН 1,15 - 1,20 атомных % (ат. %), кетонные (лактонные) –С=О 2,40 - 2,43 ат. % и др. Известно, что соединения серебра могут самопроизвольно восстанавливаться в структуре углеродных сорбентов. РФЭС так же показал наличие двух ассиметричных пиков с вершинами 368 и 374 эВ, которым соответствует восстановленное серебро Ag (0).

РФЭС АУВ после сорбции висмута, показали, что висмут в структуре углеродного сорбента присутствует в форме иона Bi (III) (0,70 - 0,73 ат. %), в виде оксидов и гидроксидов,

(1,25 - 1,30 ат. %) и в восстановленной форме Bi (0) (0,06 - 0,08 ат. %). Предварительно механизм адсорбции ионов висмута можно оценить как смешанный: физическая адсорбция, ионный обмен и окислительно-восстановительная адсорбция. Проведена оценка величины адсорбции висмута и серебра различными углеродными материалами (АУВ, ТРГ, УНТ, ТУ) (таблица 2).

Таблица 2 – Величина адсорбции висмута и серебра различными углеродными материалами (Т 22 ± 2 °С, МВ 100, Си 0,05 моль/л)

Сорбент	АУВ		ТРГ		УНТ		ТУ	
	3 часа	24 часа	3 часа	24 часа	3 часа	24 часа	3 часа	24 часа
Bi(III)	240	250	700	710	180	200	80	80
Ag(I)	430	450	100	120	20	25	10	10

Наиболее высокая сорбция ионов металлов наблюдается на АУВ и ТРГ, так как они обладают высокоразвитой пористостью (АУВ) и капиллярной структурой (ТРГ), которые образуют большую поверхность доступную для адсорбции ионов металлов. Немаловажным фактором, влияющим на величину адсорбции металлов является и наличие в АУВ и ТРГ значительного количества ионогенных групп (таблица 3). Максимальная сорбционная емкость УНТ ниже и составляет для висмута 200 мг/г, для серебра – 25 мг/г, это связано с тем, что не все активные центры нанотрубок открыты и доступны. ТУ сорбирует выбранные металлы еще в меньшей степени,  $SE_{Bi}$  80 мг/г,  $SE_{Ag}$  10 мг/г. Так как наилучшими результатами по величине и скорости адсорбции ионов Bi(III) и Ag(I) наблюдались для АУВ и ТРГ, дальнейшие исследования проводили на этих объектах. При разработке композиционных материалов, были исследованы все металлосодержащие материалы (АУВ, ТРГ, УНТ, ТУ).

**В разделе 4** показано влияние химической структуры поверхности, как не модифицированных углеродных сорбентов, так и модифицированных путем окисления или восстановления. Для увеличения количества кислородсодержащих функциональных групп, углеродные материалы были подвергнуты окислению концентрированной азотной кислотой, при этом получили АУВо и ТРГо. Снижение количества кислородсодержащих групп на поверхности УМ добились за счет высокотемпературного восстановления в инертной среде, были получены АУВв и ТРГв. Свойства АУВ и ТРГ до и после модификации представлены в таблице 3. АУВ в силу структурных особенностей обладают большими, по сравнению с ТРГ, объемами сорбционного пространства и величиной удельной поверхности, что может свидетельствовать в пользу их высокой сорбционной и активности. Вместе с тем, меньшие



