

МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЕЧАТНОЙ БУМАГИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

Ж.Е. Ибраева¹, Б.А. Байтимбетова², Ю.А. Рябикин³

¹Казахский национальный педагогический институт им. Абая, Алматы, Казахстан

²Satbayev University ул. Сампаева, 22А, Алматы, Казахстан

³Физико-технический институт, Satbayev University, ул. Ибрагимова, 11, Алматы, Казахстан

Дата поступления:

5 Ноября 2019

Принято на печать:

10 декабря 2019

Доступно онлайн:

26 декабря 2019

УДК: 541.128.124

АННОТАЦИЯ

Полимер-протектированные наночастицы серебра и золота использованы для обработки различных сортов бумаги. Методами сканирующей электронной и зондовой микроскопии изучена структура и морфология бумаги. При изучении образцов было установлено, что иммобилизация наночастиц серебра и золота на поверхность бумаги зависит от ее структуры и морфологии. Результаты исследования показывают, что толщина поверхностного слоя бумаги после обработки значительно больше по сравнению с исходной, а ее профиль значительно усложнен появлением впадин и выступов. Показана возможность использования коллоидных растворов серебра и золота для придания бумаге дополнительной степени защиты. В статье приводятся результаты исследований и их обсуждение.

Ключевые слова: полимер-протектированные наночастицы серебра и золота, модификации бумаги, коллоидные растворы.

Введение

В последние годы совместными усилиями химиков и физиков созданы различные типы наномасштабных структур, включающих в состав строительных материалов наночастицы металлов в комбинации с функциональными полимерами. Разработка методов получения полимер-протектированных наночастиц металлов с целью использования их в качестве нанокатализаторов, антибактериальных препаратов, электропроводящих и магниточувствительных материалов, препаратов с высокой биологической активностью представляет большой научно-практический интерес [1, 2]. При этом одной из важнейших проблем является синтез достаточно стабильных наночастиц заданного размера, сохраняющих в течение длительного времени высокую химическую или биологическую активность [3]. Необходимость стабилизации наночастиц металлов гидрофильными полимерами продиктована тем, что зачастую наночастицы, имеющие большую величину избыточной поверхностной энергии, могут мгновенно пассивироваться за счет адсорбционных процессов, либо коагуляции.

Наночастицы успешно применяются в изготовлении текстиля и глиняных изделий [1-3], недав-

но подобная технология распространилась и на целлюлозу. Модификация бумаги наночастицами дает возможность получать продукцию с целым спектром новых свойств: магнитную, электропроводящую, по прочности приближающуюся к стали и оптически прозрачную бумагу [4].

В настоящей статье приводятся результаты модификации различных видов бумаг (лабораторных образцов и фабричного производства) наночастицами серебра и золота с целью придания ей дополнительной степени защиты.

Экспериментальная часть

Коллоидные растворы золота и серебра готовили по методике, описанной в работе [5]. Для этого водный раствор HAuCl_4 (2,5 мл, 0,5 ммоль) кипятили с обратным холодильником в течение 5-10 мин. Затем в кипящий раствор HAuCl_4 добавляли 1,5 мл, 40 ммоль акрилата натрия и смесь выдерживали в течение 30 мин при 50-60 °С. В результате этого получили раствор малинового цвета. Полученный аналогичным образом коллоидный раствор серебра имел серо-зеленый цвет. Образцы хранили в темном месте.

*Ответственный автор

E-mail: yuar1939@mail.ru (Ю.А. Рябикин).

© 2019 Институт проблем горения.
Издательство «Қазақ университеті»

Таблица 1

Визуальное проявление надписей «Ag» и «Au» при освещении дневным и УФ светом*

№ бумаги	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Видимый свет	Надписей совсем не видно									
УФ свет	+	-	+++	--	--	--	++	+	--	--

*) - - совсем не видно, - плохо видно, + видно, ++ хорошо видно, +++ очень хорошо видно.

