

БИОЗАЩИТНАЯ ОТДЕЛКА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ТКАНЕЙ ПРЕПАРАТАМИ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

BIOPROTECTIVE FINISHING OF CELLULOSE FABRICS BY THE PREPARATIONS WITH SILVER NANOPARTICLES

Н.С. Дымникова
N.S. Dymnikova

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, (г. Иваново)
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian academy of Sciences, (Ivanovo)
E-mail: nsd@isc-ras.ru

Методами спектроскопии и визуальных наблюдений проведена сравнительная оценка результатов восстановления серебра в присутствии различных реагентов (химических восстановителей, катионоактивных полиэлектролитов, экстрактов из лубяных волокон). Из синтезированных золь выявлены наиболее эффективные для защиты целлюлозных материалов от биоразрушения при воздействии почвенной микрофлоры.

Ключевые слова: синтез; наночастицы серебра; полиэлектролиты; целлюлозные волокна; антимикробная и антигрибковая активность.

By the methods of spectroscopy and visual observations the comparative assessment of results of silver reduction in the presence of various reagents (chemical reducers, cation-active polyelectrolytes, bast-fiber extracts) was carried out. Among the synthesized sols the most effective ones for protection of cellulose materials against biodestruction in case of influence of soil microflora were revealed.

Key words: synthesis; silver nanoparticles; polyelectrolytes; cellulose fibers; antimicrobial and antimycotic activity.

В условиях активизации борьбы с возрастающим количеством микробных инфекций, резистентных к антибиотикам и антисептикам, особую актуальность приобретают исследования, направленные на создание биологически активных наночастиц металлов (НЧ). Преимущества воздействия НЧ по сравнению с массивными и ионными формами, более низкая токсичность НЧ в сравнении с токсичностью их солей, возможность проявления синергизма свойств материалов центрального ядра и стабилизирующих компонентов открывают перспективу создания новых эффективных антимикробных реагентов для использования в медицине, технике и технологиях [1-3]. В свете указанной проблемы наиболее важной задачей является совершенствование приемов формирования ультрадисперсных частиц металлов и стабильных золь для модификации полимерных матриц.

В данной работе проведена оценка влияния синтезированных в различных условиях серебросодержащих препаратов на их эффективность в обеспечении биоактивности и биозащиты целлюлозосодержащих текстильных материалов.

Наиболее экономичным и современным приемом формирования биологически активных металлических частиц, не требующим сложного аппаратного оформления, является химическое восстановление металла до нульвалентного состояния из растворов их солей восстановителями с высокой реакционной способностью в присутствии стабилизаторов.

Для обоснованного выбора восстановителя при синтезе наночастиц серебра были получены оптические спектры поглощения растворов с НЧ_{Ag} , синтезированными в присутствии желатина в качестве стабилизатора и восстановителей различной природы (рис. 1). Наночастицы серебра синтезировали в открытой ячейке при температуре $20 - 80 \pm 0,5$ °С при рН 7-12.. В водный раствор, содержащий нитрат серебра и стабилизатор вводили при

постоянном перемешивании раствор восстановителя. Синтезированные золи хранили в закрытых колбах.

В табл. 1 приведены условия синтеза и количественные показатели спектральных данных. Они указывают на зависимость количества и размеров образующихся наночастиц серебра от природы восстановителя. Так, при использовании тиосульфата натрия максимальное значение оптической плотности наблюдается при 420 нм, гидросульфита натрия – 411 нм, а борогидрида натрия – 400 нм. Следовательно, в случае синтеза ультрадисперсных частиц серебра, использование борогидрида натрия позволяет получать большее количество НЧ_{Ag} , с меньшими размерами. Применение сильного восстановителя позволяет увеличить начальную скорость реакции и обеспечить появление большого числа зародышей в гомогенной системе, но, в то же время, создает проблемы обеспечения стабильности растущих частиц.