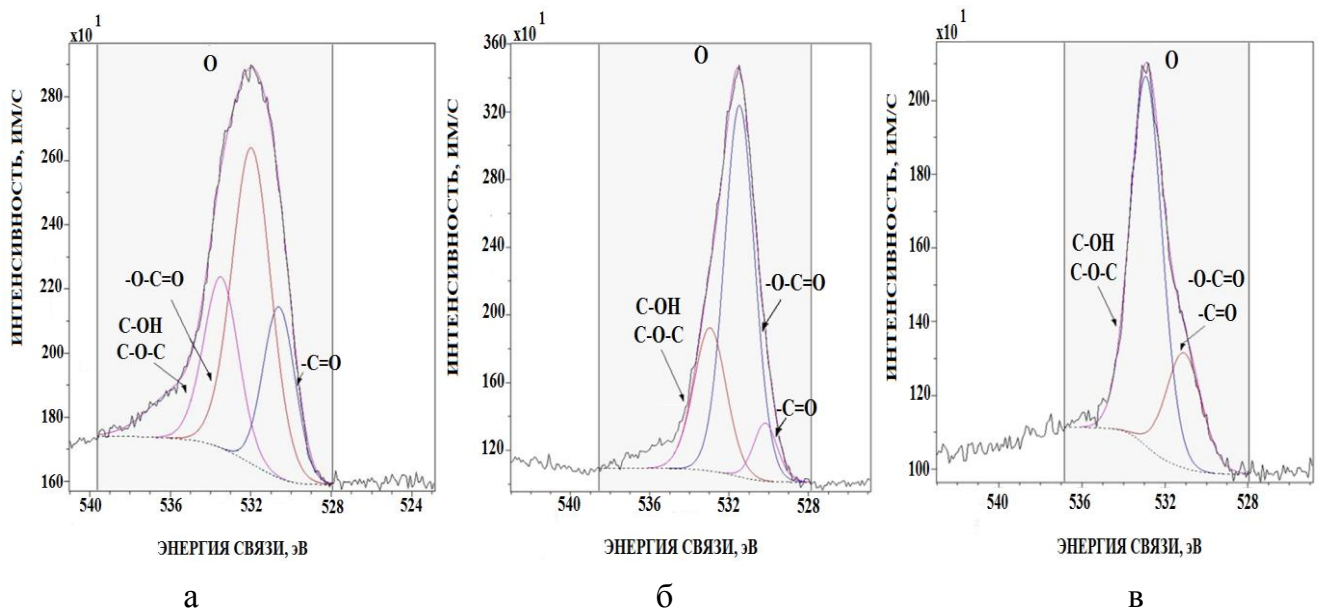
значения удельного объемного электрического сопротивления ( $\rho_v$ ) позволяют рассматривать ТРГ как более перспективные, чем АУВ, материалы для создания электропроводящих композитов.

Таблица 3 – Общие характеристики исходных и модифицированных углеродных материалов

Материал		АУВ	АУВо3	АУВо24	АУВв	ТРГ	ТРГо	ТРГв
Показатель								
$V_{\text{общ}}, \text{см}^3/\text{г}$		0,60±0,04	0,47±0,05	0,43±0,05	0,50±0,05	0,13±0,05	0,25±0,05	0,15±0,05
$V_{\text{ми}}, \text{см}^3/\text{г}$		0,55±0,01	0,40±0,05	0,40±0,05	0,40±0,05	-	-	-
$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$		1260±200	1140±200	1140±150	1140±200	50±20	80±20	80±20
$SE_{\text{HCl}}, \text{ммоль}/\text{г}$		1,55±0,10	1,88±0,08	2,13±0,10	1,91±0,11	1,19±0,04	1,97±0,05	3,65±0,15
$SE_{\text{NaOH}}, \text{ммоль}/\text{г}$		0,98±0,12	1,64±0,19	2,58±0,13	1,21±0,08	0,55±0,07	0,78±0,05	4,46±0,42
$\rho_v, \text{МОм}\cdot\text{см}$	ГОСТ 20214-74	350±50	440±50	500±50	300±50	50±20	70±20	42±20
	ГОСТ 4668-75	250±20	280±20	330±20	200±20	36±20	45±20	25±20

АУВо3 - АУВ, окисленные в течение 3 часов; АУВо24 - АУВ, окисленные в течение 24 часов; ТРГо - ТРГ, окисленный в течение 24 часов;  $\rho_v$  - удельное объемное электрическое сопротивление: 1) для АУВ и «фольги» из ТРГ – ГОСТ 20214-74; 2) для дисперсий АУВ и ТРГ – ГОСТ 4668-75, масса 1 г (для ТРГ – 0,1 г).

РФЭС исходных АУВ и модифицированных АУВо и АУВв, представлены на рисунке 1 (аналогичные данные получены и для ТРГ).



а – АУВ; б – АУВо; в – АУВв

Рисунок 1 – O 1s РФЭС спектры высокого разрешения для активированных углеродных волокон

Интенсивность линии соединений кислорода для окисленных волокон на порядок выше, чем у исходных (рисунок 1 а, б), это свидетельствует об образовании различных кислородсодержащих групп на их поверхности. Для восстановленных волокон значения интенсивности несколько ниже, относительно исходных (рисунок 1 а, в), что связано с

удалением кислородсодержащих групп с поверхности в ходе высокотемпературной обработки.