Для экспериментов по модификации поверхности бумаги наночастицами золота и серебра выбрали образец бумаги из целлюлозы конопли с 3 об.% клея (объемный процент содержания клея) и обозначили как №1 бумага из целлюлозы конопли с 3 об.% клея бумага ($\rho = 110 \text{ г/м}^2$), №2 – матовая бумага ($\rho = 180 \text{ г/м}^2$); №3 – глянцево-мелованная бумага ($\rho = 160 \text{ г/м}^2$); №4 – офсетная бумага ($\rho = 120 \text{ г/м}^2$); №5 – офсетная бумага ($\rho = 80 \text{ г/м}^2$); №6 – офсетная бумага ($\rho = 160 \text{ г/м}^2$); №7 – глянцевая бумага ($\rho = 170 \text{ г/м}^2$); №8 – ВХИ ($\rho = 70 \text{ г/м}^2$); №9 – офсетная бумага ($\rho = 65 \text{ г/м}^2$); №10 – карцевая бумага ($\rho = 78 \text{ г/м}^2$).

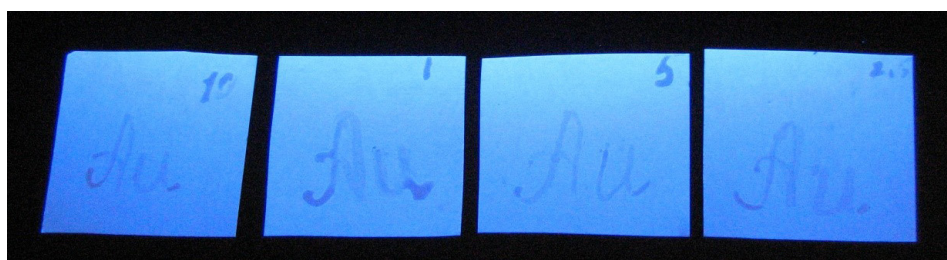
Надписи «Ag» и «Au» на различные сорта бумаги наносили коллоидными растворами золота и серебра. Появление надписей на бумагах наблюдали в видимом и ультрафиолетовом свете. Структуру и морфологию бумаги №2 и №3 до и после пропитки коллоидными растворами золота и серебра исследовали на сканирующем электронном микроскопе «JSM-6490 LA» и зондовом микроскопе «Интегра Прима».

Результаты и обсуждение

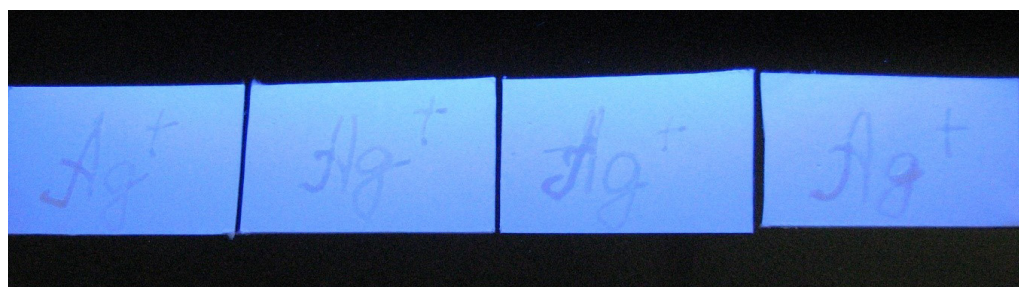
Полосы поглощения коллоидных частиц металлов в видимой части спектра обусловлены межзонными электронными переходами и резонансным поглощением плазмонов [8]. Об этом свидетельствует появление полосы поглощения наночастиц серебра в видимой области спектра с максимумом при 640 нм.

В таблице 1 суммированы результаты освещения различных сортов бумаги видимым и ультрафиолетовым (УФ) светом после того, как на ее поверхность нанесены надписи «Ag» и «Au» водными растворами наночастиц серебра и золота, стабилизированных полимером.

На рис. 1 представлены фотографии бумаги №3 и №7 при освещении их дневным и УФ светом. Надписи «Ag» и «Au» не видны при дневном освещении, но хорошо проявляются в ультрафиолете. Это, по-видимому, связано с поглощением УФ лучей наночастицами металлов. Полученные результаты дают основание полагать, что наночастицы



(a)



(б)

Рис. 1. Появление надписи на бумагах №3 и №7, нанесенной наночастицами золота (а) и серебра (б) ультрафиолетовым светом (а, б).

