

# ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ БИМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ И СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

© 2021 г. О. В. Аржакова<sup>a,\*</sup>, С. М. Коваленко<sup>a</sup>, А. Ю. Копнов<sup>a</sup>, А. И. Назаров<sup>a</sup>,  
Т. Ю. Копнова<sup>a</sup>, Н. А. Шпольвинд<sup>a</sup>, П. М. Тюбаева<sup>b</sup>, Т. А. Чердынцева<sup>a</sup>, А. Ю. Ярышева<sup>a</sup>,  
А. А. Долгова<sup>a</sup>, А. Л. Волынский<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Ленинские горы 1/3, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup> Российский экономический университет имени Г. В. Плеханова, Москва, 117997 Россия

\*e-mail: arzhakova8888@gmail.com

Поступило в Редакцию 27 августа 2021 г.

После доработки 7 сентября 2021 г.

Принято к печати 9 сентября 2021 г.

Органо-неорганические наноконпозиционные материалы на основе ПЭВП и сверхвысокомолекулярного полиэтилена получены различными методами восстановления ионов серебра до ноль-валентного серебра в условиях стесненного пространства полимерной матрицы. Полученные материалы характеризуются равномерным распределением наночастиц серебра, размер которых определяется методом восстановления. Наночастицы серебра с высоким отношением поверхность–объем получены в мягких условиях восстановления. Наноконпозиты с серебром обладают высокой антибактериальной активностью и могут быть использованы в качестве эффективных материалов для биомедицинских целей.

**Ключевые слова:** гибридные органо-неорганические наноконпозиционные материалы, полиэтилен высокой плотности, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, мезопористые материалы, наночастицы серебра, антибактериальные материалы

**DOI:** 10.31857/S0044460X2111010X

Создание гибридных органо-неорганических наноконпозиционных материалов на основе органических полимерных матриц и неорганических соединений представляет собой стратегическую задачу как академического, так и прикладного характера для направленного дизайна широкого класса функциональных материалов с ценными прикладными свойствами. Одним из стратегических направлений современного материаловедения является разработка новых функциональных

материалов на основе промышленных крупнотоннажных полимеров таких, как полиолефины, при использовании эффективных и ресурсосберегающих технологий с учетом экологических требований к безопасному режиму проведения процесса [1, 2]. Придание нового спектра функциональных свойств традиционным полимерным материалам и создание высокоэффективных материалов нового поколения отвечает вызовам современности и обеспечивается введением в состав полимеров раз-

личного рода функциональных добавок, включая неорганические вещества в наноразмерном состоянии. Особые свойства веществ в наноразмерном состоянии (в диапазоне до 100 нм), в первую очередь, обеспечиваются их исключительно малыми размерами (квантово-размерный эффект) и, как следствие, высоким отношением доли поверхности к объему. В своей знаменитой лекции 29 декабря 1959 года под знаковым названием «There's Plenty of Room at the Bottom» лауреат Нобелевской премии Р. Фейнман впервые отметил, что при переходе к объектам малого размера их поведение резко меняется в соответствии с законами квантовой механики и не имеет аналогов в макроскопическом масштабе, что открывает широкие возможности исследования новых закономерностей и поиска необычных эффектов.

Введение различного рода функциональных добавок в наноразмерном состоянии в полимерные материалы возможно тремя магистральными способами: (1) введение диспергированного до наносостояния вещества в расплав или раствор полимера и последующее отверждение комплексной системы при охлаждении или удалении растворителя; (2) нанесение наночастиц в диспергированном состоянии (например, напылением) на поверхность полимерных материалов; (3) введение в полимерную систему прекурсоров и проведение формирования наночастиц непосредственно в объеме полимера (*bottom-up method*). Основными задачами создания высокоэффективных материалов на основе полимеров являются равномерное распределение добавки по всему объему твердого тела, предотвращение агрегации наночастиц и, как следствие, полной или частичной потери их функциональных свойств, а также максимально полная реализация потенциала наночастиц в полимерной матрице для создания эффективных материалов нового поколения с ценными свойствами. Таким образом, создание современных полимерных материалов с заданными характеристиками зависит как от свойств полимерной матрицы (*хозяин*), так и от природы и свойств введенной добавки (*гость*).

Как с академической, так и с практической точек зрения значительный интерес исследователей привлекает создание гибридных органо-неорганических материалов на основе наночастиц металлов, в частности наночастиц серебра [3–7]. Такого

рода материалы обладают широким спектром уникальных свойств, включая каталитические свойства, плазмонные свойства, а именно резонансные фотон-индуцированные коллективные колебания (осцилляции) валентных электронов при облучении видимым светом осцилляции, а также и биологически активные свойства [8–12]. Следует отметить, что и в отношении биологической активности свойства наночастиц Ag в значительной степени определяются их размерами, и максимальный антибактериальный и фунгицидный эффект достигается при формировании наночастиц с размерами менее <20 нм. В этом случае наночастицы обладают высокой удельной поверхностью, что увеличивает площадь контакта с окружающей средой и способствует активному формированию ионов серебра, которые и обеспечивают антибактериальный эффект в отношении подавления роста и уничтожения патогенных микроорганизмов, в то время как наночастицы, состоящие из сотен атомов серебра, служат своеобразными сырьевыми ресурсами для выработки ионов [13].

