

О.І. ЛИТВИНОВА, Н.П. СУПРУН, С.Я. БРИЧКА

Київський національний університет технологій та дизайну

О.Б. БАЛКО

Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України

РОЗРОБКА НЕТКАНИХ ТЕКСТИЛЬНИХ ОСНОВ ДЛЯ РАНОВИХ ПОКРИТТІВ НА БАЗІ БАВОВНЯНИХ ВОЛОКОН З НАДАНИМИ БАКТЕРИЦИДНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

В статті представлено результати розробки нетканих бавовняних полотен медичного призначення із наданими бактерицидними властивостями шляхом їх екобезпечної обробки нанопрепаратами срібла. З використанням методів енергодисперсійного спектроскопічного хімічного аналізу та інфрачервоної спектроскопії проведено дослідження структури і поверхневих змін в цих матеріалах.

Ключові слова: ранові покриття, наносрібло, бавовна, екобезпечна обробка.

O.I. LITVINOVA, N.P. SUPRUN, S.YA. BRICHKA

Kyiv National University of Technologies and Design

A.B. BALKO

D.K. Zabolotny Institute of Microbiology and Virology of the NASU

DEVELOPMENT OF TEXTILE NONWOVEN SUBSTRATES FOR WOUND COATINGS ON THE BASE OF COTTON FIBERS WITH ANTIBACTERIAL PROPERTIES

The article presents the results of the development of non-woven cotton fabrics for medical purposes with antibacterial properties obtained by their ecosafety processing with nanosilver. Using methods of energy dispersive spectroscopic chemical analysis and infrared spectroscopy was studied the structure and changes of surface in these materials.

Keywords: wound coating, nanosilver, cotton, ecosafe treatment.

Вступ

Розробка технології одержання нових аплікаційних матеріалів медичного призначення, до яких відносяться ранові покриття і різні перев'язувальні матеріали, є перспективним і важливим напрямком, такі виробниці використовуються як при лікуванні хворих у повсякденній практиці, так в медицині катастроф у випадках масових уражень населення. Особливої актуальності набула ця проблема в сучасних умовах. Своєчасне зупинення кровотечі, обробка відкритих ран антимікробними речовинами, закриття поверхні обпеченої шкіри, зняття болю та набряку, а також інші заходи в екстрених ситуаціях допомагають зберегти життя і мінімізувати інвалідизуючі наслідки поранень і травм.

Упродовж всієї історії людства першим засобом допомоги для зупинки кровотечі та захисту рани були і залишаються ранові покриття, що обумовлено доступністю і простотою їх застосування в різних умовах. Люди з давніх часів для закриття ран застосовували текстильні матеріали, доповнюючи їх природними загоюючими речовинами. Така пов'язка мала не тільки захищати рану від забруднення, але і зменшувати біль, однак при цьому роль самого текстильного матеріалу в лікуванні ран залишалася пасивною – захисною. «Терапія під пов'язками» і зараз залишається одним із основних методів консервативного лікування ран, а в ряді випадків (при супутніх захворюваннях, широких ураженнях, хірургічних протипоказаннях) практично єдиним.

В останні роки у світовій практиці поширюється використання ранових пов'язок нового виду, які мають пролонговану лікувальну та антимікробну дію. Сучасні ранові покриття мають надавати комплексний вплив на рану: ефективно видаляти надлишок ранового ексудату і його токсичних компонентів, забезпечувати адекватний газообмін між раною і атмосферою, запобігати вторинному інфікуванню рани і контамінації об'єктів навколишнього середовища, сприяти створенню оптимальної вологості ранової поверхні, мати антиадгезивні властивості і достатню механічну міцність [1–3]. Відмінною рисою нового покоління покриттів для ран є забезпечення цілеспрямованого транспорту лікувальних речовин в осередок ураження при їх контрольованому вивільненні в необхідній концентрації. Пролонгована лікувальна дія таких матеріалів виключає необхідність частих перев'язок, не порушує процес загоєння рани, полегшує роботу медперсоналу та надає змогу невідкладної самопомоги пораненій або травмованій людині.