Таблица 1

Условия синтеза наночастиц серебра и данные спектрофотометрических исследований

№	Восстановитель	Концентрация, М	Температура синтеза, °С	pH	λ_{max} , нм	Опт. плотность	Размеры НЧ_{Ag} , нм
1	Боргидрид натрия	0,02	20	7	400	0,99	40
2	Гидросульфит натрия	0,06	40	12	411	0,74	80
3	Тиосульфат натрия	0,08	80	12	420	0,67	150

Эффективным приемом усиления бактерицидного действия формируемых ультрадисперсных частиц серебра является включение в их стабилизирующую оболочку полимеров, обладающих антимикробной активностью и способных повышать субстантивность НЧ_{Ag} по отношению к целлюлозе. В качестве таких полимеров нами был выбран высокомолекулярный катионный полиэлектролит (КПЭ). В присутствии отрицательно заряженного полимера (при соприкосновении с водной фазой целлюлозный материал приобретает отрицательный заряд [4,5]) за счет электростатического взаимодействия будет происходить образование локальных высоких концентраций комплекса НЧ_{Ag} - КПЭ и их сорбция на поверхности материала.

Для обоснованного выбора концентрации КПЭ в препарате был исследован процесс формирования ультрадисперсных металлических частиц серебра ($1,9 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹) и процесс сорбции синтезированного препарата целлюлозным материалом. Динамику синтеза НЧ_{Ag} , их размеры и агрегативную устойчивость оценивали на основании анализа спектров поглощения их коллоидов (см. рис. 1).

Формирование узкой интенсивной симметричной полосы (кривая 1 на рис. 1 (а) с λ_{max} 410 нм) свидетельствует об образовании в золях однородных НЧ_{Ag} с узким распределением по размерам. Практически полное совпадение кривых 2-6 с кривой 1 на рис. 1 (а) указывает, что присутствие КПЭ в гомогенной системе не приводит к уменьшению образования НЧ_{Ag} в водной дисперсии.

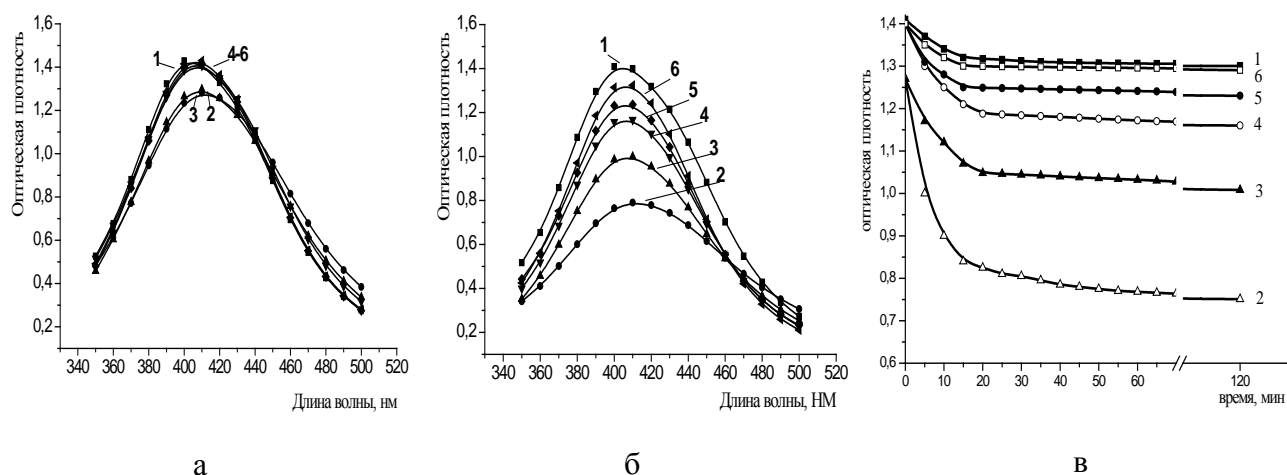


Рис. 1. Спектры поглощения золей Ag^0 ($1,9 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹) до обработки ткани (а), после обработки ткани (б) и кинетика изменения оптической плотности золей после обработки целлюлозного материала (в) при концентрации КПЭ, г/л: 1- 0; 2- 0,2; 3- 0,3; 4- 0,5; 5- 0,8; 6- 1,0