В этой связи особый интерес приобретает разработка способов формирования наночастиц Ag с контролируемыми размерами и получения на их основе различного рода полимерных материалов. При получении наночастиц коллоидного серебра в растворах с особой остротой встают вопросы стабилизации их размеров и предотвращения агрегации. Создание гибридных материалов на основе наночастиц Ag и носителей (например, полимерных матриц или силикагелей) позволяет решить целый ряд проблем: обеспечить стабилизацию наночастиц, предотвратить их нежелательную агрегацию, а также создать надежные материалы с ценными функциональными свойствами для широкого круга практического использования.

В данной работе исследованы возможности создания гибридных органо-неорганических наноконпозиционных материалов биомедицинского назначения за счет формирования наночастиц серебра методом формирования наночастиц непосредственно в объеме полимера при проведении восстановления прекурсоров (солей серебра на примере нитрата серебра) в мезопористых матрицах на основе ПЭВП (ПЭВП) и сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученных при деформировании полимеров в присутствии физически

активных жидких сред по механизму межкристаллитного крейзинга [14–16]. В данном случае наноразмерные поры полимерной матрицы могут служить своеобразными микрореакторами для проведения последующей *in situ* реакции восстановления ионов металлов до ноль-валентного состояния и формирования в объеме полимера наночастиц серебра.

Следует отметить, что получение гибридных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена представляет особый интерес, принимая во внимание целый комплекс уникальных свойств данного полимера: высокой биоинертности и биосовместимости, трибологических свойств, износостойкости, химической стабильности, высоких механических характеристик и пр. Однако в силу своей высокой молекулярной массы и высокой вязкости расплава (раствора) переработка данного полимера и придание ему новых функциональных свойств за счет введения целевых добавок представляет собой сложную научную и технологическую проблему.

Целью данной работы является разработка методов создания полимерных наноконпозиционных материалов на основе полиолефинов (ПЭВП и сверхвысокомолекулярного полиэтилена) и наночастиц серебра с контролируемыми размерами при использовании различных способов восстановления ионов серебра в мезопорах полимерных матриц до ноль-валентного состояния (боргидрида натрия, глюкозы, УФ облучения) и формирования наночастиц с учетом экологических требований проведения процесса в безопасном режиме. Данная работа включает в себя получение мезопористых полимерных матриц на основе ПЭВП и сверхвысокомолекулярного полиэтилена по механизму межкристаллитного крейзинга и количественное описание параметров пористой структуры, разработку методов введения солей серебра как прекурсоров в мезопористые полимерные матрицы и режимов проведения восстановления ионов серебра до ноль-валентного состояния, изучение характера распределения наночастиц Ag в объеме полимеров и морфологии полученных гибридных органо-неорганических наноконпозиционных материалов, а также проведение микробиологических испытаний по оценке эффективности полученных гибридных органо-неорганических

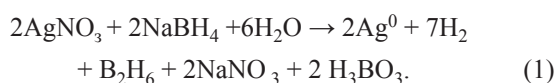
наноконпозиционных материалов как материалов биомедицинского назначения.

В данной работе в качестве исходных полимеров для получения мезопористых полимерных матриц использовали пленки полиолефинов – ПЭВП и сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Мезопористые полимерные матрицы получали при деформировании пленок по механизму межкристаллитного крейзинга в присутствии бифазных эмульсий типа масло-в-воде с высоким содержанием воды как эффективной альтернативы органическим растворителям [17]. В качестве органического компонента бифазной эмульсии использовали *n*-гептан. При степени вытяжки 200% объемная пористость образцов ПЭВП и сверхвысокомолекулярного полиэтилена составляет 55% и ~45%, соответственно. Размер пор составляет 6 и 5.5 нм соответственно. Для стабилизации полученной мезопористой структуры и получения образцов с высокой стабильностью формы после растяжения по механизму межкристаллитного крейзинга образцы в изометрическом состоянии подвергали отжигу ниже температуры плавления [18].

В качестве прекурсора для введения в мезопористые полимерные матрицы на основе ПЭВП и сверхвысокомолекулярного полиэтилена и формирования наночастиц Ag использовали нитрат серебра. Введение нитрата серебра в мезопористые матрицы проводили при комнатной температуре методом пассивного влажного импрегнирования при помещении образцов ПЭВП и сверхвысокомолекулярного полиэтилена в спиртово-водные растворы нитрата серебра (вода:изопропиловый спирт = 1:3) заданной концентрации (5 мас%) до достижения постоянного веса (2 ч). В случае гидрофобных матриц таких, как ПЭВП и сверхвысокомолекулярный полиэтилен, необходимо использование спиртовых растворов нитрата серебра, поскольку изопропиловый спирт (в отличие от воды) является смачивающей жидкостью по отношению к данным полимерам. Содержание нитрата серебра определяли гравиметрически. Ошибка эксперимента составляет 3%. Показано, что для исследуемых образцов содержание нитрата серебра в мезопористых матрицах ПЭВП составляет ~3 мас%.

Для изучения влияния способов восстановления ионов серебра до ноль-валентного состояния в мезопористых полимерных матрицах с заданным содержанием нитрата серебра в качестве восстановителей использовали боргидрид натрия и глюкозу, а также воздействие УФ облучения. В случае использования боргидрида натрия готовили растворы данного реагента в водно-спиртовой смеси.

