

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В БИОЦИДНОЙ ОТДЕЛКЕ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

APPLICATION OF SILVER NANOPARTICLES AT THE BIOCIDAL FINISHING OF TEXTILE MATERIALS

A. С. ТОРШИН, А. Е. ТРЕТЬЯКОВА, В. В. САФОНОВ
A. S. TORSHIN, A. E. TRETYAKOVA, V. V. SAFONOV

(Московский государственный университет дизайна и технологий)
(Moscow State University of Design and Technology)
E-mail: k_htvm@mail.msta.ac.ru

Разработана эффективная технология фунгицидной отделки целлюлозных текстильных материалов с применением наночастиц ноль-валентного серебра.

An effective technology of fungicidal finishing of cellulosic textile materials using zero-valent nanosilver has developed.

Ключевые слова: наночастицы, серебро, отделка, фунгицидность, бицидность.

Keywords: nanoparticles, silver, finishing, fungicidal, biocidal.

Серебросодержащие материалы вызывают особый интерес в связи с возможностью их использования в биотехнологии и медицине в качестве сорбентов и материалов, обладающих бактериостатическим и бактерицидным действием. Наночастицы серебра в водных растворах получают путем химического восстановления ионов серебра с помощью глюкозы, аскорбиновой кислоты, гидразина, боргидрида натрия и других восстановителей. Реакцию восстановления проводят в различных условиях. Изменения размера нанокластеров металлов добиваются варьированием природы восстановителя [1].

Известны способы получения наночастиц серебра и в неводных средах. Наночастицы серебра с фиксированным размером были синтезированы с помощью модифицированного высокомолекулярного процесса, который предполагает восстановление нитрата серебра с этиленгликолем в присутствии стабилизаторов, таких как поливинилпирролидон [2]. Несмотря на то, что принцип селективности для этих систем еще не полностью изучен, предпо-

лагают, что селективная адсорбция ПВП на различных кристаллографических плоскостях серебра определяет морфологию продукта. В последние несколько лет для получения коллоидных частиц металлов использовалось лазерное облучение. Для элементов, в первых работах Мафуна [3], было показано, что получение наночастиц с помощью лазера может быть выполнено в растворах. Эта возможность используется металлическими коллоидными частицами, без учета ионов в конце процесса образования наночастиц. Изучается возможность расширения этого процесса для большего числа различных растворителей, отличных от воды, что было представлено в работах Амондола, который предложил способ контролирования металлических кластерных соединений за счет переизлучения, мониторинга результатов с помощью исследования оптических свойств [4]. Известно несколько способов нанесения наночастиц серебра на различные синтетические ткани, например, при помощи ионного пучка или восстановления серебра из растворов [5].

В представленной работе проведена разработка оптимальной технологии восстановления серебра до ноль-валентного металлического состояния, проанализирована устойчивость биоцидных свойств обработанных тканей до и после оценки истирания к стиркам с помощью микробиологических способов.

В процессе испытаний использовались реактивы: нитрат серебра AgNO_3 , боргидрид натрия NaBH_4 , аскорбиновая кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, крахмал $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, дигидрокверцетин $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_7$, гидрозоль серебра Ag . Для исследования в качестве материала применялся хлопчатобумажный ситец арт. 19.

При проведении лабораторных испытаний руководствовались ГОСТ 9.802–84, который устанавливает метод исследовательских лабораторных испытаний на грибостойкость тканей и изделий (штучные изделия, пряжа, нитки, шпагат, шнуры, веревочные и другие крученые изделия, текстильно-галантерейные изделия тканые, плетеные, вязаные) бытового, технического и специального назначения из натуральных, искусственных, синтетических волокон и их смесей с обработкой и без обработки биоцидами [6].

Наночастицы серебра в водных растворах получали путем восстановления ионов серебра до ноль-валентного металла с помощью различных восстановителей. В работе использовались химические (в растворных системах с помощью боргидрида натрия, кварцетина, водного раствора гелеобразного крахмала) и биоминерализационные (глюкоза, аскорбиновая кислота) методы получения наночастиц серебра. При использовании всех восстановителей обработка образцов осуществлялась в соответствии с традиционными производственными процессами обработки натуральных волокнистых материалов, применяемыми в отделочном производстве. Был использован периодический способ обработки. Ткань пропитывалась раствором нитрата серебра, затем обрабатывалась раствором восстановителя при температуре 80°C и высушивалась.

На первом этапе исследований на рН-метре-милливольтметре рН-410 были определены значения окислительно-восстановительного потенциала используемых химических реагентов.