**В разделе 5** обсуждаются результаты исследований по влиянию таких факторов как концентрация ионов в растворе, продолжительность адсорбции, температура, химическая структура поверхности углеродного материала и его природы на адсорбцию ионов висмута и серебра (рисунок 2, 3, 4).

С увеличением концентрации ионов металлов в растворе, сорбционная емкость закономерно возрастает. Максимальные значения  $CE_{Bi}$  для АУВ составили 700 мг/г,  $CE_{Ag}$  – 1100 мг/г. Установлено, что повышение температуры приводит к увеличению скорости адсорбции ионов серебра и  $CE_{Ag}$  с 500 до 530 мг/г. Что объясняется окислительно-восстановительным химизмом взаимодействия ионов  $Ag(I)$  с углеродом.

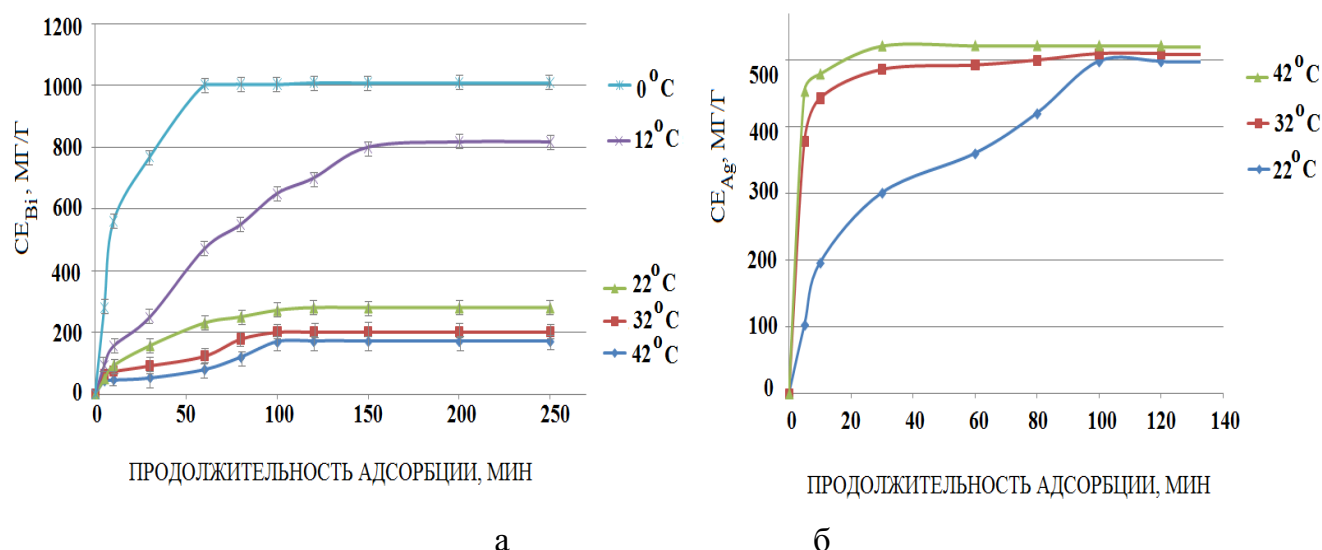


Рисунок 2 – Зависимость сорбционной емкости по висмуту (а) и серебру (б) от продолжительности сорбции при различных температурах,  $C_{и} 0,05$  моль/л,  $MВ 100$

Для висмута, напротив, повышение температуры приводит к снижению  $CE_{Bi}$  с 250 до 180 мг/г. С другой стороны, понижение температуры до  $12 \pm 2$  °C увеличивает сорбционную емкость с 250 до 800 мг/г. При  $0 \pm 2$  °C значения  $CE_{Bi}$  составили 1000 мг/г. Кроме того скорость адсорбции с понижением температуры так же увеличивается. Это свидетельствует о том, что основным механизмом адсорбции  $Bi(III)$  является физическая адсорбция.