Традиционным методом восстановления ионов металлов является использование классического восстанавливающего агента боргидрида натрия. Реакция химического восстановления ионов серебра в присутствии водно-спиртового раствора боргидрида натрия протекает по следующей схеме (1) [19]:



Для восстановления ионов серебра до ноль-валентного серебра использовали 0.04 М. водно-спиртовой раствор боргидрида натрия (вода:изопропиловый спирт = 2:1). В раствор помещали пленки ПЭВП с 3 мас% нитрата серебра при комнатной температуре на 30 мин. После завершения реакции восстановления молочно-белые ПЭВП с нитратом серебра приобретали равномерную желто-коричневую окраску. Этот факт косвенно свидетельствует о том, что данный образец содержит восстановленное серебро или оксиды серебра.

Исследована структура и морфология полученного металл-полимерного нанокompозиционного материала методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На электронограмме (см. Дополнительные материалы, рис. 1А) наблюдаются характерные рефлексы 2.35, 2.08, 1.45, 1.24 Å, отвечающие межплоскостным расстояниям (111), (200), (220) и (311), что соответствует стандартной кристаллической решетке серебра. Наличие на электронограмме ярких пятен свидетельствует о наличии в системе монокристаллов серебра. Таким образом, можно заключить, что в результате обработки пленок ПЭВП с нитратом серебра произошло полное восстановление ионов серебра до ноль-валентного состояния и формирование наночастиц серебра с размерами до 15 нм.

Как следует из ПЭМ-микрофотографий (см. Дополнительные материалы, рис. 1Б–Г), металли-

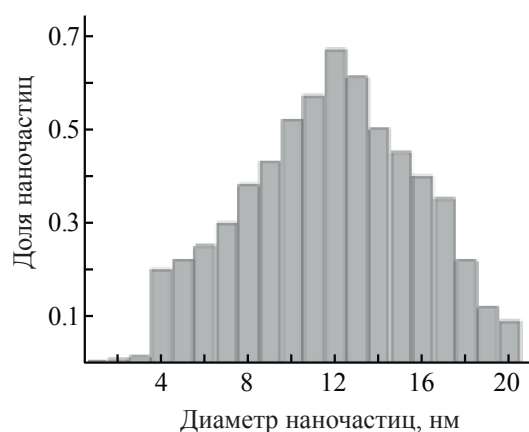


Рис. 1. Гистограмма распределения наночастиц серебра по размерам в мезопористой матрице ПЭВП после восстановления 0.04 М. раствором боргидрида натрия.

ческое серебро присутствует в виде сферических наночастиц, равномерно распределенных по объему полимера.

На рис. 1 представлена гистограмма, иллюстрирующая распределение по размерам наночастиц серебра в мезопористой матрице ПЭВП, полученных при использовании в качестве восстановителя 0.04 М. раствора боргидрида натрия. Кривая распределения наночастиц Ag по размерам носит унимодальный характер с выраженным максимумом при 12 нм, при этом распределение частиц по размерам достаточно широкое – от частиц размеров 2–4 до 13–20 нм. Следует отметить, что в данном случае наиболее вероятный размер единичной наночастицы серебра (12 нм) превышает средний диаметр пор мезопористой полимерной матрицы (6 нм), что можно объяснить тем, что в случае частично кристаллических полимеров, развитие пористости по механизму межкристаллитного крейзинга реализуется за счет процессов кавитации и фибриллизации аморфной фазы полимеров, которая при комнатной температуре находится в высокоэластическом состоянии [15, 16]. В этом случае введенная низкомолекулярная добавка оказывается полностью локализованной в размягченной аморфной фазе полимера, которая представлена как совокупность фибрилл и разделяющих их пор. При кристаллизации низкомолекулярного компонента в мезопорах полимерной матрицы рост

кристаллов встречает пространственные ограничения как со стороны аморфных фибрилл, так и со стороны жестких кристаллических ламелей кристаллической фазы полимера. При использовании сильного восстанавливающего агента (боргидрида натрия) быстрая кинетика реакции восстановления и последующей кристаллизации серебра сопровождается быстрым ростом кристаллитов серебра. В результате несмотря на то, что фибриллы и кристаллиты полимера сдерживают развитие кинетики кристаллизации низкомолекулярного компонента, жесткость самой наночастицы существенно превышает жесткость фибриллизованного материала, что и приводит к формированию частиц несколько большего размера за счет изгиба и податливости фибрилл.

Содержание наночастиц Ag в матрице ПЭВП определяли как гравиметрически, так и методом термогравиметрии (ТГА) по определению массы сухого остатка после выжигания полимерной матрицы. Согласно данным ТГА, содержание твердого остатка (серебра) в мезопористых пленках ПЭВП после восстановления составляет ~2.2 мас%, что находится в хорошем соответствии с расчетными данными.

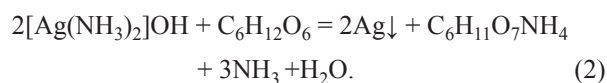
Проведена сравнительная оценка числа атомов серебра в индивидуальной наночастице серебра, рассчитанная как отношение объема наночастицы к объему атомов. Принимая во внимание тот факт, что наночастицы серебра имеют сферическую форму, совокупное число атомов, в грубом приближении, может быть определено как  $N = (R_{\text{нч}}/R_{\text{ат}})^3$ . Таким образом, по приблизительным расчетам оценка числа атомов в единичной наночастице серебра диаметром 12 нм составляет ~48100, а количество атомов серебра в поверхностном слое равно ~7700 (или 16% от общего количества атомов в наночастице серебра).

