

УДК 687.053

СУПРУН Н.П., БРИЧКА С.Я.

Київський національний університет технологій та дизайну

ФОРМУВАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ ЧАСТИНОК СРІБЛА В НЕТКАНИХ ПОЛОТНАХ ДЛЯ РАНОВИХ ПОКРИТТІВ НА БАЗІ ШОВКОВИХ ВОЛОКОН

Мета. Визначити умови та особливості формування наночастинок срібла в нетканих полотнах для ранових покриттів на базі шовкових волокон при їх екобезпечній обробці водними розчинами нітрату срібла.

Методика. Застосовані сучасні методи фізико-хімічного аналізу для дослідження структури наномодифікованих шовкових волокон.

Результати. З використанням методів енергодисперсійного спектроскопічного хімічного аналізу, ДСК-ТГ спектроскопії, ультрафіолетової спектрофотометрії та інфрачервоної спектроскопії проведено дослідження структури і поверхневих змін в волокнах шовку, оброблених нанопрепаратами срібла.

Наукова новизна. За екобезпечною методикою проведено обробку наносріблом шовкових волокон і визначено структуру отриманих матеріалів

Практична значимість. Отримано срібловмісний шовковий волокнистий нетканий матеріал для використання в якості бактерицидної текстильної основи для ранових покриттів.

Ключові слова: ранове покриття, шовкові волокна, наночастишки срібла

Неткані волокнисті матеріали на базі натуральної сировини зараз в світі широко використовуються у виробництві основ для медичних пов'язок і пластирів [1]. Питання надання їм антибактеріальних властивостей екобезпечним способом є актуальною задачею. Срібло здавна використовувалося для біомедичних застосувань та інших процесів екологічної дезінфекції. Активне використання наноконкомпозитів 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 [2].

Завдяки перевагам нанотехнологій наступив новий етап широкого використання срібла як бактерицидного агента нового покоління для медичних і санітарно-гігієнічних цілей [3,4]. Наночастки срібла характеризуються великою питомою площею поверхні, що збільшує область контакту з бактеріями і дозволяє в сотні разів знизити дозу срібла із збереженням його бактерицидних властивостей. Показано [5], що найбільш ефективними для знищення хвороботворних мікроорганізмів є частки срібла розміром 9 - 15 нм. Незважаючи на застереження, які висловлюються рядом вчених щодо можливих непередбачуваних негативних наслідків для людини підвищеної проникності наночастинок металів і їх здатності накопичуватися в організмі [6,7], розробки в галузі надання матеріалам бактерицидних властивостей з використанням наносрібла, особливо в галузі медичного текстилю [8,9], ведуться в усьому світі дуже інтенсивно.

Постановка завдання. Неткані полотна вважаються перспективними матеріалами в якості носіїв антимікробних та лікарських речовин в ранових покриттях нового покоління.

Вони легкі і зручні в експлуатації, приємні і м'які на дотик, характеризуються невисокою вартістю, мають хорошу поглинаючу здатність, що дозволяє полегшити процес їх обробки лікарськими препаратами, забезпечити легкість проходження і утримування пото - і ранових відділень. На наш погляд, особливими властивостями завдяки своїй хімічній природі в цьому плані відрізняються волокна натурального шовку, які були використані в даному дослідженні для отримання нетканого матеріалу з подальшим просоченням розчином наносрібла.

Для отримання в розчинах дисперсних наночастинок заданої розмірності з необхідною стійкістю до впливу зовнішніх факторів запропоновано багато фізичних, хімічних, біохімічних і змішаних методів [10]. Одним із доступних є метод відновлення іонів срібла із розчинів його солей з використанням відновників для інтенсифікації процесу. Для отримання срібловмісного нетканого матеріалу на базі шовкових волокон нами було використано екобезпечний процес відновлення срібла з водного розчину нітрату срібла у присутності поверхнево-активної речовини з використанням глюкози в якості відновника [11]. Полімерною основою природного шовкового волокна є поліпептид фіброїн, який на ~30% складається з гідрофобних амінокислотних залишків, що перешкоджає утворенню на його поверхні великих агломератів срібла. При контакті з водним розчином нітрату срібла на електронодонорних центрах фіброїну - атомах з неподіленими електронними парами азоту груп NH, кисню груп C=O - катіони срібла Ag⁺ міцно утримуються за рахунок електростатичних сил. Частина іонів срібла дифундує всередину впорядкованої структури фіброїну і закріплюється в ній у вигляді наночастинок після відновлення. Відомо, що на процес утворення наночастинок в таких умовах впливає багато факторів: природа відновника, початкова концентрація компонентів у розчині, рН середовища, час реакції. Тому всі умови проведення процесу підбиралися експериментально. Застосовувані для обробки компоненти в зазначених концентраціях токсикологічно і екологічно нешкідливі.