С целью выявления влияния химической структуры поверхности на сорбцию ионов металлов, проводили эксперименты на окисленных ( $AУBo_3$ ,  $AУBo_{24}$ ) и восстановленных ( $AУBв$ ) углеродных волокнах (рисунок 3). Показано, что  $CE_{Bi}$  на окисленных волокнах выше, чем на исходных –  $AУBи$  – 280 мг/г,  $AУBo_3$  – 300 мг/г,  $AУBo_{24}$  – 320 мг/г. При этом, чем выше степень окисленности, тем выше сорбционная емкость.

$CE_{Ag}$  на АУВо, практически, в два раза ниже, чем у исходных (рисунок 3 б). Это подтверждает, что серебро адсорбируется по механизму окисления-восстановления. Восстановителем служит углерод, и чем более он окислен, тем больше кислородсодержащих групп на его поверхности, тем хуже происходят окислительно-восстановительные процессы.

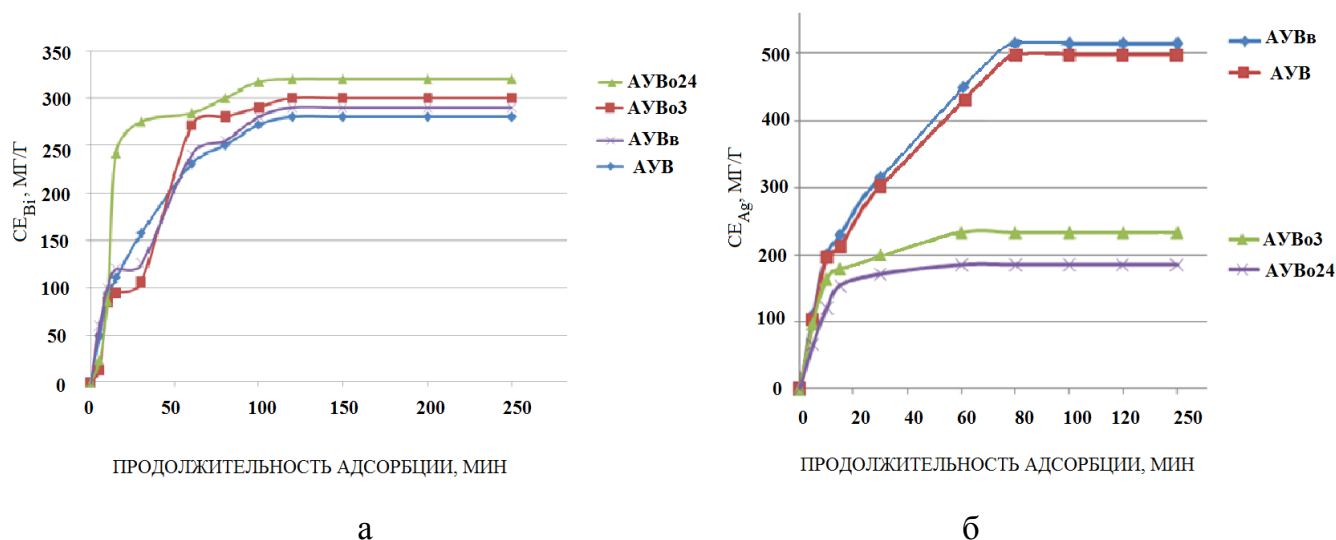


Рисунок 3 – Зависимость сорбционной емкости по висмуту (а) и серебру (б) от продолжительности сорбции для АУВ, АУВо3, АУВо24 и АУВв при  $T 22 \pm 2$  °С и  $C_{и} 0,05$  моль/л,  $MВ 100$