Для исследования влияния концентрации восстановителя боргидрида натрия в спиртовом растворе использовали раствор с 2.5-кратным увеличением концентрации до 0.1 М. Следует отметить, что электронограмма в данном случае полностью аналогична электронограмме образцов ПЭВП–Ag после восстановления 0.04 М. раствором боргидрида натрия (см. Дополнительные материалы, рис. 1А). Это говорит о том,

что реакция восстановления ионов серебра до ноль-валентного состояния проходит с высокой конверсией. Однако, как следует из ПЭМ-микрофотографии (см. Дополнительные материалы, рис. 2), при увеличении концентрации восстановителя в спиртовом растворе размер частиц значительно выходит за рамки наноразмерного диапазона (100 нм). Данный результат также говорит о том, что при бурном течении реакции восстановления ионов серебра до ноль-валентного состояния интенсивный рост кристаллитов серебра приводит к реорганизации полимерной матрицы, структура которой в силу своей невысокой жесткости оказывается не способной противостоять натиску растущего кристалла. Более того в условиях агрессивного восстановления происходит агрегация и слияние кристаллов серебра с формированием крупных агломератов. Следовательно, для формирования наночастиц Ag в мезопорах полимерной матрицы рекомендуется проведение реакции восстановления в разбавленном растворе восстановителя (боргидрида натрия), что обеспечивает формирование множественных зародышей кристаллизации и их равномерный рост за счет кластеризации до нанометровых размеров.

В случае мезопористых матриц сверхвысокомолекулярного полиэтилена при восстановлении ионов серебра раствором боргидрида натрия наблюдаются аналогичные закономерности, что говорит о возможности создания гибридных наноконпозиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с наночастицами серебра.

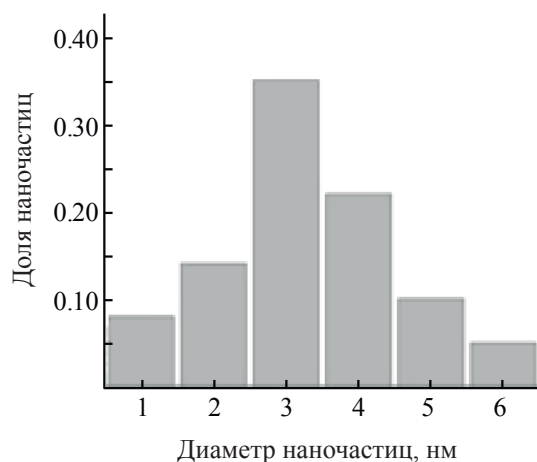
Рассмотрим возможность восстановления ионов серебра в мезопористых матрицах ПЭВП и сверхвысокомолекулярного полиэтилена при использовании более мягкого и экологически безопасного восстановителя глюкозы как альтернативы агрессивному и токсичному восстановителю, каким является боргидрид натрия. Использовали 2 М. водный раствор глюкозы, который доводили до значения pH 8 с помощью раствора аммиака. Химическая реакция в данном случае протекает по следующей схеме (2):



Как следует из электронограммы, реакция восстановления ионов серебра в условиях затрудненного пространства (мезопорах) полимерных матриц ПЭВП и сверхвысокомолекулярного полиэтилена при использовании глюкозы в качестве восстановителя также приводит к полному восстановлению до металлического серебра, о чем свидетельствуют характерные рефлексы, отвечающие межплоскостным расстояниям (111), (200), (220) и (311). Отметим, что полученная электронограмма характеризуется наличием размытых колец, что косвенным образом свидетельствует о формировании наночастиц малого размера (до 4 нм).

Согласно гравиметрическим данным и ТГА, содержание серебра в образцах составляет ~2 мас%, что также находится в хорошем соответствии с расчетными данными и с данными по содержанию серебра в полимерных матрицах при восстановлении ионов серебра боргидридом натрия.

На рис. 2 представлена гистограмма, иллюстрирующая распределение наночастиц Ag по размерам в мезопористой матрице ПЭВП после восстановления 2 М. раствором глюкозы. В случае восстановления ионов серебра до металлического серебра при использовании раствора глюкозы максимум распределения наночастиц по размерам соответствует 3 нм, также в системе регистрируется большое количество наночастиц малого размера (1–2 нм). Согласно расчетам в предположении сферической формы наночастиц число атомов серебра в наночастице размером 3 нм составляет ~750, а количество атомов серебра в поверхностном слое составляет ~400 (или 53% от общего числа атомов серебра в отдельной наночастице). Иными словами, соотношение количества поверхностных атомов составляет 0.53, что значительно (в 3.5 раза) превышает соответствующее значение для образцов полиэтилен высокой плотности–Ag при использовании в качестве восстановителя боргидрида натрия (0.16). Таким образом, помимо своей экологической безопасности, доступности как возобновляемого ресурса и природного происхождения, глюкоза представляет собой эффективный восстановитель, который приводит к формированию гибридных наноконструктов на основе полимеров и наночастиц с высоким содержанием функциональных поверхностных атомов, что в свою очередь обеспечит их высокие функциональные свойства.