Питання випуску ранових покриттів нового покоління знаходяться в центрі уваги провідних фірм-виробників США, Німеччини, Великобританії та інших розвинених країн. В Україні на сьогоднішній день асортимент ранових покриттів помітно зріс, однак цьому сприяв, в основному, масовий прихід на вітчизняний ринок продукції іноземних виробників.

Постановка завдання

Сучасні ранові пов'язки з пролонгованою лікувальною та антимікробною дією – це, фактично, композити, побудовані, як мінімум, з трьох складових: текстильної основи, полімерного шару і лікарського препарату. При цьому текстильну основу слід розглядати не як інертну підложку, а обирати, виходячи із заданих механічних та фізичних властивостей, а також забезпечення необхідної пролонгації дії антисептиків

та ліків. Серед різноманітних текстильних структур, що використовуються в якості основ для ранових покриттів, найбільш перспективними вважаються неткані полотна [4]. На відміну від тканин і трикотажу, виготовлення нетканних медичних матеріалів не вимагає застосування складного обладнання, їх можна отримувати з відходів виробництва волокон і ниток. Неткані полотна мають гарну поглинаючу здатність, що дозволяє полегшити процес їх обробки лікарськими препаратами, забезпечити легкість проходження і утримування пото- і ранових виділень. Вони легко ріжуться в будь-яких напрямках, не порушуючи структури матеріалу, утворюючи край, що не обсыпається, можуть вільно контактувати з відкритими рановими поверхнями. Неткані полотна легкі і зручні в експлуатації, приємні і м'які на дотик, характеризуються невисокою вартістю.

Однією з основних вимог до властивостей текстильної основи для ранового покриття є наявність бактерицидних властивостей, бажано, пролонгованої дії, для чого застосовують різноманітні групи антимікробних речовин, що належать до різних класів органічних і неорганічних сполук. На даний момент очевидна тенденція до використання малотоксичних антимікробних добавок, серед яких окрема увага приділяється обробці наносріблом [5]. Срібло давно відоме високими антимікробними властивостями по відношенню до широкого спектра мікроорганізмів, завдяки чому воно протягом століть використовувалося для біомедичних застосувань. З розвитком нанотехнологій вчені світу засвідчили про повернення „срібної ери” у лікувальну практику і косметологію. Дезінфікуючі властивості наносрібла виявляються через його поверхню, яка контактує з мікроорганізмами. Активне використання нанокмполімерів срібла для просочення текстилю обумовлено значними і незаперечними перевагами перед усіма існуючими антимікробними засобами, оскільки сполуки срібла, які відрізняються широким спектром антимікробної активності, багато в чому позбавлені недоліків, пов'язаних з проблемою резистентності до них патогенних мікроорганізмів [6]. У вигляді наночасток срібло набуває унікальних властивостей, що зумовлено надзвичайно великою питомою площею поверхні, яка збільшує область контакту з бактеріями і значно підвищує антимікробну дію і дозволяє в сотні разів знизити концентрацію срібла із збереженням всіх бактерицидних властивостей [7].

Метою даної роботи є розробка нетканних текстильних основ для ранових покриттів на базі бавовняних волокон з наданими бактерицидними властивостями за рахунок обробки наносріблом.

Експериментальна частина

З використанням голкопробивного методу з'єднання нами отримані неткані полотна на базі бавовняних волокон товщиною 5,0 мм з поверхневою густиною 81 г/м².