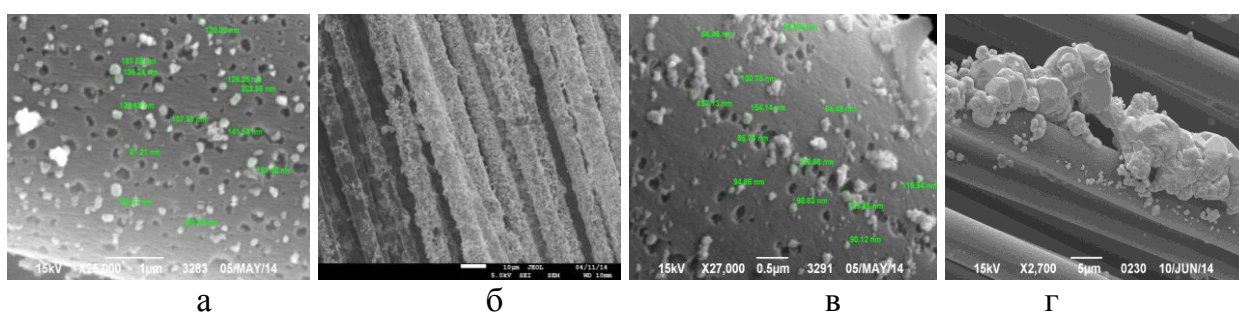
На адсорбцию ионов висмута и серебра оказывает влияние тип углеродного материала (рисунок 4). ТРГ активнее сорбирует висмут, чем АУВ ( $CE_{Bi}$  (ТРГ) = 700 мг/г,  $CE_{Bi}$  (АУВ) = 280 мг/г). Это может быть связано с тем, что ионы висмута внедряются между графеновыми плоскостями ТРГ, преодолевая слабые силы сцепления между ними и, тем самым разблокируют значительную долю поверхности, предоставляя ей возможность прогрессирующего участия в адсорбционном процессе.  $CE_{Ag}$  у АУВ выше (480 мг/г), чем у ТРГ (110 мг/г). Что объясняется более рыхлой структурой АУВ.

Изучение влияния различных факторов на адсорбцию ионов металлов позволило предположить следующие механизмы взаимодействия УМ с ионами висмута и серебра:

- висмут, по-видимому, поглощается углеродными материалами, особенно при низких температурах, за счет физической адсорбции;
- вместе с тем, наблюдается ионообменная сорбция;
- часть висмута может адсорбироваться углеродными материалами за счет восстановительной адсорбции;
- серебро количественно поглощается углеродными материалами за счет окислительно-восстановительных процессов.

**В разделе 6** оценены такие характеристики углеродных материалов как морфология, антибактериальная активность и удельное объемное электрическое сопротивление.

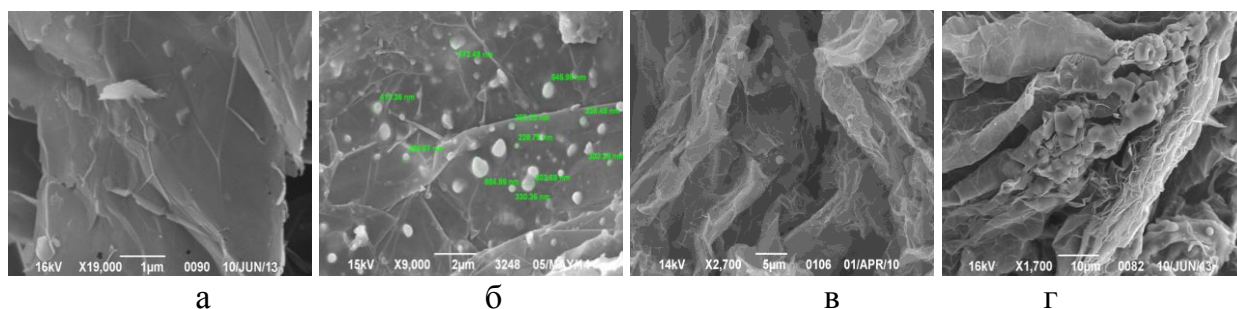
**Морфология металлосодержащих углеродных материалов.** Для АУВ при содержании металлов 300 мг/г, частицы на поверхности и в порах распределены равномерно, размер частиц висмута и серебра лежит в пределах от 90 до 150 нм (рисунок 4). При увеличении концентрации металлов до 1100 мг/г, волокна равномерно покрываются металлической коркой из висмута. В случае серебра происходит агломерация крупных частиц металла в отдельных областях, покрытие не равномерно.



а – АУВ<sub>Bi</sub> 300 мг/г; б – АУВ<sub>Bi</sub> 1100 мг/г; в – АУВ<sub>Ag</sub> 300 мг/г; г – АУВ<sub>Ag</sub> 1100 мг/г

Рисунок 4 – Морфология АУВ<sub>Bi</sub> (а, б) и АУВ<sub>Ag</sub> (в, г)

Для ТРГ при концентрации металлов 300 мг/г, наблюдаются отдельные частицы, покрывающие графеновые плоскости, при увеличении концентрации до 900 мг/г, частицы образуют более крупные агломераты, до нескольких мкм (рисунок 5).