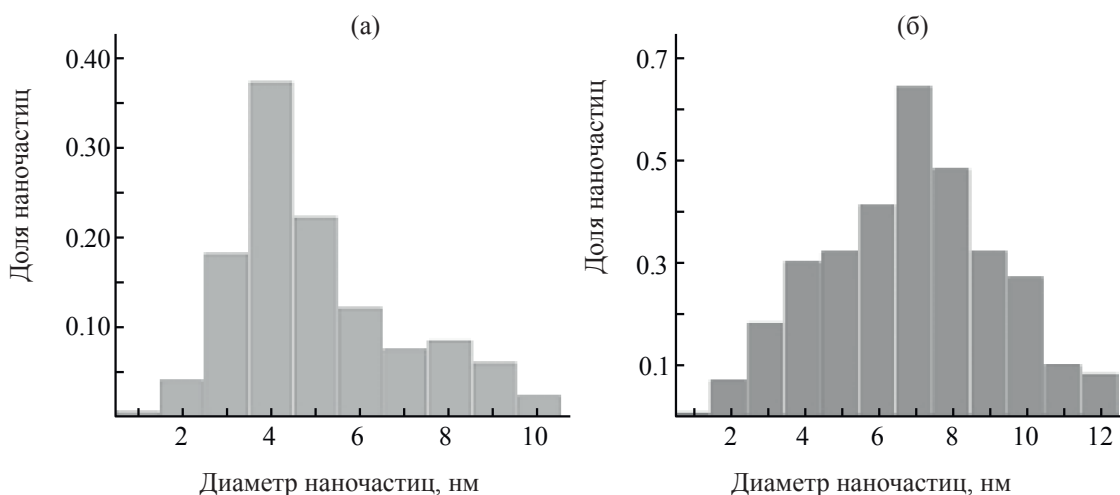
**Рис. 2.** Гистограмма распределения наночастиц серебра по размерам в мезопористой матрице ПЭВП после восстановления 2 М. раствором глюкозы.

Рассмотрим восстановление ионов серебра в мезопористых матрицах в отсутствие химических реагентов (безреагентный метод), а именно под действием внешнего облучения УФ светом. Как известно, соли серебра легко разлагаются на воздухе под действием света или в результате воздействия высоких температур до формирования металлического серебра. Реакция в свободном объеме протекает по следующей схеме (3):



В данном случае образцы ПЭВП и сверхвысокомолекулярного полиэтилена с нитратом серебра подвергали воздействию УФ облучения (продолжительность экспозиции 20–30 мин). Согласно данным ТГА, содержание серебра в пленках ПЭВП и сверхвысокомолекулярного полиэтилена после УФ облучения составляет ~2.5 мас%.

На электронограммах образцов ПЭВП и сверхвысокомолекулярного полиэтилена после восстановления ионов серебра под действием УФ облучения (см. Дополнительные материалы, рис. 3А и 4А соответственно) наблюдаются характерные для металлического серебра рефлексы, отвечающие межплоскостным расстояниям (111), (200), (220) и (311). Таким образом, воздействие УФ облучения приводит к восстановлению ионов



**Рис. 3.** Гистограммы распределения наночастиц серебра по размерам в мезопористых матрицах сверхвысокомолекулярного полиэтилена (а) и ПЭВП (б) после восстановления ионов серебра под действием УФ облучения.

серебра до ноль-валентного состояния в режиме конденсационного восстановления (снизу-вверх или bottom-up) в условиях затрудненного объема в наноразмерных порах мезопористых матриц ПЭВП и сверхвысокомолекулярного полиэтилена до ноль-валентного состояния. В случае образцов полиэтилен высокой плотности–Ag результаты ПЭМ-исследований наглядно демонстрируют присутствие наночастиц серебра сферической формы, которые равномерно распределены по всему объему полимера (см. Дополнительные материалы, рис. 3Б).

Как следует из ПЭМ-микрофотографии (см. Дополнительные материалы, рис. 4Б), в случае восстановления ионов серебра в объеме мезопористой матрицы сверхвысокомолекулярного полиэтилена под действием УФ облучения происходит активное формирование большого количества наночастиц серебра, хотя при этом следует отметить, что в системе присутствуют частицы как сферической, так и треугольной, прямоугольной и игольчатой формы. В принципе, этот факт формирования частиц различной формы при изменении условий синтеза частиц известен из литературы, но в полной мере относится к формированию коллоидного серебра в растворах. Таким образом, можно заключить, что даже при проведении реакции в пределах мезопористой структурированной матрицы можно изменять форму частиц при варьировании

условий проведения реакции восстановления и морфологии полимера.

На рис. 3 представлены гистограммы распределения наночастиц серебра по размерам в мезопористых матрицах ПЭВП и сверхвысокомолекулярного полиэтилена после восстановления ионов серебра при облучении УФ светом. В случае системы сверхвысокомолекулярный полиэтилен–Ag максимум распределения соответствует 4 нм (рис. 3а). В случае образца полиэтилен высокой плотности–Ag (рис. 3б) кривая распределения наночастиц Ag по размерам носит унимодальный характер с ярко выраженным максимумом при 7 нм, также регистрируется наличие малых частиц порядка 1–6 нм и достаточно крупных частиц с размерами 8–12 нм (рис. 3б). Число атомов серебра в наночастице серебра среднего размера 7 нм составляет ~ 9500, а количество атомов серебра в поверхностном слое ~ 240 (или 25% от общего количества атомов в наночастице).