Результати досліджень

Для дослідження структури і поверхневих змін в срібловмісному шовку використовували скануючий електронний мікроскоп MIRA3 LMU, Tescan з роздільною здатністю ± 1 нм з системою енергодисперсійного спектроскопічного хімічного аналізу Oxford X-MAX 80 mm²; невизначеність приладу ± 1 %. Зображення поверхні волокон досліджуваних зразків шовкового нетканого матеріалу до та після модифікування колоїдним сріблом, отримані методом скануючої електронної мікроскопії, наведено на Рис. 1. Вихідні волокна шовку з розподілом за діаметром 10-50 мкм мають вигляд пласких утворень, частіше скручених у трубчасту форму (Рис.1, а). Їх довжина явно перевищує міліметрові показники. Після нанесення часток синтезованого колоїдного розчину на СЕМ зображеннях появилися світлі області, які відносяться до модифікатора. Контрастність зумовлена більш важкими атомами срібла. Поряд з агломератами спостерігаються частинки 5-15 нм, які ми віднесли до наночастинок срібла. Детальний аналіз отриманих фотографій дозволяє стверджувати, що розподіл наночастинок срібла по поверхні волокон є рівномірним (рис. 1, б), що дозволить при контакті з ранами уникнути розвитку небажаних бактерій в окремих місцях на модифікованих нетканих матеріалах. Відзначалося [12], що однією з найважливіших вимог успішної дії наночастинок срібла, введених в текстильну матрицю, є якомога однорідний

розподіл без значної агломерації частинок. В одержаному зразку срібловмісного шовку кількість і розмір агломератів 150-300 нм мають низькі показники.

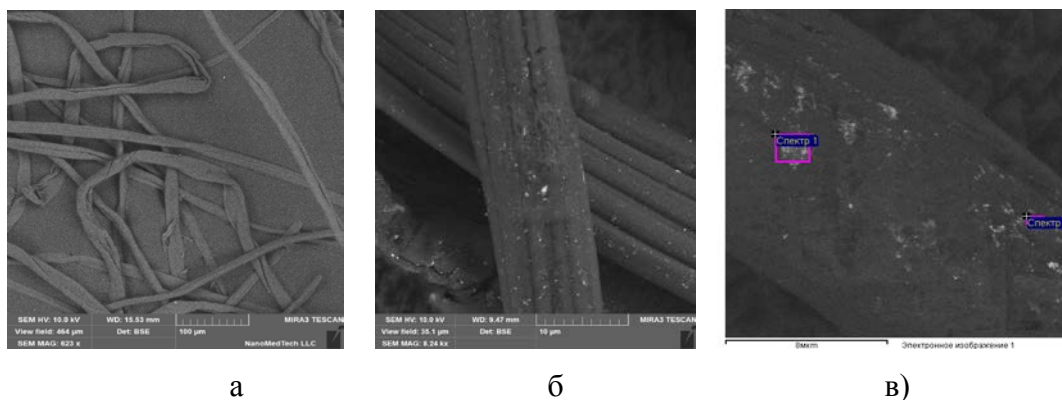


Рис. 1. Фотографії сканованих електронних зображень вихідного (а) і модифікованого сріблом (б) шовку; ділянок, вибраних для хімічного аналізу (в)

Свідченням модифікування наночастками срібла є хімічний елементний аналіз у вибраній області (рис. 1, в). В спектрах зафіксовано елементи – вуглець, кисень та срібло (тільки в модифікованому шовку). Слід відзначити, що вміст елементів менше 1 % не фіксується в енергодисперсійному аналізі. Співвідношення С/О для всіх зразків одного порядку, що свідчить про стан срібла, а саме металічний. Срібло перебуває в дисперсному не іонному стані, тому його вміст на різних ділянках істотно в рази відрізняється (табл. 1).