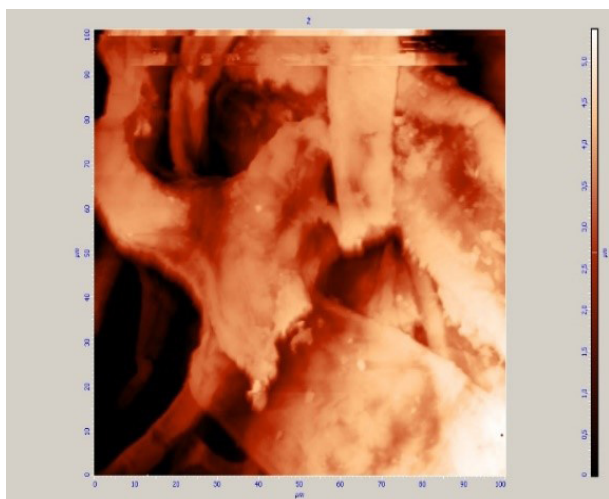
серебра и золота, стабилизированные полимером, могут быть использованы для придания бумаге дополнительной степени защиты.

Для выяснения причины проявления надписей на бумагах проведены исследования поверхностной структуры и морфологии образцов №2 и №3, в которых надписи практически не проявляются и очень хорошо проявляются, где как видно из рис. 2, бумага №2 имеет микропористую структуру. Между переплетенными волокнами бумаги имеются микропоры, достигающие микронных размеров. Тогда как поверхностный слой бумаги №3 имеет равномерную структуру. Исходя из этого, можно предположить, что при нанесении растворов наночастиц металлов на поверхность бумаги №2, они за счет капиллярного эффекта полностью поглощаются и распространяются во весь объем образца. Тогда как наночастицы серебра и золота остаются

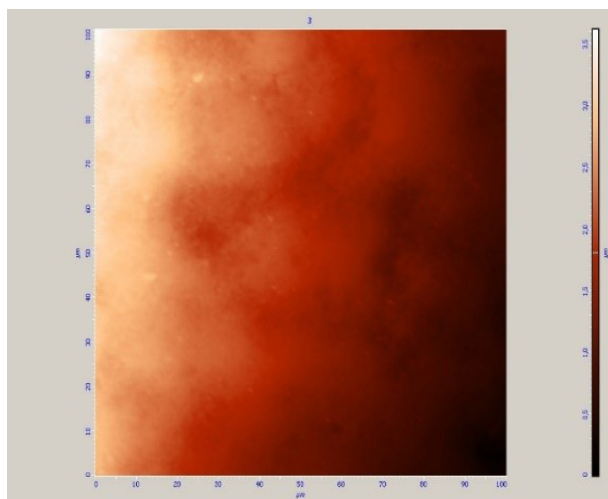
на поверхности бумаги №3 из-за ее плотной структуры.

Это также хорошо видно из данных рис. 3. Если микроструктура исходной и обработанной наночастицами серебра бумаги №2 трудно различима, то на поверхности плотной глянцевой бумаги №3, обработанной наночастицами золота, хорошо видны пятна, вероятно относящиеся к агрегированным наночастицам золота.

Сравнение поверхности исходной и обработанной наночастицами золота бумаги №3 приведено на рис. 4. Морфология поверхности бумаги №3 до и после обработки наночастицами золота сильно отличается. Во-первых, толщина поверхностного слоя бумаги после обработки значительно больше по сравнению с исходной. Во-вторых, ее профиль значительно усложнен появлением впадин и выступов. На основании этих результатов можно

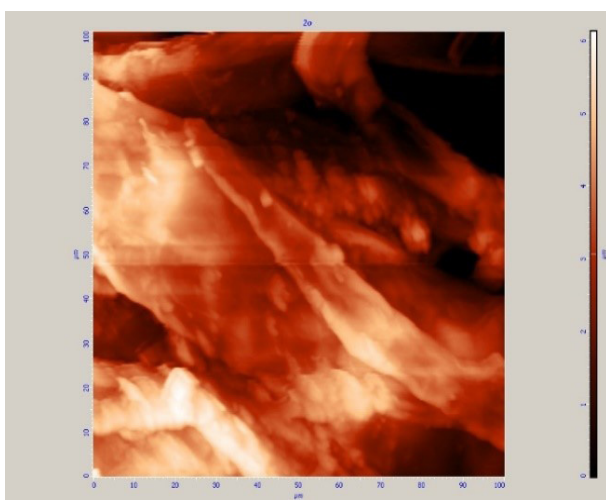


(a)

