

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА
ДЛЯ ПРИДАНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ
БАКТЕРИЦИДНЫХ СВОЙСТВ**

**THE USING OF SILVER NANOPARTICLES
TO PROVIDE BACTERICID PROPERTIES
TO TEXTILE MATERIALS**

Л.С. ПЕТРОВА, А.А. ЛИПИНА, А.О. ЗАЙЦЕВА, О.И. ОДИНЦОВА
L.S. PETROVA, A.A. LIPINA, A.O. ZAITSEVA, O.I. ODINTSOVA

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
(Ivanovo State University of Chemistry and Technology)

E-mail: milafck@gmail; comprohorova.a94@yandex; ruasya4536@bk; ruodolga@yandex.ru

В процессе исследования проведен синтез наночастиц серебра в водной среде химическим методом при использовании восстановителя глиоксаля и катионных полиэлектролитов в качестве стабилизаторов гетерогенной системы. Методом динамического рассеяния света определены размеры частиц серебра в исследуемых гидрозолях. Показано влияние природы и концентрации катионных полиэлектролитов на стабильность полученных гидрозолей серебра. Разработаны серебрясодержащие отечественные препараты для биоцидной отделки целлюлозных текстильных материалов (серия Silver). Установлено, что препарат Silver-5 проявляет высокий антибактериальный эффект по отношению к грамположительным и грамотрицательным бактериям.

In the course of the study, silver nanoparticles were synthesized in the aqueous medium by the chemical method using glyoxal and cationic polyelectrolytes as stabilizers of the heterogeneous system. The sizes of silver particles in the investigated hydrosols are determined by the method of dynamic light scattering. The influence of the nature and concentration of cationic polyelectrolytes on the stability of the obtained silver hydrosols is shown. Silver-containing domestic preparations for biocidal finishing of cellulose textile materials (Silver series) have been developed. It is shown that the preparation Silver-5 shows a high antibacterial effect in relation to gram-positive and gram-negative bacteria.

Ключевые слова: ионы серебра, наночастицы, стабилизация, синтетический полиэлектролит, антимикробная отделка текстильных материалов.

Keywords: silver ions, nanoparticles, stabilization, synthetic polyelectrolyte, optical spectra, antimicrobial finishing of textile materials.

Интерес к наночастицам различных металлов в дисперсных системах постоянно растет, что связано с новыми возможностями их применения для получения материалов с принципиально новыми свойствами с целью дальнейшего внедрения в различные области науки и техники. Перспективно ис-

пользование наночастиц серебра для придания текстильным материалам бактерицидных и биостатических свойств. Терапевтические свойства ионов серебра доказаны против широкого диапазона микроорганизмов, даже при использовании его в низких концентрациях [1...3]. Применение наночас-

тиц серебра приводит к увеличению количества частиц на единицу поверхности текстильного материала, что позволит максимизировать антибактериальные эффекты [4].

Актуальность таких исследований обусловлена необходимостью защиты человека от патогенных микроорганизмов и подтверждается большим количеством работ в данной области, которые проводятся как отечественными, так и зарубежными учеными [5...8]. Вместе с тем на отделочных фабриках Российской Федерации, в том числе Ивановского региона, для придания текстильным материалам бактерицидных свойств используются препараты импортного производства.

Целью настоящего исследования являлся синтез наночастиц серебра, стабилизированных катионными синтетическими полиэлектролитами (КПЭ), и разработка серебросодержащего отечественного препарата для биоцидной отделки целлюлозных текстильных материалов.

Объектом исследования служил водный раствор нитрата серебра AgNO_3 квалификации "ч.д.а.". Концентрация серебра в исследуемых растворах варьировалась от $0,24 \cdot 10^{-7}$ до $0,47 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. В качестве восстановителя применяли водный раствор глиоксаля с концентрацией от 0,1 до 2 моль/дм³, которые готовили путем внесения соответствующей навески в охлажденную бидистиллированную воду при непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Для синтеза наночастиц серебра к раствору нитрата серебра определенной концентрации добавляли раствор восстановителя. Для стабилизации гетерогенной системы использовали катионные синтетические полиэлектролиты: полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ) и полигуанидин (ПГ) [9], [10], концентрацию которых варьировали в интервале от $0,1 \cdot 10^{-5}$ до $0,4 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³. Приготовленные растворы нитрата серебра с восстановителем и стабилизатором подвергали нагреванию до температуры 30...90°C в течение 5...60 мин. Реакцию восстановления серебра проводили на воздухе.