Для розробки ефективної технології створення ранових покриттів важливим є визначення змін їх термічної поведінки шовку після модифікування. ДСК-ТГ спектри матеріалів вимірювали на термоаналізаторі SDT Q600, Intertech в області 25-800 °С в потоці

Таблиця 1.

Результати хімічного енергодисперсійного аналізу вихідного і модифікованого Ag шовку в обраних областях

елементи / області аналізу	С	О	Ag
	вміст, %		
Вихідний	75.78	24.22	-
Вихідний	72.85	27.15	-
спектр 1	73.93	21.10	4.97
спектр 2	71.26	14.95	13.79

повітря із швидкістю нагріву 10 К/хв.; невизначеність приладу $\pm 2\%$ (ДСК), ± 0.001 мг(ТГ). Досліджувані вихідні та модифіковані наносріблом зразки мають подібний двостадійний механізм горіння з втратою мас і екзотермічною ентальпією 1331-1338 і 1226-1765 Дж/гр. Розбіжність в тепловому ефекті високотемпературного максимуму більше 20 %, ймовірно, відноситься до участі модифікаторів – срібла, ПАВ та інших домішок в процесі горіння. Це підтверджує і значно більша втрата маси біля 5.5 % при більш інтенсивній тепловій

деструкції матеріалу. Максимуми екзотермічних ефектів складають 339.7, 342.43 та 449.54, 429.28 °С відповідно для шовку та шовк/Ag. Істотних змін в термічній стійкості не відбулося (рис. 3 для ДСК кривих). Зразки втрачають масу до 200 °С з ендотермічним ефектом однаково 4.302-4.808 %, що як правило пов'язують з десорбцією адсорбованої води. В модифікованому зразку між 200-250 °С спостерігається несподіваний яскраво виражений етап втрати маси без вираженого теплового ефекту (рис. 2 для ТГ кривих).