Для надання антибактеріальних властивостей полотну обробили за раніше розробленою методикою [8] шляхом відновлення срібла з водного розчину нітрату срібла у присутності поверхнево-активної речовини з використанням глюкози в якості відновника. Такі умови забезпечили екобезпечність процесу, що є важливим для матеріалів, які контактують з відкритими ранами. Перевірку антибактеріальних властивостей отриманого колоїдного розчину проводили на референтних штаммах *S. aureus* УКМ В-904 (АТСС 25923), *E. coli* УКМ В-906 (АТСС-25922) і *P. aeruginosa* УКМ В-907 (АТСС-27853) із Української колекції мікроорганізмів (УКМ, Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України) за методом Грація [9, 10]. Для цього культури вирощували на скошеному МПА (м'ясо-пептонний агар) протягом 24 год при 37 °С. Із добових культур в 0,85% розчині NaCl готували бактеріальні суспензії за стандартом мутності 10 Од (1×10⁹ КУО/мл). Суспензії розводили в МПБ (м'ясо-пептонний бульйон) у співвідношенні 1:2 і вносили по 50 мкл в 5 мл попередньо розплавленого і охолодженого до 50–55°С НРА (напіврідкий агар) із вмістом агару 0,7%. НРА нашаровували на щільне середовище МПА в чашках Петрі і очікували до його застигання. Таким чином, кінцевий титр тест-штамів мікроорганізмів у верхньому агарі становив 5×10⁶ КУО/мл. На поверхню двошарового агару наносили по 10 мкл досліджуваного колоїдного розчину, а також позитивний і негативний контрольні зразки. Після всмоктування речовин чашки культивували при 37 °С протягом 24 год. Наявність антимікробних властивостей щодо використаних тест-штамів мікроорганізмів встановлювали за появою зон відсутності росту в місці нанесення розчину. Коректність проведеного експерименту оцінювали за наявністю зони просвітлення в місці нанесення позитивного контрольного зразка і відсутністю – в місці нанесення негативного контрольного зразка. Проведені експерименти засвідчили, що вихідний золь наночастинок срібла в різній мірі пригнічує ріст досліджених штамів мікроорганізмів. Найбільш чутливою до дії золю виявилась культура *S. aureus*, найменш чутливою – *E. coli*.

Гетерокоагуляція позитивно заряджених наночасток срібла здійснюється на поверхні волокон бавовни в нетканому матеріалі, які заряджені негативно, за рахунок електростатичної (різності зарядів наночастинок і поверхні) та міжмолекулярної взаємодії. Структура вихідних та наномодифікованих сріблом матеріалів характеризувалася методом скануючої електронної мікроскопії з використанням мікроскопу MIRA3 LMU, Tescan з роздільною здатністю ±1 нм і з системою енергодисперсійного спектроскопічного хімічного аналізу Oxford X-MAX 80 mm²; невизначеність приладу ±1 %. Аналіз отриманих мікрофотографій (рис. 1) дозволяє стверджувати, що в результаті модифікування колоїдним сріблом на поверхні бавовняних волокон досліджуваних зразків нетканних матеріалів фіксуються частинки нанорозмірного срібла.

Результати хімічного енергодисперсійного аналізу вихідного і модифікованого наносріблом нетканого полотна із бавовняних волокон в обраних областях (табл. 1) є свідченням модифікування бавовни наночастками срібла. В спектрах зафіксовано елементи – вуглець, кисень та срібло – тільки в модифікованій бавовні. Слід відзначити, що вміст елементів менше 1 % не фіксується в енергодисперсійному аналізі.

Срібло перебуває в дисперсному, не іонному стані, стан срібла металічний, тому його вміст на різних ділянках істотно в рази відрізняється (табл. 1).

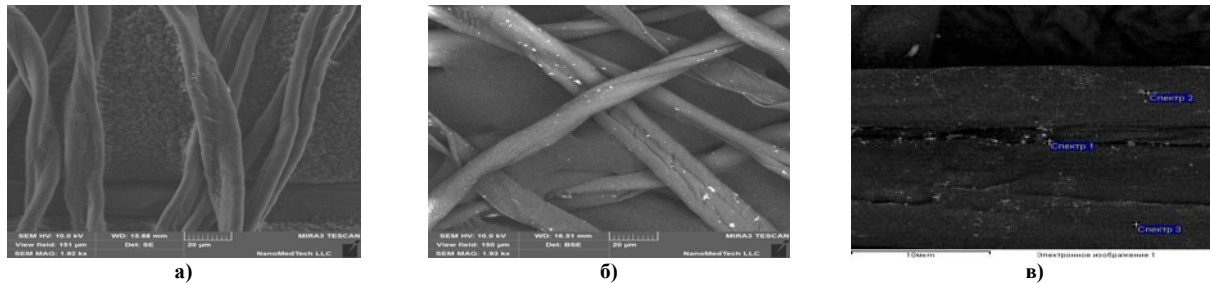


Рис. 1. Фотографії сканованих електронних зображень поверхні нетканого бавовняного полотна: (а) – вихідного, (б) – модифікованого наночастками срібла, (в) - області, обрані для хімічного енергодисперсійного аналізу