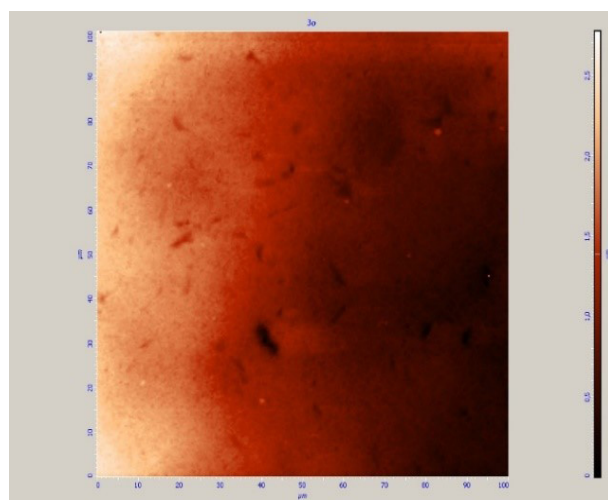


(б)

Рис. 2. Микрофотографии исходных бумаг №2 (а) и №3 (б). Увеличение в 10^4 раз.

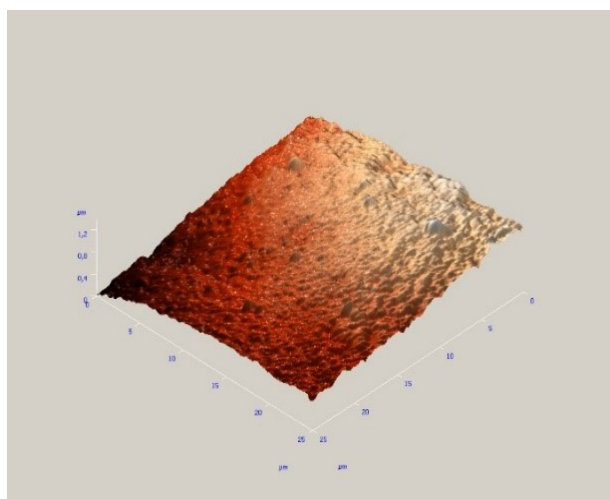


(a)

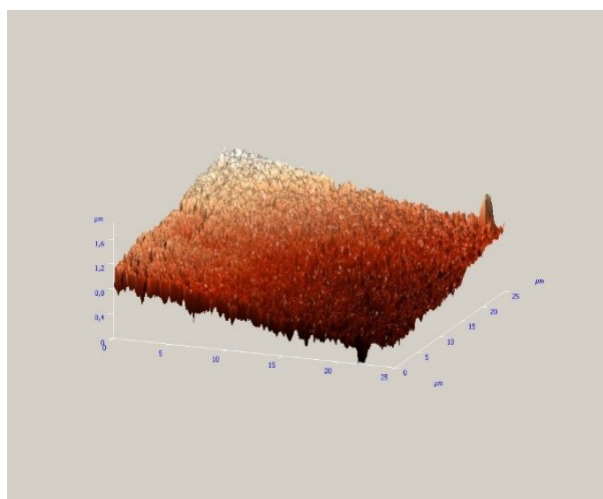


(б)

Рис. 3. Микрофотографии бумаги №2 (а) и №3 (б), на поверхность которой нанесены растворы наночастиц серебра (а) и золота (б). Увеличение в 10^4 раз.



(a)



(б)

Рис. 4. Микрофотографии бумаги №2 (а) и №3 (б), на поверхность которой нанесены растворы наночастиц серебра (а) и золота (б). Увеличение в 10^4 раз.

предположить, что наночастицы золота и серебра преимущественно иммобилизованы на поверхности плотной бумаги №3 и в объеме пористой бумаги №2. При этом роль полимера, по всей вероятности, сводится к улучшению адгезии наночастиц металлов в объеме и на поверхности бумаги №2 и №3.

Таким образом иммобилизация наночастиц серебра и золота на поверхность бумаги зависит от ее структуры и морфологии. Процесс нанесения наночастиц на бумагу и свечения в ультрафиолетовом свете имеет перспективу использования в полиграфии для создания дополнительных степеней защиты документов.

