

Е. А. Панкова, Ф. С. Шарифуллин, И. Ш. Абдуллин,
В. С. Желтухин

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА АКТИВАЦИИ, РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ФИКСАЦИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕХОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ВЧИ-ПЛАЗМЫ

Ключевые слова: подкладочные меховые материалы, наночастицы серебра, бактерицидность, ВЧИ плазма.

Результаты теоретических исследований, полученные с помощью разработанных физической и математической моделей показали, что частицы серебра напыляются в виде атомарно-ионного потока, что обеспечивает эффективное адсорбирование их на поверхности мехового полуфабриката.

Keywords: lining fur materials, silver nanoparticles, bacterial action, HFC plasma.

The results of the theoretical researches received by means of developed physical and mathematical models showed that silver particles are deposited in the form of an atomic and ion stream that provides effective adsorption them on a surface of a fur semi-finished product.

Введение

Как показано в ряде работ [1], эффективным методом придания бактерицидности меховому материалу является нанесение на него наночастиц серебра с помощью ВЧ плазмы пониженного давления. При нанесении покрытия функциональное назначение плазмы состоит в активации наночастиц, транспортировке их к поверхности образца, выносе с поверхности слабо адсорбированных и укреплении хорошо адсорбированных частиц, которые и образуют в конечном итоге покрытие. Механизм активации наночастиц, их распределения и фиксации на поверхности меховых материалов исследованы недостаточно. В связи с этим разработана математическая модель взаимодействия наночастиц серебра с потоком плазмы ВЧИ разряда пониженного давления.

1. Экспериментальная часть

Для модификации меховых материалов в работе использовали ВЧИ плазменную установку для нанесения наноматериалов на поверхность меха. Входные параметры плазменной установки варьировались в следующих пределах: мощность разряда (W_p) 0,5-2,0 кВт, рабочее давление в разрядной камере (P) 13,3-30 Па; расход плазмообразующего газа (G) 0,04-1,2 г/с; частота генератора (f) 1,76 МГц, продолжительность обработки (τ) 1-10 мин. В качестве плазмообразующего газа использовали аргон. Для обеспечения натуральным меховым материалам бактерицидных свойств применялись наночастицы серебра (коллоидный раствор). Напыляемые наночастицы вводятся в плазму при пропускании плазмообразующего газа через барботер, в котором находится коллоидный раствор серебра.

2. Результаты и их обсуждение

Концентрация наночастиц Ag^+ в растворе не превышает 10^5 $1/m^3$, что на 17-18 порядков меньше концентрации атомов в плазмообразующем газе и на 13-14 порядков меньше концентрации электронов и ионов в плазме. Поэтому достаточно рассмотреть

процесс взаимодействия с плазмой одной наночастицы, без учета влияния других наночастиц.

В одной наночастице содержится от 10^3 – 10^4 атомов и ионов серебра. Время пролета наночастицы серебра от входного отверстия плазмотрона до поверхности меха составляет $\sim 10^{-3}$ с, или $\sim 10^3$ периодов колебания электромагнитного поля. Концентрация электронов и ионов в плазме ВЧИ разряда пониженного давления составляет 10^{15} - 10^{18} $1/m^3$, что соответствует наличию в объеме радиусом $\sim 10^{-6}$ - 10^{-5} м одной заряженной частицы (электрона или иона).

Длина свободного пробега электронов составляет $\sim 10^{-3}$ м, ионов – 10^{-4} м. Это означает, что за один период колебания электромагнитного поля сквозь этот объем пролетает $\sim 10^2$ - 10^3 электронов и ~ 10 - 10^2 ионов. Без учета кулоновского взаимодействия вероятность столкновения электрона с наночастицей за один период колебания поля составляет величину $\sim 10^{-4}$ - 10^{-3} , иона $\sim 10^{-5}$ - 10^{-4} , или за время пролета наночастицы до поверхности меха $\sim 10^{-1}$ -1 для электрона и $\sim 10^{-2}$ - 10^{-1} для иона.

Наночастица, поступающая в плазму, заряжена положительно, так как образована в результате «объединения» ионов, содержащихся в растворе. Общий заряд частицы составляет $\sim 1,6 \cdot 10^{-16}$ – $5 \cdot 10^{-17}$ Кл. При рекомбинации электрона с ионом Ag^+ выделяется энергия 7,5 эВ, которая почти в 3 раза больше энергии, необходимой для испарения атомов Ag с поверхностью. В связи с этим возникает вопрос о состоянии наночастицы в момент взаимодействия ее с поверхностью меха.

Представленная модель описывает взаимодействие ВЧ плазмы пониженного давления с наночастицами серебра, приближенно, на качественном уровне. Для того, чтобы понять, как именно взаимодействует поток низкоэнергетических ионов с поверхностью полимера, необходимо провести более точные количественные оценки с помощью математической модели. Моделировался равномерный поток электронов, пролетающий через элементарную ячейку, в которой находится положительно заряженная наночастица серебра.