Інформацію про якісний склад зразків та взаємодію між компонентами матеріалу надає аналіз розташування і інтенсивності максимумів в інфрачервоних спектрах, які вимірювали при кімнатній температурі на спектрометрі IR Affinity-1, Shimadzu в області 4000-550 cm^{-1} з використанням приставки багаторазового порушеного повного внутрішнього відбиття з алмазним наконечником і невизначеністю приладу $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. ІЧ-спектри зразків вихідної та модифікованої бавовни зняті в області 4000-600 cm^{-1} . Бавовна є біополімером, якому відповідають основні смуги поглинання деформаційних та валентних коливань, характерним для полісахаридів.

Таблиця 1

Результати хімічного енергодисперсійного аналізу вихідних і модифікованих наносріблом бавовняних нетканних полотен в обраних областях

Елементи / Області аналізу	C	O	Ag
	Вміст, %		
Вихідний	75.33	24.67	-
Вихідний	78.6	21.4	-
Спектр 1	26.36	17.53	56.11
Спектр 2	95.85	0	4.15
Спектр 3	78.63	21.37	-

У спектрі вихідної бавовни в області 3600 cm^{-1} проявляються смуги валентних коливань зв'язку -ОН різних груп (первинних, вторинних, третинних). Ця широка смуга має два максимуми 3332 cm^{-1} – первинна -ОН та 3279 cm^{-1} – вторинна -ОН. Валентні коливання С-О різних груп (С-ОН – первинна, ОН-вторинна, С-О-С – циклічна, С-О-С – міжциклічна (глікозидний зв'язок), проявляються в області 900–1200 cm^{-1} , складною смугою з декількома максимумами, які відповідають цим зв'язкам, відповідно: 1000 cm^{-1} , 1028 cm^{-1} , 1054 cm^{-1} , 1106 cm^{-1} , 1159 cm^{-1} . Також у спектрі є смуги валентних та деформаційних коливань С-Н – зв'язок різних груп. Смуга з максимумом 2895 cm^{-1} – відповідає валентним коливанням -СН- групи, а в області 1300–1500 cm^{-1} деформаційним коливанням –СН, як циклічного, так і скелетного типу.

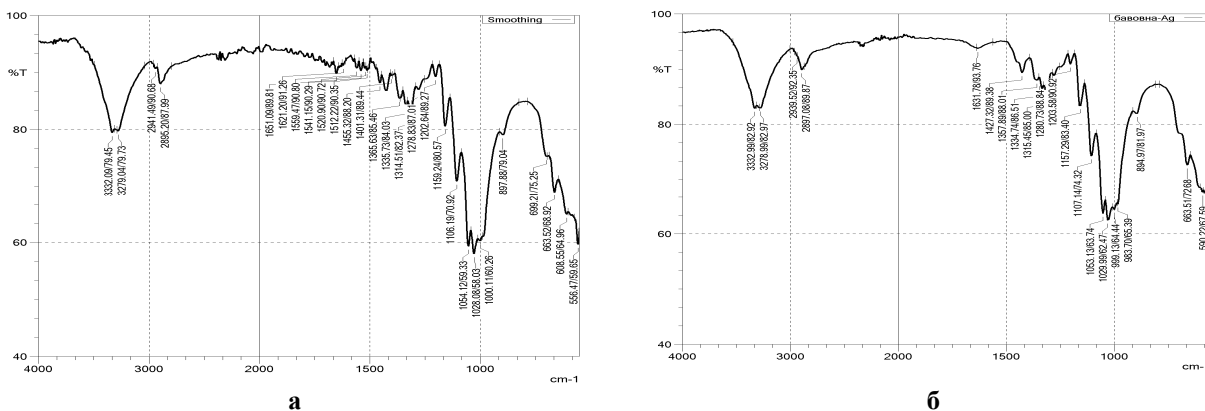


Рис. 2. ІЧ спектри вихідного (а) і модифікованого наносріблом (б) бавовняного нетканого полотна