а – ТРГ<sub>Bi</sub> 300 мг/г; б – ТРГ<sub>Bi</sub> 900 мг/г; в – ТРГ<sub>Ag</sub> 300 мг/г; г – ТРГ<sub>Ag</sub> 900 мг/г

Рисунок 5 – Морфология ТРГ<sub>Bi</sub> (а, б) и ТРГ<sub>Ag</sub> (в, г)

**Антибактериальные свойства.** Для определения антимикробной активности металлосодержащих углеродных материалов, в качестве тест-объектов использовали грамположительную бактериальную культуру *Staphylococcus aureus* и грамотрицательную бактериальную культуру *Pseudomonas aeruginosa* (таблица 4).

Введение висмута в ТРГ позволяет получить материалы с очень высокой бактерицидной активностью по отношению к бактериальной культуре *Pseudomonas aeruginosa*, зоны подавления в два раза выше, чем у серебросодержащих материалов.

Бактерицидная активность висмут и серебросодержащих нано- и микрокомпозитов, по отношению к грамположительной бактериальной культуре приблизительно одинакова.

Таблица 4 – Антибактериальная активность исследуемых образцов на основе АУВ и ТРГ с содержанием металлов 300 мг/г

Варианты	Диаметр зоны подавления роста, мм	
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
АУВ исходное – контроль	0	0
ТРГ исходный – контроль	0	0
АУВ <sub>Bi</sub>	23±2	23±2
ТРГ <sub>Bi</sub>	40±2	27±2
АУВ <sub>Ag</sub>	20±1	25±2
ТРГ <sub>Ag</sub>	18±1	20±1

*Электрические свойства.* При модификации АУВ серебром, удастся снизить удельное объемное электрическое сопротивление с 350 до 220 мОм·см, это не так эффективно, как в случае модификации АУВ висмутом – где происходит снижение удельного сопротивления более чем в 10 раз, с 350 до 30 мОм·см (таблица 5). Еще больший эффект снижения удельного объемного электрического сопротивления наблюдается для ТРГ, введением висмута в количестве 300 мг/г, удастся снизить сопротивление с 35 до 0,2 мОм·см, то есть на 2 порядка. Введение 300 мг/г серебра в терморасширенный графит, снижает его удельное сопротивление с лишь в 1,5 раза.

Таблица 5 – Удельное объемное электросопротивление ( $\rho_v$ ) материалов

Металл	$\rho_v$ , мОм·см				
	Сорбент	Содержание металла, мг/г			
		0	30	300	700
Bi ( $\rho_v$ 10,7·10 <sup>-2</sup> мОм·см)	АУВ	350	90	30	30
	ТРГ	35	1,5	0,2	0,2
Ag ( $\rho_v$ 1,6·10 <sup>-2</sup> мОм·см)	АУВ	350	310	220	220
	ТРГ	35	25	20	20

*Композиционные материалы наполненные углеродными металлосодержащими дисперсиями.* Во многих случаях использования полимеров в качестве покрытий и связующих требуются повышение их электропроводности, в частности с целью снижения электризуемости. Нами исследованы композиционные пленки из поливинилиденфторида (фторопласт «Ф-2М»), наполненные как углеродными дисперсиями, так и углеродными дисперсиями, модифицированными висмутом и серебром (таблица 6).

Таблица 6 – Удельное объемное электрическое сопротивление полимерных пленок, наполненных углеродными дисперсиями

Наполнитель	АУВ	АУВ <sub>Bi</sub>	АУВ <sub>Ag</sub>	УНТ	УНТ <sub>Bi</sub>	УНТ <sub>Ag</sub>	ТУ	ТУ <sub>Bi</sub>	ТУ <sub>Ag</sub>	ТРГ	ТРГ <sub>Bi</sub>	ТРГ <sub>Ag</sub>
$\rho_v \cdot 10^6$ мОм·см	20 ± 5	13 ± 5	15 ± 5	5 ± 2	2 ± 1	3 ± 1	16 ± 5	8 ± 2	12 ± 2	11 ± 5	5 ± 2	7 ± 2

$\rho_v$  ПВДФ > 1 · 10<sup>19</sup> мОм·см; степень наполнения полимера углеродными нанодисперсиями - 5 % (степень наполнения для ТРГ - 15 %); содержание висмута и серебра – 300 мг/г