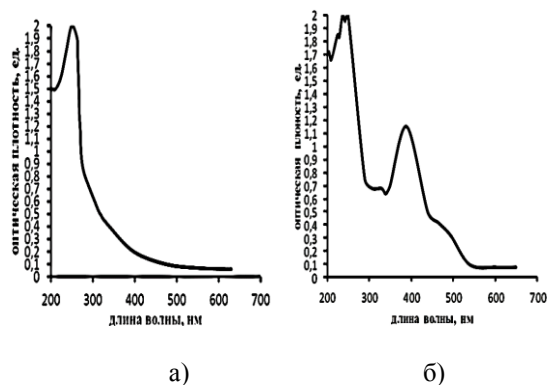


Рис. 1

Надежным инструментальным методом для описания устойчивости гидрозолей серебра во времени является оптический метод, основанный на измерении спектра поглощения растворов в области 300...700 нм при комнатной температуре [11...13]. Оптические измерения выполняли на спектрофотометре U-2001. Сравнительный анализ спектров оптического поглощения исследуемого состава и полигуанидина показан на рис. 1 (УФ-спектр оптического поглощения полигуанидина (а) и гидрозоля серебра (б), полученного восстановлением нитрата серебра глиоксалем, в присутствии полигуанидина в качестве стабилизатора, где x – длина волны, нм; y – оптическая плотность коллоидного раствора серебра, ед.) показал, что пик с длиной волны 230...250 нм соответствует полигуанидину, полоса поглощения вблизи 400 нм указывает на присутствие в растворе металлических наночастиц серебра.

В табл. 1 приведены данные изменения оптической плотности (A) гидрозолей наносеребра при $\lambda_{\text{max}} = 400$ нм в электронных спектрах, характеризующие влияние концентрации катионных полиэлектролитов на стабильность полученных гидрозолей серебра. Увеличение концентрации полиэлектролита не всегда приводит к усилению стабилизирующего действия. Для полигуанидина оптимальная концентрация соответствует 10 г/л, а для полидиаллилдиметиламмоний хлорида – 30 г/л, при этом стабилизирующий эффект в последнем случае выражен слабее.

Таблица 1

Наименование стабилизатора	С, г/л	Время экспозиции состава на свету, дни			Процент изменения, %
		1	14	20	
		А, ед			
Полигуанидин	5	0,998	0,982	0,967	3,1
	10	0,999	0,997	0,998	0,1
	15	0,986	0,975	0,965	2,1
ВПК-402	10	0,796	0,755	0,759	4,6
	20	0,896	0,877	0,857	4,3
	30	0,776	0,778	0,752	3,09
Без стабилизатора	-	0,769	0,999	осадок	-

Определение размера частиц серебра в исследуемых гидрозолях осуществляли методом динамического рассеяния света на приборе Zetasizer Nano ZS. В табл. 2 показано влияние концентрации стабилизатора на размер синтезированных наночастиц серебра, который варьируется от 2 до 9 нм, при

достаточно высокой однородности частиц (93...100%). Увеличение концентрации полигуанидина в составе приводит к росту размеров наночастиц серебра, что может быть связано с образованием на поверхности частицы полиэлектролитной оболочки [14...16].

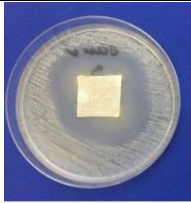
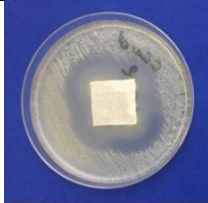
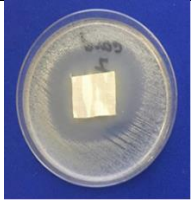
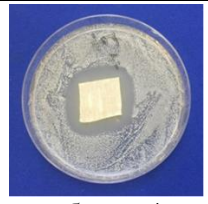
Таблица 2

№	Состав	С, моль/ дм ³	Размер частиц/ содержание в составе
1	AgNO ₃ Глиоксаль Полигуанидин NH ₄ OH	8,1·10 ⁻⁷ 0,3 4,5·10 ⁻³ 0,03	2 нм – 96 %
2	AgNO ₃ Глиоксаль Полигуанидин NH ₄ OH	8,1·10 ⁻⁷ 0,3 6,6·10 ⁻³ 0,03	4 нм - 99%
3	AgNO ₃ Глиоксаль Полигуанидин NH ₄ OH	8,1·10 ⁻⁷ 0,3 9,5·10 ⁻³ 0,03	6 нм – 93 %
4	AgNO ₃ Глиоксаль Полигуанидин NH ₄ OH	8,1·10 ⁻⁷ 0,3 15,5·10 ⁻³ 0,03	9 нм – 100 %

Для оценки антибактериальной активности синтезированных наночастиц серебра диск-диффузионным методом [17] использовали культуры *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*, полученные в баклаборатории областного тубдиспансера, г. Иванова.

Результаты исследования позволили выбрать оптимальный состав разрабатываемого препарата, который обеспечил высокую антибактериальную активность как по отношению к грамположительным, так и по отношению к грамотрицательным бактериям и получил название Silver-5. Зона задержки роста бактерий при его использовании для антибактериальной отделки целлюлозного текстильного материала составила 10...19 мм.