Таким чином, аналіз засвідчив, що зразки містять первинні та вторинні ОН групи, які мають властивості утворювати водневий зв'язок різної сили. Первинні групи утворюють такий зв'язок швидше, але він слабкіший за силою взаємодії, а вторинні групи – повільніше, але зв'язок сильніший. Саме це забезпечує здатність частинок срібла при обробці нетканого бавовняного полотна розчином AgNO_3 завдяки водневим зв'язкам добре сорбуватися та утримуватися на поверхні і всередині молекул. Очевидно, що фізична чи

хімічна взаємодія між модифікатором (сріблом) і волокнами не фіксується; ані хімічна, ані фізична природа полісахариду не змінюється.

Висновки

Отримано срібловмісний бавовняний волокнистий нетканий матеріал для використання у якості бактерицидної текстильної основи для ранових покриттів. Експерименти засвідчили, що вихідний золь наночастинок срібла, яким проводилась екобезпечна обробка матеріалу, пригнічує ріст досліджених штамів мікроорганізмів. З використанням методів скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійного спектроскопічного хімічного аналізу та інфрачервоної спектроскопії проведено дослідження структури і властивостей отриманих матеріалів.

Література

1. Шаблин Д.В. Современные раневые покрытия в местном лечении ран различного генеза : обзор лит. / Д.В. Шаблин, С.Г. Павленко, А.А. Евглевский, П.П. Бондаренко, А.А. Хуранов // *Фундам. исслед.* – 2013. – № 12 (2). – С. 361 – 365.
2. Привольнев В.В. Основные принципы местного лечения ран и раневой инфекции / В.В. Привольнев, Е. В. Каракулина // *Клин. микробиология и антимикроб. химиотерапия.* – 2011. – Т. 13, № 3. – С. 214–22.
3. Абаев Ю.К. Многокомпонентные перевязочные средства в лечении гнойных ран / Ю.К. Абаев, В.Е. Капуцкий, А.А. Адарченко // *Хирургия.* – 1999. – № 10. – С. 69–71.
4. Rajendran S. *Advanced Textiles for Wound Care (1st Edition)*. 2009. 384 p.
5. Кричевский Г.Е. Нано-био-химические технологии в производстве нового поколения волокон, текстиля и одежды : монография / Кричевский Г.Е. – М., 2011. – 528 с.
6. Супотницький М. В. Механізми розвитку резистентності к антибіотикам у бактерій / М. В. Супотницький // *Биопрепараты.* – 2011. – № 2. – С. 4–11.
7. Landage S. M. and Wasif A. I. Nanosilver – An effective antimicrobial agent for finishing of textiles, *International Journal of Engineering Sciences & Emerging Technologies*. 2012, Vol. 4(1). P. 66–78.
8. Супрун Н.П. Формування нанорозмірних часток срібла в нетканих полотнах для ранових покриттів на базі шовкових волокон / Н.П. Супрун, С.Я. Бричка. – К. : Вісник КНУТД. – 2016. – № 2. – С. 134–140.
9. Elfarash A., Dingemans J., Ye L., Hassan A.A., Craggs M., Reimmann C., Thomas M.S., Cornelis P. Pore-forming pyocin S5 utilizes the FptA ferripyochelin receptor to kill *Pseudomonas aeruginosa*. *Microbiology*. 2014. № 2. P. 261 – 269.
10. Elfarash A., Wei Q., Cornelis P. The soluble pyocins S2 and S4 from *Pseudomonas aeruginosa* bind to the same FpvAI receptor. *Microbiology*. 2012. 1. P. 268–275.

Рецензія/Peer review : 15.7.2016 р.

Надрукована/Printed : 25.8.2016 р.
Рецензент: д.т.н., проф., Галавська Л.Є.