Экспериментальные данные показали, что наибольшего эффекта удастся достичь при введении в полимерную матрицу УНТ. Эффект использования металлосодержащих модифицированных углеродных материалов, в качестве элеткропропрактически во всех случаях в 2 раза выше, чем у не модифицированных.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

● На основании анализа технической информации и в результате комплексных экспериментальных исследований (разделы 1, 3 диссертации) в качестве модифицирующих агентов выбраны висмут и серебросодержащие соединения, а в качестве наиболее перспективных модифицируемых углеродных материалов – АУВ и ТРГ. Исследована возможность использования в качестве материалов - носителей нано- и микрочастиц металлов – ТУ и УНТ. ● Изучены факторы, влияющие на адсорбцию ионов металлов, предложены основные механизмы взаимодействия ионов висмута и серебра с углеродными материалами. ● Впервые показано, что поглощение висмута обусловлено тремя механизмами: физической адсорбцией, ионным обменом и окислительно-восстановительной адсорбцией. О физической адсорбции свидетельствует факт увеличения количества адсорбированного висмута с 280 мг/г до 1010 мг/г, при снижении температуры от 22 до 0 °С. Существование в фазе сорбентов ионных форм  $\text{Bi}^{+3}$  и металлического  $\text{Bi}^0$  доказано методом РФЭС. ● При адсорбции серебра превалирует окислительно-восстановительные процессы, методами РФЭС показано, что на поверхности АУВ адсорбированное серебро в основном находится в виде металлического  $\text{Ag}^0$ . ● Установлено, что ТРГ поглощает ионы висмута в количествах в 2,5 раза больших, чем АУВ – 700 мг/г и 280 мг/г, соответственно. ● Впервые установлено, что висмутсодержащие углеродные материалы обладают высокой бактерицидной активностью. Исключительно высокой бактерицидной активностью обладает препарат  $\text{ТРГ}_{\text{Bi}}$ , зона подавления роста бактерий составила 40 мм. Зоны подавления роста бактерий  $\text{АУВ}_{\text{Bi}}$ ,  $\text{АУВ}_{\text{Ag}}$ ,  $\text{ТРГ}_{\text{Ag}}$  находятся в пределах 20 - 25 мм. ● Введение висмута в ТРГ снижает его удельное объемное электрическое сопротивление на 2 порядка (до 0,2 мОм·см), для АУВ на 1 порядок (до 30 мОм·см). Удельное объемное электрическое сопротивление исходных АУВ и ТРГ составляет 350 и 35 мОм·см, соответственно. Введение серебра снижает сопротивление, но менее эффективно, чем висмут. Сопротивление  $\text{АУВ}_{\text{Ag}}$  и  $\text{ТРГ}_{\text{Ag}}$  составляет 220 мОм·см и 2 мОм·см, соответственно. ● Комплексная оценка структуры углеродных материалов методами электронной микроскопии, РФЭС, РСМА и при определении электросопротивления показала, что частицы металлов концентрируются не

только на поверхности, но и в их объеме, о чем, в частности, свидетельствует резкое снижение электросопротивления для АУВ<sub>Bi</sub> при содержании всего висмута 25 мг/г. • С использованием электропроводящих препаратов (АУВ<sub>Bi</sub>, ТРГ<sub>Bi</sub>, АУВ<sub>Ag</sub>, ТРГ<sub>Ag</sub>) получены композиционные материалы, в которых удельное объемное электрическое сопротивление на 10 - 11 порядков ниже, чем у полимера матрицы. • Разработаны висмут и серебросодержащие углеродные материалы, которые были использованы в качестве бактерицидных препаратов и в качестве эффективных электропроводящих материалов.