Таким образом, получены гибридные органико-неорганические наноконпозиционные материалы на основе ПЭВП и сверхвысокомолекулярного полиэтилена и наночастиц серебра при проведении реакции восстановления ионов серебра непосредственно в объеме мезопористых матриц при использовании в качестве восстановителей боргирида натрия, глюкозы, а также при проведении

безреагентного восстановления под действием УФ облучения. Показано, что полученные гибридные органо-неорганические нанокomпозиционные материалы характеризуются равномерным распределением наночастиц серебра по объему полимерной матрицы, а средний размер наночастиц Ag в наноразмерных порах мезопористой матрицы в условиях затрудненного объема не превышает 20 нм и зависит от метода восстановления. Причина формирования наночастиц серебра различного размера в первую очередь связана с особенностями кинетики кристаллизации металлического серебра. В общем случае формирование наночастиц определяется стадиями зародышеобразования и роста кристаллов. Зародышеобразование включает стадии образования зародышей кристаллизации из нейтральных атомов металла при последующей агрегации атомов серебра в кластеры (стадия формирования первичных кластеров). В дальнейшем кристаллизация протекает за счет роста зародышей кристаллизации. При использовании сильных восстановителей происходит мгновенное формирование небольшого числа зародышей и их интенсивный рост, что приводит, в свою очередь, к формированию крупных наночастиц, как это наблюдается для боргидрида натрия. При переходе к более мягким восстановителям (глюкоза) стадия зародышеобразования оказывается более растянутой во времени, что приводит к формированию большого числа зародышей кристаллизации, а следовательно, и к формированию наночастиц малого размера (3 нм).

Рассмотрим возможности использования полученных гибридных органо-неорганических нанокomпозиционных материалов с точки зрения их эффективности как материалов биомедицинского назначения. Хорошо известно, что антибактериальная эффективность материалов с наночастицами Ag (способность предотвращать или полностью подавлять рост бактерий) определяется количеством активных поверхностных атомов серебра в составе наночастиц, которые служат своеобразным поставщиком ионов серебра для борьбы с патогенными организмами, включая бактерии, вирусы и грибки [20, 21]. Показано, что в случае полученных гибридных органо-неорганических нанокomпозиционных материалов количество атомов серебра в поверхностном слое наночастиц,

полученных при восстановлении различными методами, увеличивается с уменьшением среднего диаметра наночастиц и составляет 16, 25 и 53% при использовании в качестве восстановителей боргидрида натрия, УФ облучения и глюкозы соответственно.

Проведены микробиологические испытания образцов сверхвысокомолекулярный полиэтилен–Ag по отношению к бактериям *Escherichia coli* (кишечная палочка), которые представляют собой вид грамотрицательных палочковидных бактерий, широко распространенных в нижней части кишечника теплокровных животных. Данные бактерии отличаются высокой резистентностью по отношению к широкому кругу антибиотиков. Выбор сверхвысокомолекулярного полиэтилена в качестве носителя определяется его особенной привлекательностью с точки зрения биомедицинской практики: данный полимер разрешен для использования в контакте с живыми организмами (включая человеческий организм), отличается высокой биоинертностью, хорошими механическими характеристиками и пр. Образцы сверхвысокомолекулярный полиэтилен–Ag помещали в чашки Петри с питательной средой (агар-агар и BSA, бычий альбумин), на которую высевали бактерии *Escherichia coli*. Чашки Петри с тест-образцами помещали в климатическую камеру. Рост бактериальных штаммов осуществляли при 37°C в течение 24 ч. Размер зоны просветления оценивали по ширине огибающей прозрачной зоны вокруг образца (подавление роста патогенной флоры).

Проведенные микробиологические испытания показали, что образцы сверхвысокомолекулярного полиэтилена с наночастицами серебра показывают высокую антибактериальную активность в отношении грамотрицательных бактерий *Escherichia coli*, о чем свидетельствует наличие ярко выраженной зоны просветления (зоны лизиса), где происходит полное подавление роста бактерий (см. Дополнительные материалы, рис. 5А). Несмотря на очевидную гидрофобную природу данного полимера, размер зоны лизиса по огибающей линии составляет ~3 мм (см. Дополнительные материалы, рис. 5А), а под образцом (см. Дополнительные материалы, рис. 5Б) вся площадь по всей глубине (~0.5 см) также оказывается прозрачной, что говорит о полном подавлении роста бактерий.



Очевидно, что мезопористый образец сверхвысокомолекулярный полиэтилен–Ag с содержанием наночастиц серебра 2 мас% сохраняет свою открытую пористость, что обеспечивает проникновение жидкой среды к наночастицам серебра как источнику ионов серебра, обеспечивая их активную диффузию в питательный раствор с патогенной флорой.

Таким образом, предложена стратегия создания гибридных органо-неорганических нанокпозиционных материалов биомедицинского назначения на основе полиэтиленов, включая ПЭВП и сверхвысокомолекулярный полиэтилен, при проведении реакции восстановления введенного прекурсора непосредственно в мезопорах полимерной матрицы, что позволяет методом bottom up формировать наночастицы серебра по всему объему полимера. Полученные антибактериальные материалы представляют большой практический интерес и могут быть использованы для получения функциональных материалов биомедицинского и бытового назначения, например, в производстве перевязочных материалов, текстиля медицинского назначения, в качестве профилактических антимикробных средств защиты, сорбционных антибактериальных материалов для использования в бытовых кондиционерах и пр.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали пленки ПЭВП толщиной 25 мкм и сверхвысокомолекулярного полиэтилена толщиной 200 мкм молекулярной массой не менее  $10^6$  (DSM, Нидерланды).