В таблице 2 приведены данные, количественно характеризующие влияние КПЭ на сорбцию НЧ_{Ag} (концентрация серебра в препарате $1,9 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹) целлюлозным материалом: изменение оптической плотности при λ_{max} 410 нм в гетерогенной системе целлюлоза – серебросодержащие золи (ΔD_{410}) по сравнению со спектрами до обработки материала; рассчитанный на основании спектрофотометрических данных коэффициент равновесного распределения серебросодержащего золя между раствором и целлюлозным материалом (K, %); интенсивность окраски модифицированного серебросодержащим золем текстильного материала, полученная с помощью компьютерной программы «Colorist», и содержание наночастиц серебра в волокнистом субстрате, вычисленное по предварительно построенному калибровочному графику, отражающему зависимость интенсивности окраски материала (1/L, %) от содержания в нём НЧ_{Ag} (мг/г волокна).

Результаты, представленные в таблице 2, показывают, что при введении 0,2 г/л КПЭ интенсивность окраски ткани возрастает в 1,5-1,7 раза и, соответственно, выбираемость золей серебра целлюлозным материалом увеличивается в 6-11 раз.

Таблица 2

Влияние КПЭ на сорбцию серебряных золей целлюлозным материалом

Наименование показателя	Концентрация КПЭ (г/л):					
	0	0,2	0,3	0,5	0,8	1,0
ΔD_{410}	0,02	0,5	0,3	0,2	0,18	0,11
K, %	2	60	35	20	18	10
Интенсивность окраски $1/L \cdot 10^{-3}$	11,8	20,0	14,8	13,7	12,9	12,4
Содержание Ag^0 , мг/г волокна	0,10	1,16	0,50	0,35	0,25	0,20

Очень перспективным и приемлемым для практического применения является способ химического восстановления солей серебра в присутствии природных высокомолекулярных соединений (так называемый «зеленый синтез»). Интересной нам представилась возможность использования при формировании НЧ серебра экстрактов лубяных волокон. Было установлено, что экстрагируемые из лубяных культур соединения способны обеспечивать агрегативную устойчивость коллоидных растворов серебра, а при создании

необходимых условий - участвовать и в окислительно-восстановительных процессах.

На рис. 2 показаны кинетические кривые восстановления ионов серебра в растворе экстракта (без введения восстановителя) при температуре 90°C. Анализ проб, отобранных в процессе эксперимента, показывает, что при данных условиях синтеза уже через 2 мин наблюдается четко выраженная полоса поглощения наночастиц серебра при 420 нм (рис. 2, кривая 2), отвечающая плазмонному пику НЧ серебра, что указывает на появление в растворе металлических наночастиц [6,7].

Увеличение интенсивности поглощения в максимуме полосы с течением времени связано с продолжением процесса восстановления серебра и увеличением числа частиц (рис. 2, кривые 3- 5). После экспозиции в течение 5-7 мин спектр поглощения золя практически не изменяется, что свидетельствует о завершении формирования наночастиц при данных условиях синтеза и об отсутствии активной агрегации частиц.

Образующиеся частицы способны существовать продолжительное время, о чем свидетельствуют незначительные изменения спектральной кривой, полученной спустя 30 дней после восстановления (рис. 2, кривая 6). Однако небольшое увеличение полуширины данной полосы до 55 нм связано с появлением в растворе крупных НЧ.

Подтверждением данного вывода является анализ спектров фотонной корреляционной спектроскопии, характеризующих размеры образующихся частиц в системе Ag – экстракт (рис. 2, б и 2,в).