**Основные результаты диссертационного исследования отражены в следующих публикациях:**

**Статьи в журналах, входящих в «Перечень...» ВАК РФ**

1. Саклакова, Е.В. О некоторых методах очистки и модификации углеродных нанотрубок / Е.В. Саклакова, О.В. Асташкина // Дизайн. Материалы. Технология. – 2012. - №2 (22). - С. 94 - 99.
2. Саклакова, Е.В. Модификация активированных углеродных волокон нано и микрочастицами висмута / Е.В. Саклакова, В.А. Глекова, О.В. Асташкина, А.А. Лысенко // Дизайн. Материалы. Технология. – 2013. - №5 (30), С. 119 -124.
3. Саклакова, Е.В. Электрофизические свойства углеродных волокон декорированных висмутом и индием / Е.В. Саклакова, К.Г. Иванов, С.Ф. Гребенников, О.В. Асташкина, Д.А. Житенева // Химические волокна. - 2014. - № 6. - С. 15 - 19.
4. Саклакова, Е.В. Углеродные материалы, модифицированные нано- и микрочастицами висмута / Е.В. Саклакова, А.А. Лысенко, О.В. Асташкина // Дизайн. Материалы. Технология. - 2014. - №5. - С. 127 - 131.
5. Саклакова, Е.В. Антибактериальные свойства углеродных материалов содержащих нано и микрочастицы металлов / Е.В. Саклакова, О.В. Асташкина, Н.Г. Медведева, И.Л. Кузикова, А.А. Лысенко / Химические волокна. - 2015. - № 4. - С. 5 - 8.

**Другие публикации**

6. Саклакова, Е.В. Методы модификации УНТ / Е.В. Саклакова, О.В. Асташкина // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна – 2012. - № 2, С. 22 - 28

**Материалы конференций**

7. Саклакова, Е.В. Введение висмута в активированные углеродные волокна / О.Н. Урюпин, Е.В. Саклакова, О.В. Асташкина, Ю.В. Иванов, А.А. Шабалдин // Инновационные технологии в технике и образовании. Материалы IV Международной научно-практической конференции 22 - 23 ноября 2011 г. Часть 2. Чита – Забайкальский государственный гуманитарно-педагогический университет им. Н.Г. Чернышевского, 2012. С. 119-123
8. Саклакова, Е.В. Модификация углеродных волокон нано и микрочастицами металлов / Е.В. Саклакова, О.В. Асташкина, И.О. Цыбук // Сборник тезисов IX Региональных

Каргинских чтений Областной научно-технической конференции молодых ученых «Физика, химия и новые технологии», Тверь – Тверской государственный университет, 2012 – С. 74

9. Саклакова, Е.В. Модификация углеродных волокон нано- и микрочастицами висмута / Е.В. Саклакова, В.А. Глекова // Сборник тезисов XX Региональных Каргинских чтений Областной научно-технической конференции молодых ученых «Физика, химия и новые технологии», Тверь – Тверской государственный университет, 2013 – С. 28

10. Саклакова, Е.В. Оценка сорбционной способности различных видов углеродных материалов по отношению к ионам серебра / А.А. Лысенко, Е.В. Саклакова, Н.С. Лукичева, О.В. Асташкина // Тезисы докладов XIV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», Москва – Клязьма – Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 2010 – С. 75

11. Саклакова, Е.В. Декорирование активированных углеродных волокон нано и микрочастицами серебра и висмута / Е.В. Саклакова, О.В. Асташкина // Сборник тезисов VIII Всероссийской студенческой олимпиады и семинара «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы», Санкт-Петербург – Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, 2012 - С.23

12. Saklakova, E.V. Bismuth Adsorption by Activated Carbon Fibers / A.A. Lyssenko, E.V. Saklakova, O.V. Astashkina // 11th International conference on the fundamentals of adsorption, 2013 – p. 1022

13. Саклакова, Е.В. Висмутсодержащие углеродные волокна / Е.В. Саклакова, В.А. Глекова // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции молодых ученых “Инновации молодежной науки”, Санкт-Петербург – Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, 2013 – С. 130 - 131

14. Саклакова, Е.В. Термоэлектрические свойства углеродных нанотрубок в полимерных матрицах / О.Н. Урюпин, Ю.В. Иванов, Е.В. Саклакова // Доклады Межгосударственной конференции “Термоэлектрики и их применения - 2014”, ФТИ, Санкт-Петербург. - 2014 - С. 46 - 52.

15. Саклакова, Е.В. Висмутсодержащие активированные углеродные волокна / А.А. Лысенко, Е.В. Саклакова, О.В. Асташкина, Л.И. Фридман // Сборник докладов научно-практического семинара “Волокна и волокнистые материалы специального назначения. Исследования и разработки” г. Минск. - 2015. - С. 79 - 81.