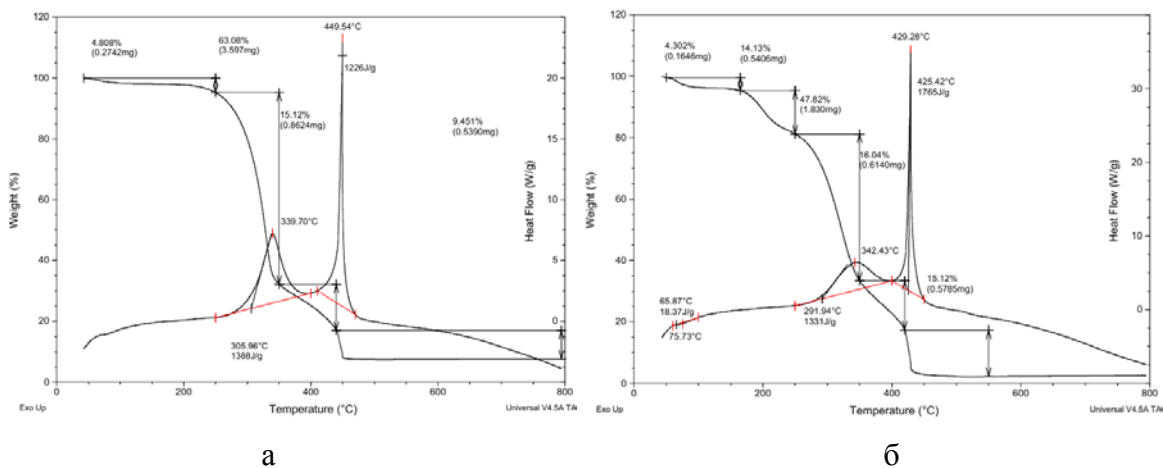


Рис. 2. ДСК-ТГ спектри вихідного (а) і модифікованого Ag (б) шовку

УФ-Вид спектри матеріалів записували на UV-VIS-NIR-spectrophotometer UV-3600, Shimadzu в режимі пропускання в діапазоні 220-800 нм з невизначеністю приладу ±1 нм. В видимій області 800-400 нм поглинання зразків спостерігаються ряд мало інтенсивних максимумів, які зумовлюють забарвлення шовку. Після нанесення срібла інтенсивність поглинання ближче до УФ області зростає (рис. 3, а, б). Хромофори шовку мають максимуми поглинання при 379.5, 300.5 і 225 нм з плечем біля 260 нм в УФ діапазоні. Нами одержано спектр модифікатора шовку шляхом віднімання спектрів для розуміння вкладу срібла в оптичне поглинання матеріалу. В профілі спектру (рис. 3, в) зафіксовано максимум в видимій області 690 та 428.5 нм, а також додаткове поглинання в УФ діапазоні біля 380 і в високоенергетичній області 300-220 нм. Поверхневий плазмонний резонанс для срібла біля 428 нм характерний для срібла і істотно інтенсивніший порівняно з металами мідь і золото [23].

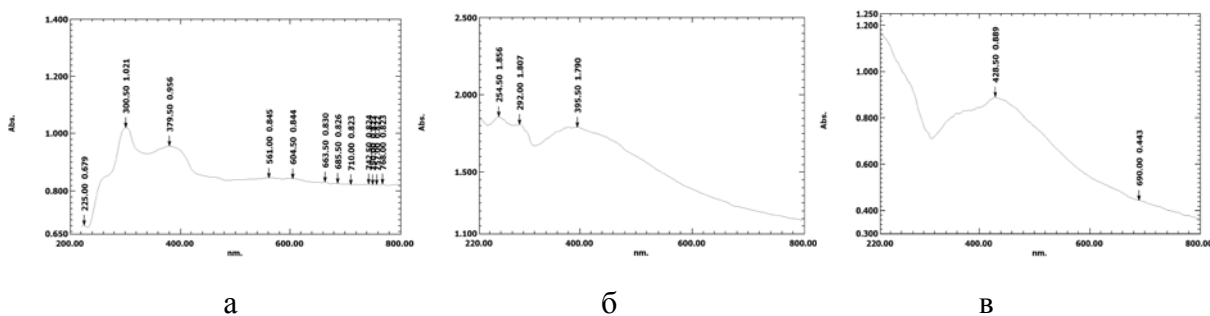


Рис. 3. УФ-Вид спектри вихідного (а), модифікованого сріблом шовку (б); в- спектр модифікатора шовку

Інформацію про якісний склад зразків та взаємодію між компонентами матеріалу надає аналіз розташування і інтенсивність максимумів в інфрачервоних спектрах [13], 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 $\pm 2\text{cm}^{-1}$. Порівнюючи отримані ІЧ-спектри зразків (Рис. 4) бачимо, що валентні коливання (ОН- і NH-груп істотно не помінялися при 3335 і 3302 cm^{-1} . Очевидно, що фізичної чи хімічної взаємодії між модифікатором і волокнами не фіксується. Механічна взаємодія між наночастками срібла та шовком спектроскопічно не проявилася із-за невеликої кількості контактів між гідроксильними групами та сріблом з ПАВ. Ряд смуг валентних коливань -СН груп при 2895 cm^{-1} свідчать про енергетично нерівноцінний стан груп, які відносяться до лінійних та ароматичних структурних фрагментів. Перерозподілу максимумів та інтенсивностей не відбулося, що логічно з причини міцності ковалентної слабо полярних зв'язків С-Н. Широка смуга з максимумом 1648 cm^{-1} відноситься до валентного коливання.