Литература

- [1]. Bekturov E.A., Kudaibergenov S.E. Catalysis by Polymers. – Heidelberg: Huthig and Wepf Verlag Zug, 1996. 153 p.
- [2]. Koetz J., Kosmella S. Polyelectrolytes and Nanoparticles. – Berlin: Springer-Verlag, 2007, 105 p.
- [3]. Ершов Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства// Рос. Хим. Ж. – 2001. – Т. 45. – №3. – С. 20-30.
- [4]. Nogi M., Iwamoto S., Nakagito A.N., Yano H. Optically Transparent Nanofiber Paper// Adv. Mater. – 2009. – V.21. – P.1595-1598.
- [5]. Hussain I., Brust M., Papworth A. J Preparation of Acrylate-Stabilized Gold and Silver Hydrosols and Gold-Polymer Composite Films // Langmuir.-2003. – V.19. – P.4831-4835.
- [6]. Moran J.I., Alvarez V.A., Cyras V.P., Vazquez A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers// Cellulose. – 2008. – V. 15, № 1. – P. 149-159.

- [7]. Шахворостов А., Ибраева Ж.Е. Кудайбергенов С. Исследование физико-химических свойств целлюлозных материалов, полученных из недревесного однолетнего растительного сырья// Новости науки Казахстана. – 2017.– №3. – С. 132-140.
- [8]. Ершов Б.Г. Фотохимический синтез, исследование структуры и свойств самоорганизованных систем на основе латексов и наночастиц меди, серебра и золота// Изв. РАН, Сер. хим. – 2000. – № 10. – С. 1733-1739.

Study of surface of printing paper modified with gold and silver nanoparticles by scanning electron microscope

Zh.E. Ibrayeva¹, B.A. Baitimbetova², Yu.A. Ryabikin³

¹Abay Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan

²Satbayev University, 22a Satpayev Street, Almaty, Kazakhstan

³Institute of Physics and Technology, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

ABSTRACT

Polymer-protected silver and gold nanoparticles are used to process various grades of paper. Using the methods of scanning electron and probe microscopy, the structure and morphology of papers were studied. When studying the samples, it was found that the immobilization of silver and gold nanoparticles on the surface of the paper depends on its structure and morphology. The results of the study show that the thickness of the surface layer of paper after processing

is much larger compared to the original, and its profile is significantly complicated by the appearance of depressions and protrusions. The possibility of using colloidal solutions of silver and gold to give the papers an additional degree of protection is shown. The article presents the results of studies and their discussion.

Keywords: polymer-protected silver and gold nanoparticles, paper modification.

Алтын және күміс нанобөлшектерімен модифицирленген баспа қағазының бетінің микроскопиялық зерттеуі

Ж.Е. Ибраева¹, Б.А. Байтимбетова², Ю.А. Рябкин³

¹Абай атындағы Қазақ педагогика университеті, Алматы, Қазақстан

²Сәтбаев Университеті, Сәтбаев көш., 22а, Алматы қ., Қазақстан

³Физико-техникалық институт, Satbayev University, Сәтбаев көш., 22а, Алматы қ., Қазақстан

АНДАТПА

Күміс пен алтын нанобөлшектерінің протектирленген-полимерлері әртүрлі сорттағы қағаздарды өңдеуге қолданылды. Сканерлік электрондық және зондтық микроскоптардың көмегімен қағаздардың құрылымы мен морфологиясы зерттелді. Үлгілерді зерттеу кезінде қағаз бетіне күміс және алтын нанобөлшектердің имобилизациясы оның құрылымы мен морфологиясына байланысты екені анықталды. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, өңделгеннен кейін қағаздың беткі қабатының қалыңдығы түпнұсқаға қарағанда әлдеқайда үлкен, ал оның профилі депрессия мен доғаның пайда болуымен едәуір қиындаған. Қағаздарға қосымша қорғаныс ретінде күміс пен алтын коллоидтық ерітінділері қолданылуға мүмкін екені көрсетілді. Мақалада зерттеу нәтижелері және оларды талқылау ұсынылған.

Кілттік сөздер: күміс пен алтын нанобөлшектерінің протектирленген-полимерлері, коллоидтық ерітінділер, қағаздың модификациясы.