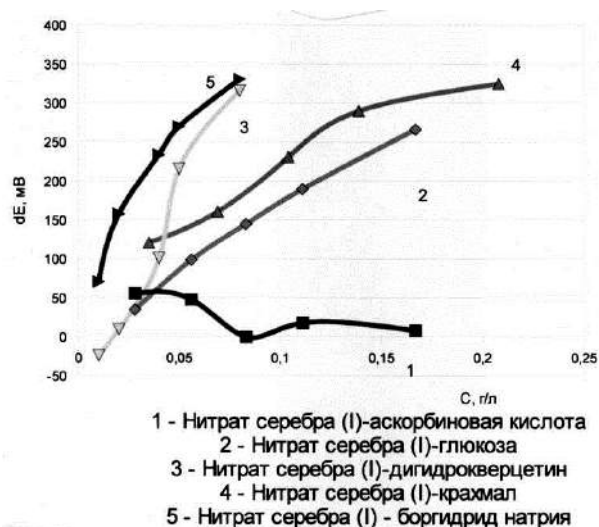


Рис. 1

На рис. 1 (определение окислительно-восстановительного потенциала в технологических растворах, содержащих нитрат серебра (1) - восстановитель) показано, что уже при малом содержании дигидрокверцетина в растворе разница окислительно-восстановительного потенциала резко повышается, а с увеличением содержания другого восстановителя – аскорбиновой кислоты редокс-потенциал практически не изменяется.

Качественно полноту восстановления серебра на ткани оценивали по степени белизны обработанной ткани с использованием шкалы белизны Berger. Сравнительный анализ полноты восстановления серебра, представленный на рис. 2, позволил оценить качество восстановления серебра при использовании различных реагентов (* – наносился на ткань без восстановителя). Из сравнения полученных зависимостей можно сделать вывод, что наиболее полно реакция восстановления протекала при использовании дигидрокверцетина.

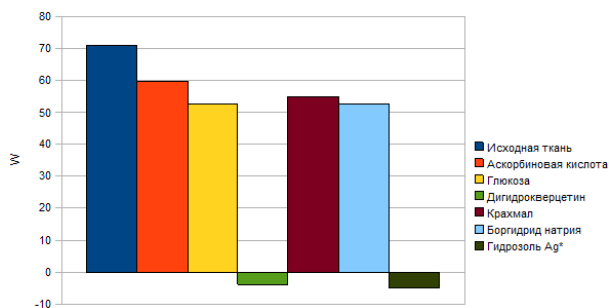


Рис. 2

На следующем этапе работы для оценки грибостойкости обработанных образцов ткани проводили испытания, определяющие степень подавления роста грибов. По-

сле обработки в растворах биоцида образцы ткани (5×5 мм) раскладывали в чашки Петри с питательной средой Чапека. Заранее в питательную среду были внесены культуры плесневых грибов. В течение 10 суток наблюдали развитие тест-культур на обработанных дисках и вокруг них. По характеру роста и зоне подавления роста в начальной стадии развития и на более поздних сроках можно определить биологическую активность препарата, нанесенного на образец. Полученные результаты показаны в табл. 1 (результаты анализа после трех суток инкубации).

Таблица 1

Образцы	Тест-культуры				
	Chaetomium globosum	Alternaria alternata	Aspergillus niger	Penicillium chrysogenum	Ulocladium atrium
Контроль (х/б)	мицелий без спороношения 5	спороношение хорошее 5	5	4 нет спороношения	5
1	0	0 зона	4 белые головки	2	0
2	1	0	4 белые головки	3	2
3	1	0	3 нет спороношения	3	3
4	5	0	4 белые головки	3	3
5	4	0	4 белые головки	4	4
6	5	2	4 белые головки	4	3

Примечание. Обозначения образцов хлопчатобумажной ткани: 1 – обработано $\text{AgNO}_3 + \text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_7$, 2 – $\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, 3 – $\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, 4 – $\text{AgNO}_3 + \text{NaBH}_4$, 5 – гидрозоль Ag^0 6 – $\text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.

Прошедшие выдержку на фунгицидность испытательные образцы оценивались с точки зрения интенсивности развития плесневых грибов. Ткани считают грибостойкими при оценке от 0 до 3 баллов, где: 0 баллов — плесневых грибов не видно при номинальном, примерно 50-кратном увеличении; 3 балла — плесневые грибы отчетливо видны невооруженным глазом и покрывают более 25% испытуемой поверхности. Если оценка превышает 3 балла, то ткань не является грибостойкой. Из результатов опытов следует, что на третьи сутки образец, обработанный дигидрохверцетином, имеет лучшие показатели биоцидности по сравнению с другими восстановителями (0 баллов по трем тест-культурам). Хорошие показатели биоцидности имеет образец, обработанный крахмалом, показавший биоцидный эффект по четырем тест-культурам.