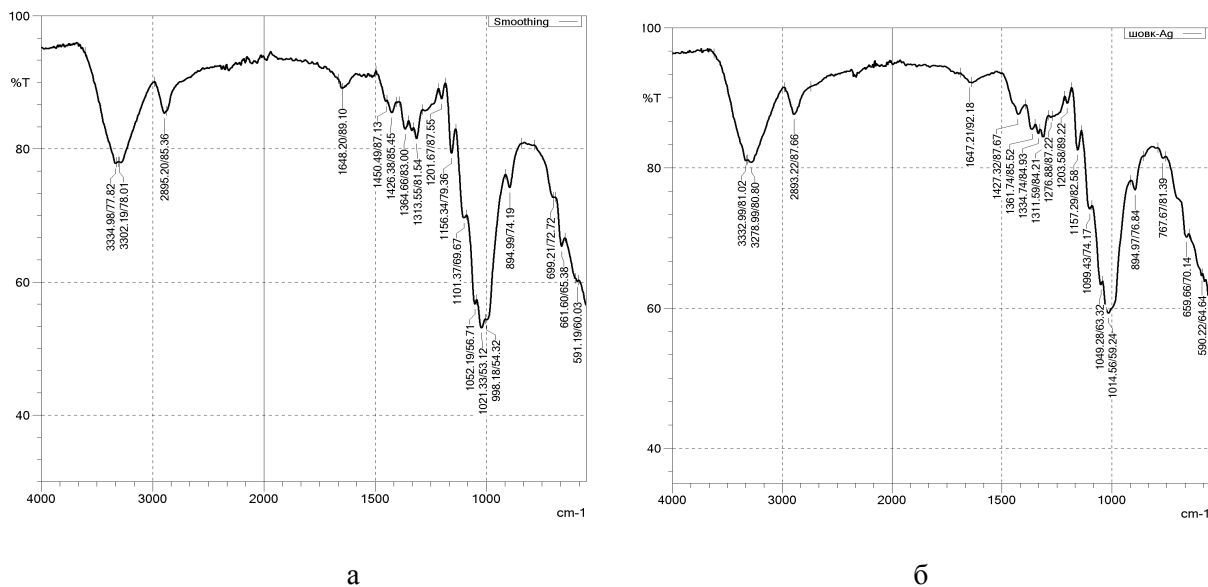


Рис. 4. ІЧ спектри вихідного (а) і модифікованого наносріблом (б) шовку

C=O, свій вклад в цій області можуть давати деформаційні коливання -NH₂ і -NH груп. Ряд смуг в діапазоні каркасних коливань 1450-591 cm^{-1} відносяться до одинарних та колективних валентних коливань С-С, С-О та деформаційних коливань -СН. Неістотні слабо інтенсивні розбіжності двох зразків можуть бути пояснені впливом органічних модифікаторів або неоднорідністю шовку.

Висновки. З метою надання антибактеріальних властивостей визначено умови та особливості формування наночастинок срібла в нетканих полотнах для ранових покриттів на базі шовкових волокон при екобезпечній обробці водними розчинами нітрату срібла. З використанням методів енергодисперсійного спектроскопічного хімічного аналізу, ДСК-ТГ спектроскопії, ультрафіолетової спектрофотометрії та інфрачервоної спектроскопії проведено дослідження структури і поверхневих змін в отриманих наномодифікованих полотнах.