Общий заряд (Q) частицы составляет:

$$Q = e \left[4\pi \left(\frac{R}{r_{Ag^+}} \right)^3 \right] \approx 8 \cdot 10^{-16} - 2,5 \cdot 10^{-15} \text{ Кл}, \quad (1)$$

где e – элементарный заряд, r_{Ag^+} – радиус иона серебра; R – радиус частицы; квадратные скобки означают математическую операцию взятия целой части.

В одной наночастице содержится примерно частиц серебра:

$$N \approx \left[\frac{4\pi}{3} \left(\frac{R}{r_{Ag}} \right)^3 \right] \sim 10^4 - 10^5 \quad (2)$$

где r_{Ag} – радиус атома серебра.

Концентрация электронов и ионов в плазме ВЧИ разряда пониженного давления составляет $10^{15} - 10^{18} \text{ 1/м}^3$, что соответствует наличию в элементарной ячейке со стороной $10^{-6} - 10^{-5} \text{ м}$ одной заряженной частицы (электрона или иона). За один период колебания электромагнитного поля сквозь элементарную ячейку пролетает $\sim 10^2 - 10^3$ электронов.

Для каждого электрона рассчитывалась траектория путем решения системы уравнений

$$\frac{dv_e}{dt} = m_e E, \quad t > 0, \quad (3)$$

$$\frac{dr_e}{dt} = v_e, \quad t > 0, \quad (4)$$

где m_e – масса электрона; v_e – скорость электрона; R_e – вектор радиус положения электрона относительно наночастицы; $E = E_p + E_{rf}$ – напряженность полного электрического поля в окрестности наночастицы; E_{rf} – напряженность высокочастотного электрического поля; E_p – напряженность потенциального электрического поля, создаваемого зарядом наночастицы:

$$E_p(r) = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r^3} \cdot r, \quad r = |r|. \quad (5)$$

Система (3), (4) решалась с начальными условиями

$$v_e(0) = v_{e0}, \quad (6)$$

$$r_e(0) = r_{e0}. \quad (7)$$

В результате моделирования установлено, что в течение 20-30 периодов колебания электромагнитного поля происходит полное распыление наночастицы на атомы Ag и ионы Ag^+ .

Поскольку время пролета наночастицы серебра от входного отверстия плазматрона до поверхности меха составляет $\sim 10^{-3} \text{ с}$, или $\sim 10^3$ периодов колебания электромагнитного поля. Поэтому, напыление серебра на поверхность меха происходит из атомарно-ионного потока по такому же механизму, что и обработка ионами плазмообразующего

газа [2, 3]. Это обеспечивает возможность равномерного распределения серебра на поверхности мехового полуфабриката и его фиксации путем образования комплексных соединений серебра с аминокислотами белков коллагена и кератина за счет вытеснения водорода карбоксильной группы и координационной связи иона серебра с азотом (рис. 1, 2).

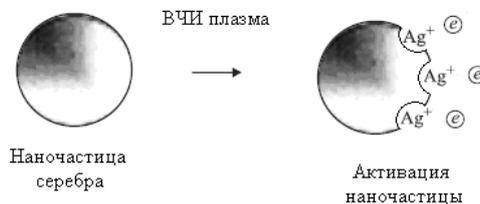


Рис. 1 - Схема распада наночастиц серебра на отдельные фрагменты

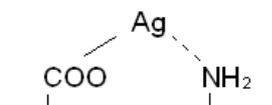


Рис. 2 - Схема образования комплексных соединений серебра с белками

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. В результате проведенных теоретических исследований разработаны физическая и математические модели взаимодействия наночастиц серебра, напыляемых на волосяной покров мехового материала в условиях ВЧИ плазмы пониженного давления.

2. Результаты теоретических исследований, полученные с помощью разработанных физической и математической моделей показали, что частицы серебра напыляются в виде атомарно-ионного потока, что обеспечивает эффективное адсорбирование их на поверхности мехового полуфабриката.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы по соглашению 14.В37.21.1948 от 14 ноября 2012г.

Литература

1. И.Ш. Абдуллин, Е.А.Панкова. *Вестник Казанского технологического университета*, 4, 117-120 (2009).
2. И.Ш. Абдуллин, Е.А.Панкова, Л.А. Зенитова, В.А. Усенко. *Нанотехника*, 1, 85-88 (2012).
3. Е.А. Панкова, Д.Р. Шатаева, И.Ш. Абдуллин, Л.А. Зенитова, Е.С. Бакшаева. *Вестник Казанского технологического университета*, 3, 220 (2012).