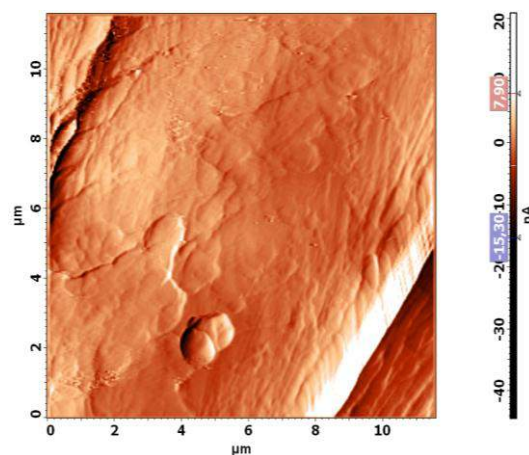


Рис. 3

Для оценки изменения поверхности ткани с наночастицами серебра обработанные образцы изучали методом атомно-силовой микроскопии (рис. 3 – микрофотография образца хлопчатобумажной тка-

ни, обработанного нитратом серебра и дигидрохверцетином; выполнена с помощью атомно-силового микроскопа, размер 10×10 мкм).

В качестве экспериментального использовался образец, обработанный нитратом серебра и дигидрохверцетином, который показал высокие показатели биоцидности. Установлено, что площадь поверх-

ности у обработанного образца меньше, чем у исходного.

Проведено испытание к стиркам тех образцов, на которых наиболее полно восстановлено серебро. Результаты испытаний представлены в табл. 2 (оценка устойчивости образцов, обработанных ноль-валентным серебром, к стиркам).

Т а б л и ц а 2

№ п/п	Образец	Баллы
1	AgNO_3 : глюкоза = 0,025 : 0,028 г/л	5
2	AgNO_3 : дигидрохверцетин = 0,15 : 0,08 г/л	5
3	AgNO_3 : NaBH_4 = 0,1 : 0,05 г/л	5
4	Гидрозоль Ag = 0,15 г/л	5

Таким образом, показано, что предложенная обработка обеспечивает высокий биоцидный эффект, устойчивый к стиркам.

ВЫВОДЫ

1. Методом оценки степени белизны ткани установлено, что наиболее полно реакция восстановления протекает при использовании дигидрохверцетина. Также показана эффективность использования гидрозоля серебра.

2. Анализ биоцидности образцов, обработанных ноль-валентным серебром с применением тест-культур плесневых грибов, показал наибольшую биостойкость образцов, обработанных в системе нитрат серебра-дигидрохверцетин.

3. Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что на поверхности волокна образуются наночастицы серебра со срезом приблизительно 24 нм.

4. Показано, что биоцидный эффект в системе AgNO_3 -дигидрохверцетин устойчив к стиркам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьмина Л.Н., Звиденцова Н.С., Колесников Л.В. Получение наночастиц серебра методом химиче-

ского восстановления // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. – 2007. Т. XXX, № 8. С.7...12.

2. Сергеев Б.М., Кириухин М.В., Прусов А.Н., Сергеев В.Г. Получение наночастиц серебра в водных растворах полиакриловой кислоты // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 1999. Т.40, №2. С. 129...133.

3. Lilia Coronato Courrol. A simple method to synthesize silver nanoparticles by photo-reduction/ Lilia Coronato Courrol, Flravia Rodrigues de Oliveira Silva, Larercio Gomes// EPUSP. – Vol.18, №6, 2007. P.12...16.

4. Wanzhong Zhang. Synthesis of silver nanoparticles--Effects of concerned parameters in water/oil microemulsion/Wanzhong Zhang, Xueliang Qiao, Jianguo Chen// State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology. – 2007. P.17...21.

5. C. Meng, Li-Ying, Jian-Tao Han, Jun-Yan Zhang, Zhi-Yuan Li, Dong-Lin Qian. Preparation and Study of Polyacryamide-Stabilized Silver Nanoparticles through a One-Pot Process//Journal of Fudan University. – Vol. 45. №17, 2006. P. 34...38.

6. Егорова Е.М., Ревина А.А., Ростовщикова Т.Н., Киселева О.И. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах // Вестник Московского университета. сер. 2. Химия. – 2001. Т. 42. № 5.

Рекомендована кафедрой химической технологии волокнистых материалов. Поступила 15.01.14.