Растяжение пленок проводили в ручных зажимах со скоростью 5 мм/мин при комнатной температуре до фиксированной степени вытяжки. Начальные размеры рабочей части образцов составляли 50×30 мм (ширина×длина). Величину степени деформации  $\varepsilon$  (%) определяли по формуле (4).

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \times 100, \quad (4)$$

где  $\Delta l$  – разность конечной и начальной длины рабочей части образца,  $l_0$  – начальная длина рабочей части образца. В качестве физически активной жидкой среды использовали бифазные эмульсии

типа масло-в-воде, где активной масляной фазой является *n*-гептан.

В качестве исходных мезопористых матриц для введения нитрата серебра использовали образцы ПЭВП и сверхвысокомолекулярного полиэтилена после деформирования в присутствии бифазных эмульсий по механизму межкристаллитного крейзинга до степени вытяжки 200%. После деформирования проводили удаление жидкой среды из объема полимера в струе сжатого воздуха в течение 30 мин до достижения постоянного веса; для придания стабильности формы образцы отжигали при 110°C в течение 30 минут [18]. Введение нитрата серебра в стабильную открытопористую структуру ПЭВП и сверхвысокомолекулярного полиэтилена осуществляли методом влажного импрегнирования соли серебра из водно-спиртового раствора (соотношение вода: изопропиловый спирт составляло 1:3) с концентрацией соли 5 мас%. Мезопористые образцы помещали в водно-спиртовой раствор нитрата серебра на 2 ч, затем сушили в вакуумном шкафу в течение 24 ч до достижения постоянной массы; содержание функциональной добавки определяли методами гравиметрии и ТГА. Взвешивание производили на лабораторных весах ER-182A (Германия) с точностью до 0.1 мг.

Привес введенного в образцы полиолефинов нитрата серебра  $\omega$  (%) рассчитывали по формуле (5).

$$\Delta\omega = \frac{\Delta m}{m_0 + \Delta m} \times 100, \quad (5)$$

где  $m_0$  – начальная масса образца,  $\Delta m$  – разница между массой образца полимера до и после помещения в раствор соли серебра.

Восстановление нитрата серебра в мезопористой полимерной матрице *in situ* проводили различными методами. В качестве восстановителей ионов серебра до ноль-валентного состояния использовали: (1) 0.04 М. и 0.1 М. водно-спиртовые растворы боргидрида натрия с соотношением вода–изопропиловый спирт 2:1; (2) 2 М. водный раствор глюкозы, который доводили до значения рН 8 с помощью раствора аммиака; (3) УФ облучение образцов в течение 20–30 мин с использованием лампы Электроника УФО-01 250Н.

Количество введенного серебра определяли взвешиванием и термогравиметрическим методом по определению массы сухого остатка, образовавшегося после выжигания полимерной матрицы. Исследования проводили с помощью термоанализатора TA4000 фирмы Mettler с использованием приставки TG50. Образцы пленок с исходной навеской 7–10 мг помещали в тигель из глинозема, снабженный крышечкой с отверстием, для выхода продуктов разложения. Чашка с тиглем размещали на платформе микровесов и опускали в печь. Образцы нагревали в токе воздуха от 25 до 700°C со скоростью 20 град/мин.

Для изучения структуры нанокomпозиционных материалов на основе ПЭВП и сверхвысокомолекулярного полиэтилена и получения информации о размерах и пространственном распределении наночастиц серебра использовали просвечивающий электронный микроскоп LEO-912 ABOMEGA (Carl Zeiss). Образцы для ПЭМ исследований готовили в виде ультратонких поперечных срезов (толщиной ~8–10 мкм) при комнатной температуре с использованием алмазного ножа (ультрамикротом Reichert Jung) и помещали на медные сетки, покрытые формваром. С использованием программного обеспечения Femtoscan проведена оценка размера частиц в полимерной матрице. В качестве стандарта использовали микродифрактограмму золота.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Аржакова Ольга Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8811-5528>

Долгова Алла Анатольевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0551-6124>

Ярышева Алена Юрьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4997-6883>

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и Центра исследования полимеров Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН. Авторы выражают благодарность С.С. Абрамчуку (Институт элемен-

тоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН) за помощь в проведении исследований методом просвечивающей электронной микроскопии.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00178, разработка методики получения гибридных органо-неорганических нанокomпозиционных материалов, описание структуры и морфологии полученных материалов и проведение антибактериальных испытаний) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00541\_a).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X2111010X для авторизованных пользователей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ebara M.* In: *Supra-Materials Nanoarchitectonics* / Eds K. Ariga, M. Aono. Amsterdam: Elsevier, William Andrew Publishing, 2017. p. 207. doi 10.1016/b978-0-323-37829-1.00009-2
2. *Katagiri K.* In: *Supra-Materials Nanoarchitectonics* / Eds K. Ariga, M. Aono. Amsterdam: Elsevier, William Andrew Publishing, 2017. p. 117. doi 10.1016/B978-0-323-37829-1.00005-5
3. *Thirugnanasambandan T.* In: *Environmental Nanotechnology. Environmental Chemistry for a Sustainable World* / Eds N. Dasgupta, S. Ranjan, E. Lichtfouse. Cham: Springer, 2019. Vol 21. P. 213.
4. *Zhang S., Tang Y.G., Vlahovic B.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2016. Vol. 11. P.80. doi 10.1186/s11671-016-1286-z
5. *Brink R., Choudhary M., Siwal S., Nandi D., Mallick K.* // *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 412. P. 482. doi 10.1016/j.apsusc.2017.03.269
6. *Мкртчян К.В., Зезин А.А., Зезина Е.А., Абрамчук С.С., Баранова И.А.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. № 9. С. 1731; *Mkrtchyan K.V., Zezin A.A., Zezina E.A., Abramchuk S.S., Baranova I.A.* // *Russ. Chem. Bull.* 2020. Vol. 6. N 9. P.1731. doi 10.1007/s11172-020-2956-7