Список використаних джерел

1. Advanced textiles for wound care. Edited by S. Rajendran. - 2009 Woodhead Publishing Limited. -321 S.
2. Супотницький М.В. Механізми розвитку резистентності к антибіотикам у бактерій/Биопрепараты. – 2011. - № 2. – С. 44.
3. . Brown, M. R. W.; Anderson, R. A., The bactericidal effect of silver ions on *Pseudomonas aeruginosa*. /Journal of Pharmacy and Pharmacology.- 1968.- 20 (S1). –S. 1-3.
4. Chen, X.; Schluesener, H. J. Nanosilver: a nanoparticle in medical application./ Toxicol Lett 2008, 176 (1), 1-12.
5. Букина Ю.А. Антибактериальные свойства и механизм бактерицидного действия наночастиц и ионов серебра / Ю.А. Букина, Е.А. Сергеева // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. - №14. – С. 170-172.
6. Абаева Л.Ф., Шумский В.И., Петрицкая Е.Н., Рогаткин Д.А., Любченко П.Н. Наночастицы и нанотехнологии в медицине сегодня и завтра / Альманах клинической медицины -2010. - № 22. - С.10 -16.
7. Кричевский Г.Е. Нано-, био-, химические технологии в производстве нового поколения волокон, текстиля и одежды: монография – М.: Изд-во "Известия".- 2011. – 528с.
8. Rujitanaroj Pim-on. Wound-dressing materials with antibacterial activity from electrospun gelatin fiber mats containing silver nanoparticles / Rujitanaroj Pim-on, Pimpha Nuttaporn, Supaphol Pitt // Polymer. – 2008. – 49. – 21. – P.4723-4732.
9. Chen, X. Nanosilver: a nanoparticle in medical application./ X. Chen, H.J. Schluesener // Toxicology letters. – 2008. - Vol. 176, № 1. – P. 1-12.
10. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии. – 2008. v. 77, N 3. P. 242-269.
11. Вишнякова Е.А., Сайкова С.В., Жарков С.М., Лихацкий М.Н., Михлин Ю.Л. Определение условий образования наночастиц серебра при восстановлении глюкозой в водных растворах./ Journal of Siberian Federal University. Chemistry 1 – 2009. №2. –с. 48-55.
12. S. Brzezinski, M. Jasiorsky. Bacteriostatic textile-polymer coat materials modified with nanoparticles/ Polimery. -2007.-P 362-366.
13. Тихомиров С.В. Практическое использование ИК-Фурье спектроскопии для анализа полимеров / С.В. Тихомиров, Т.Б. Кимстач // Пластические массы. – 2007. - № 7. – С. 30-34.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА В НЕТКАНЫХ ПОЛОТНАХ ДЛЯ РАНЕВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ШЕЛКОВЫХ ВОЛОКОН

СУПРУН Н.П., БРИЧКА С.Я.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Определить условия и особенности формирования наночастиц серебра в нетканых полотнах для раневых покрытий на основе шелковых волокон при их экобезопасной обработке водными растворами нитрата серебра.

Методика. Применены современные методы физико-химического анализа для исследования структуры наномодифицированных шелковых волокон.

Результаты. С использованием методов энергодисперсионного спектроскопического химического анализа, ДСК-ТГ спектроскопии, ультрафиолетовой спектрофотометрии и инфракрасной спектроскопии проведено исследование структуры и поверхностных изменений в волокнах шелка, обработанные нанопрепаратами серебра.

Научная новизна По экобезопасной методике проведена обработка шелковых волокон наносеребром и определена структура полученных материалов

Наукова новизна. За екобезпечною методикою проведено обробку наносріблом шовкових волокон і визначено структуру отриманих матеріалів

Практическая значимость. Получен шелковый волокнистый нетканый материал, содержащий серебро, для использования в качестве бактерицидной текстильной основы для раневых покрытий.

Ключевые слова: *раневое покрытие, шелковые волокна, наночастицы серебра.*

THE FORMATION OF SILVER NANOPARTICLES IN THE NON-WOVEN FABRICS FOR WOUND DRESSINGS BASED ON SILK FIBERS

SUPRUN N.P., BRICHKA S.YA.

Kyiv national University of technologies and design

Purpose. To determine the conditions and peculiarities of formation of silver nanoparticles in nonwovens for wound dressings based on silk fibers at their ecosafe treatment by aqueous solutions of silver nitrate.

Methods. Was applied modern methods of physical-chemical analysis to study the structure of nanomodified silk fibers.

Results. With the use of methods of energy dispersive spectroscopic chemical analysis, DSC-TG spectroscopy, ultraviolet spectrophotometry and infrared spectroscopy we have investigated the structure and surface changes in silk fibers treated with nanosilver.

Scientific novelty. With the use of environmentally safe method was made the treatment of silk fibers by nanosilver and the structure of the obtained materials was determined

Practical significance. Was received containing silver silk fibrous non-woven material for use as bactericidal textiles basis for wound dressings.

Keywords: *wound dressings, silk fibers, silver nanoparticles.*