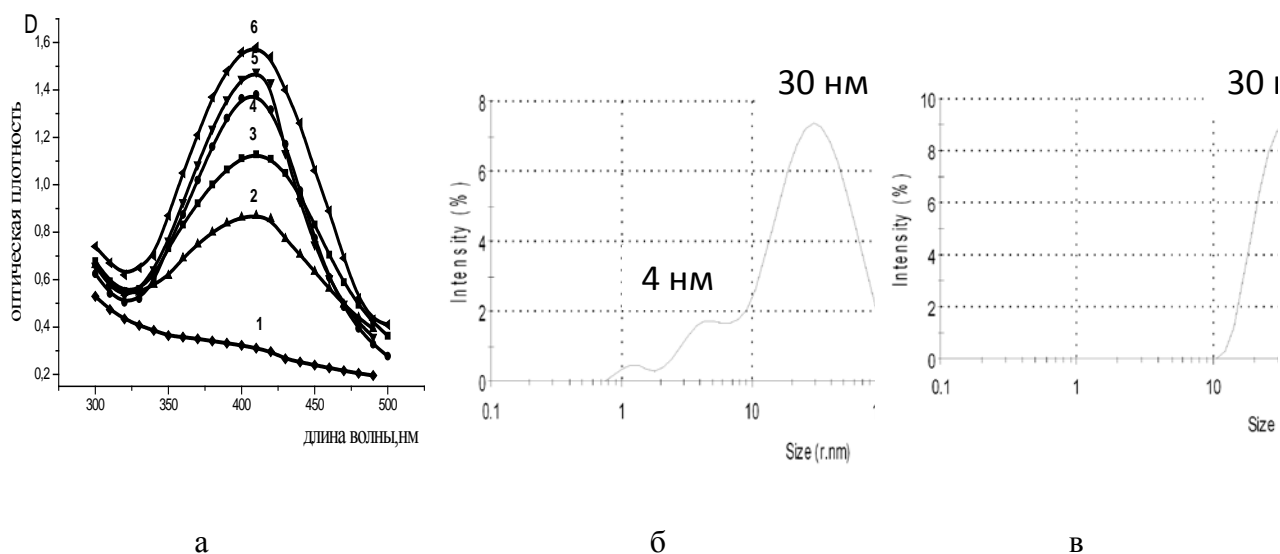


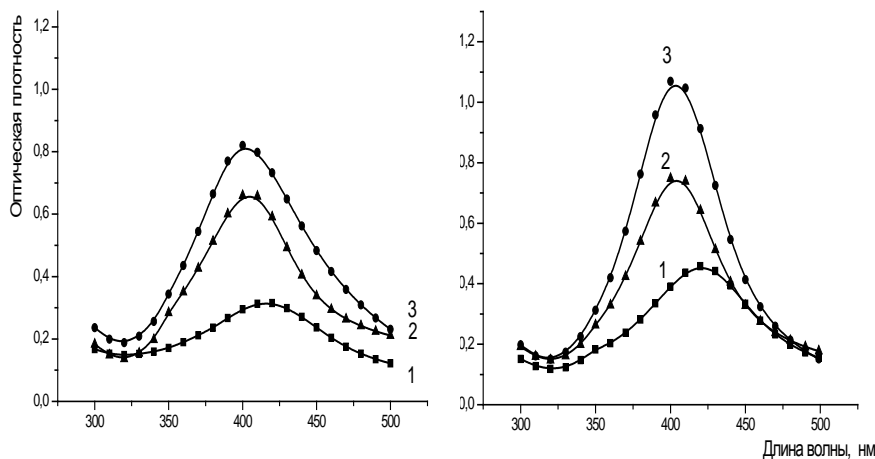
Рис. 2 Кинетические кривые процесса формирования ультрадисперсных частиц серебра в присутствии природных полимеров, выделяемых из растительного сырья:

1 – 1 мин., 2 – 2 мин., 3 – 3 мин., 4 – 5 мин., 5 – 7 мин., 6 – 30 суток (при 20°C);

Спектры распределения НЧ_{Ag}. по размерам в системе Ag – экстракт сразу после синтеза (б) и через 30 дней (в)

Третьим направлением наших исследований явились процессы синтеза наночастиц серебра химическим восстановлением в водных растворах их малорастворимых солей, когда параллельно могут протекать процессы твердофазного восстановления ионов металлов в решетке микрокристалла и процессы с участием ионов металла, перешедших из твердого вещества в раствор. При этом важно, что переводом металла в высокодисперсное состояние обеспечивают несвойственную его малорастворимым солям антимикробную активность.

В качестве прекурсоров использовали соли серебра, различающиеся растворимостью на 5-40 порядков (ПР от $1,6 \cdot 10^{-5}$ до $8,5 \cdot 10^{-45}$). Труднорастворимые соли получали путем медленного добавления к водному раствору нитрата серебра водных растворов солей с соответствующими анионами.



(а)

(б)

Рис. 3 Спектры поглощения золей серебра, полученных восстановлением тетрагидроборатом: 1 - гексацианоферрата (IY) серебра; 2 – хлорида серебра; 3 – сульфата серебра.

Время формирования золей, час: а– 24; б – 144.

Из представленных на рис. 3 спектров следует, что образование наночастиц существенно зависит от растворимости соли. Так, гексацианоферрат серебра, с наиболее низкой растворимостью в воде ($ПР = 8,5 \cdot 10^{-45}$), восстанавливается очень медленно. Даже по истечении суток спектральная кривая 1 (рис. 3а) имеет размытый максимум. Напротив, спектры хлорида серебра ($ПР = 1,78 \cdot 10^{-10}$) и сульфата серебра ($ПР = 1,6 \cdot 10^{-5}$) характеризуются более выраженным максимумом в области 400 нм (крив. 2 и 3, рис. 3).

При выдерживании золей в течение 6 суток (рис. 3 б) зоны экстремумов всех солей становятся более выраженными, что свидетельствует о длительности процесса самоорганизации в исследуемых системах.

Интересным представлялось оценить уровень биоактивности синтезированных препаратов. Фотографии на рис. 4, характеризующие количество микроорганизмов, сохраняющих свою жизнедеятельность вблизи антимикробных препаратов, являются наглядным подтверждением воздействия реагентов на микробиологические культуры. Ореолы вокруг образцов (зоны ингибирования) различаются по диаметру, что является доказательством различной эффективности препаратов.

Известный факт, что наночастицы серебра (образец №1) с различной эффективностью воздействуют на тест- культуры, проявляют более высокую активность по отношению к грамположительными культурам в сравнении с грамотрицательными доказываемся и представленными фото.

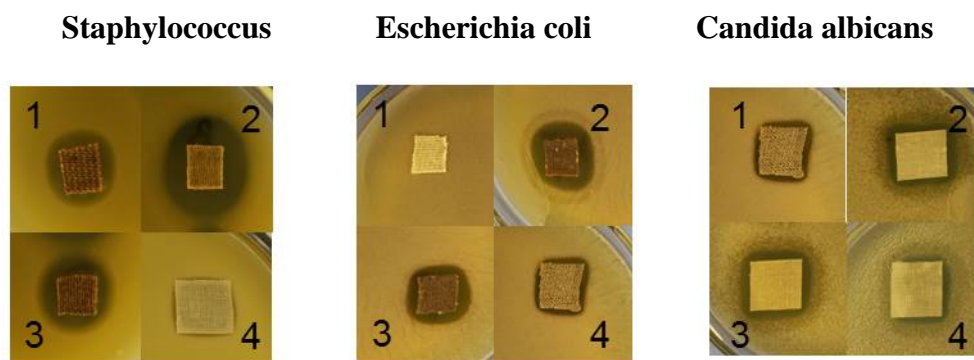


Рис.4. Влияние целлюлозных матриц, модифицированных золями серебра на зоны задержки роста тест-культур. Номера образцов см. в табл.3

Однозначно можно сделать вывод о высокой эффективности препарата №2. Включение в стабилизирующую оболочку наночастиц серебра полимеров, обладающих антимикробной активностью, приводит к синергетическому усилению биологической активности реагентов.