7. Prakash J., Pivin J.C., Swart H.C. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2015. Vol. 226. P. 187. doi 10.1016/j.cis.2015.10.010
8. Palza H. // *Int. J. Mol. Sci.* 2015. Vol. 19. N 9. P. 1731. doi 10.1007/s11172-020-2956-7
9. Yamazaki Y., Kuwahara Y., Mori K., Kamagawa T., Yamashita H. // *J. Phys. Chem. (C)*. 2021. Vol. 125. N 17. P.9150. doi 10.1021/acs.jpcc.1c01669
10. Zhang Y., He S., Guo W., Hu Y., Huang J., Mulcahy J.R., Wei W.D. // *Chem. Rev.* 2018. Vol. 118. P. 2927. doi 10.1021/acs.chemrev.7b00430
11. Mori K., Verma P., Hayashi R., Fuku K., Yamashita H. // *Chem. Eur. J.* 2015. Vol. 21. P. 11885. doi 10.1002/chem.201501361
12. Verma P., Kuwahara Y., Mori K., Yamashita H. // *J. Mater. Chem. (A)*. 2016. Vol. 4. P. 10142. doi 10.1039/C6TA01664B
13. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // *Усп. хим.* 2008. Т. 77. № 3. С. 242; *Krutyakov Yu.A., Kudrinskiy A.A., Olenin A.Yu., Lisichkin G.V.* // *Russ. Chem. Rev.* 2008. Vol. 77. N 3. P. 233. doi 10.1070/RC2008v077n03ABEH003751
14. Volynskii A.L., Bakeev N.F. *Solvent crazing of polymers.* Amsterdam; New-York: Elsevier, 1995. 423 p.
15. Arzhakova O.V., Prishepa D.V., Dolgova A.A., Volynskii A.L. // *Polymer.* 2019. Vol. 170. P. 151. doi 10.1016/j.polymer.2018.12.018
16. Arzhakova O.V., Dolgova A.A., Yarysheva A.Y., Niki-shin I.I., Volynskii A.L. // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2020. Vol. 2. N 6. P. 2338. doi 10.1021/acsapm.0c00288
17. Arzhakova O.V., Kopnov A.Y., Nazarov A.I., Dolgo-va A.A., Volynskii A.L. // *Polymer.* 2020. Vol. 186. P. 122020. doi 10.1016/j.polymer.2019.122020
18. Аржакова О.В., Долгова А.А., Ярышева Л.М., Во-лынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // *Перспектив. матер.* 2011. Т. 8. N 1. С. 32; *Arzhakova O.V., Dolgova A.A., Yarysheva L.M., Volynskii A.L., Bakeev N.F.* // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2011. Vol. 2. N 5. P. 493. doi 10.1134/S2075113311050078
19. Tran Q. H., Le A.T. // *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 2013. Vol. 4. N 3. P. 033001
20. *Silver Nanoparticles: Advances in Research and Applications* / Ed. B. Edwards. 2017. New York: Nova Science Publishers, 212 p.
21. Arzhakova O.V., Dolgova A.A., Yarysheva A.Y., Zezin A.A. // *EXPRESS Polym. Lett.* 2021. Vol. 15. N 6. P. 531. doi 10.3144/expresspolymlett.2021.45

## Biomedical Organic-Inorganic Nanocomposite Materials Based on High-Density Polyethylene and Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene and Silver Nanoparticles

**O. V. Arzhakova<sup>a,\*</sup>, S. M. Kovalenko<sup>a</sup>, A. Yu. Kopnov<sup>a</sup>, A. I. Nazarov<sup>a</sup>, T. Yu. Kopnova<sup>a</sup>,  
N. A. Shpolvind<sup>a</sup>, P. M. Tyubaeva<sup>b</sup>, T. A. Cherdyntseva<sup>a</sup>, A. Yu. Yarysheva<sup>a</sup>,  
A. A. Dolgova<sup>a</sup>, and A. L. Volynskii<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

<sup>b</sup> *Plekhanov Russian University of Economics, Moscow, 117997 Russia*

\*e-mail: arzhakova888@gmail.com

Received August 27, 2021; revised September 7, 2021; accepted September 9, 2021

Organic-inorganic nanocomposite materials based on high-density polyethylene and ultra-high-molecular weight polyethylene were prepared by different methods of reduction of silver ions to silver within the confined space. The resultant materials are characterized by uniform distribution of silver nanoparticles and their size is controlled by the mode of reduction. Silver nanoparticles with high surface/volume ratio are obtained under mild conditions of reduction. Silver-containing nanocomposites show high antibacterial activity and can be used as efficient materials for biomedical purposes.

**Keywords:** hybrid organic-inorganic nanocomposite materials, high-density polyethylene, ultra-high-molecular-weight polyethylene, mesoporous materials, silver nanoparticles, antibacterial materials