Вместе с тем следует обратить внимание на достаточно высокие антимикробные эффекты материалов, которые обеспечены при использовании препарата №3, синтезированного экономичным методом при использовании экологически безопасных природных соединений.

Результаты оценки биозащищенности изготовленных экспериментальных образцов отбеленной хлопчатобумажной ткани и суровой льно-хлопковой ткани брезент приведены в табл. 3.

Согласно представленным данным, ткани, необработанные препаратами, после 14-дневного выдерживания в агрессивной биосистеме (почвенной микрофлоре) разрушаются практически полностью. Коэффициенты устойчивости данных образцов к биодеструкции составляют 5-20 %. В аналогичных условиях экспериментальные образцы, модифицированные препаратами, синтезированными химическим способом в присутствии КПЭ или экстракте из лубяных волокон, проявляют высокую стойкость к биоразрушению и их коэффициенты устойчивости превышают норматив, установленный ГОСТ 9.060 (не менее 80 %).

Несколько хуже защищают ткани препараты, синтезированные по 1 и 4 способу. Очевидно, для достижения более высокого уровня защиты необходимо увеличение концентрации серебра.

Таблица 3

Показатели устойчивости к микробиологическому разрушению текстильных материалов

№ образца	Способ синтеза	Показатели устойчивости материалов, обработанных препаратами с НЧ _{Ag} при культивировании естественного комплекса микрофлоры		
		обрастание плесневыми грибами, балл	наличие специфического запаха	Коэффициент устойчивости к биодеструкции, %
Бязь отбеленная				
	исходная (необработанная)	0	+	20
1	Химическое восстановление	0	-	80

2	Химическое восстановление в присутствии КПЭ	0	-	96
3	Восстановление в экстракте	0	-	90
4	Восстановление из хлорида серебра	0	-	82
<i>Брезент суровый</i>				
исходный (необработанный)		4	+	5
1	Химическое восстановление	0	-	75
2	Химическое восстановление в присутствии КПЭ	0	-	95
3	Восстановление в экстракте	0	-	88
4	Восстановление из хлорида серебра	0	-	80

ЛИТЕРАТУРА

1. Сосенкова Л.С., Егорова Е.М. Наночастицы серебра малого размера для исследований биологических эффектов //Журнал физической химии, 2011. т.85. №2. с. 317-326.
2. Патент РФ № 2446810 (опубл. 10.04.2012). Антимикробные агенты. /Глущенко Н.Н., Богословская О.А., Рахметова А.А., Алексеева Т.П., Овсянникова М.Н., Ольховская И. П., Лейпунский И.О., Жигач А.Н., Дымникова Н.С., Галашина В.Н
3. Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты //Успехи химии. 2000. т. 69. В.1. С. 60-85.
4. Мельников Б.Н. Физико-химические основы процессов отделочного производства /Б.Н. Мельников, Т.Д. Захарова, М.Н. Кириллова.- М.: Легкая и пищевая промышленность. 1982. – 280 с.
5. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов: учеб. Пос. для вузов в 3-х томах. Т.2 Колорирование текстильных материалов Г.Е. Кричевский. - М.:Росс.заоч.ин-т текстильной и легкой промышленности. 2001.- 540 с.
6. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия. 2000 г. 671 с.
7. Рогач А.Л., Хвалюк В.Н., Гурин В.С. Образование высокодисперсного серебра при восстановлении ионов Ag^+ в водных растворах // Коллоидный журнал. 1994. Т.56. №12. С. 276- 278.