Технологию антибактериальной отделки текстильных материалов можно строить по непрерывной и периодической схемам. Для разработки способа применения препарата Silver-5 образцы хлопчатобумажной бязи обрабатывали в различных условиях, варьируя время и температуру пропитки, а также концентрацию препарата. Оценку антимикробной активности отделанных текстильных материалов проводили в независимой баклаборатории г. Москвы. В табл. 3 показаны результаты исследования препарата Silver-5 на антибактериальную активность по отношению к культурам *Staphylococcus epidermidis* и *Candida albicans*.

Концентрация препарата Silver-5 20 г/л, время пропитки, с	Наименование культуры		Зона задержки роста, мм
	Candida albicans	Staphylococcus epidermidis	
15	 образец 1	 образец 2	образец 1 – 13 образец 2 – 10
300	 образец 3	 образец 4	образец 3 – 12 образец 4 – 8

Было установлено, что время и температура пропитки текстильных материалов практически не оказывают влияния на качественные показатели антимикробной отделки, оптимальная концентрация Silver-5 составляет 20...50 г/л в рабочем растворе. Рекомендуемая технологическая схема применения разработанного препарата для антибактериальной отделки целлюлозных текстильных материалов включает: пропитку рабочим раствором при температуре 20°C в течение 15...300 с, отжим 80...100%, сушку при температуре 100°C в течение 4...5 мин.

ВЫВОДЫ

1. Показана эффективность использования полигуанидина в качестве стабилизатора гидрозолей серебра.
2. Разработан состав отечественного антибактериального препарата Silver-5. Определены концентрационные параметры его применения.
3. Рекомендована технологическая схема антибактериальной отделки целлюлозных тканей новым отечественным препаратом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cheng Q., Li C., Pavlinek V., Saha P., Wang H. Surface-modified antibacterial TiO₂/Ag⁺ nanoparticles: Preparation and properties // Applied Surface Science. – V. 252, № 12, 2006. P. 154...160.

2. Jeong S.H., Yeo S.Y. The effect of filler particle size on the antibacterial properties of compounded polymer/silver fibers // Journal of Materials Science. – V.40, № 20, 2005. P. 5407...5411.

3. Dubas S.T., Kumlangdudsana P., Potiyaraj P. Layer-by-layer deposition of antimicrobial silver nanoparticles on textile fibers // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – V. 289, №1-3, 2006. P. 105...109.

4. Yeo S.Y., Jeong S.H. Preparation and characterization of polypropylene/silver nanocomposite fibers // Polymer International. – V. 52, № 7, 2003. P.1053...1057.

5. Khaydarov R.A., Khaydarov R.R., Estrin Y., Su Cho Y. Silver nanoparticles // Nanomaterials: Risks and benefits. Springer. Dordrecht. – 2009. P. 287...297.

6. Darroudi M., Ahmad M.B., Zamiri R., Ibrahim N.A. Time-dependent effect in green synthesis of silver nanoparticles // International journal of nanomedicine. – V. 6, № 1, 2011. P. 677...681.

7. Таранов Л.И., Филиппова И.А. Серебряная вода. – М.-СПб.: Издат-во "Диля", 2002.

8. Кузьменко В.А., Одицова О.И., Дмитриева А.Д. Синтез и использование наночастиц серебра для придания текстильным материалам бактерицидных свойств // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2015. Т.58. Вып. 8. С. 67...70.

9. Одицова О.И. Синтетические полиэлектролиты и особенности их взаимодействия с поверхностно-активными веществами // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2009. Т. 52. Вып. 8. С.3...9.

10. Воинцева И.И., Гембицкий П.А. Полигуанидины-дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы – М.: Издат-во "ЛКМ-пресс", 2009.

11. Вегера А.В., Зимон А.Д. Синтез и физико-химические свойства наночастиц серебра, стабилизированных желатином // Изв. Томского политехн. унта. – 2006. Т. 309. №. 5. С. 60...63.

12. 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 // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – Т.2, №1, 2009. С. 48...55.

13. Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Бахов Ф.Н., Сергеев В.Г. Фотохимический синтез наночастиц серебра в водных растворах поликарбонновых кислот. Влияние полимерной матрицы на размер и форму частиц // Вестник Моск. ун-та. – 2001. Т. 42. №5. С.308...314.

14. Кротикова О.А., Озерин А.С., Радченко Ф.С., Новаков И.А. Комплексы полиэтиленimina с ионами серебра в водных растворах как прекурсоры для синтеза монодисперсных частиц йодида серебра // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2017. Т. 59, №. 3. С.215...221.

15. Радченко С.С., Радченко Ф.С., Озерин А.С., Кротикова О.А., Колесниченко Е.В. Закономерности взаимодействия натриевой соли полиакриловой кислоты с ионами серебра в водных растворах // Изв. ВолгГТУ. – 2015. Т. 159, № 4. С. 70...72.

16. Радченко С.С., Радченко Ф.С., Озерин А.С., Кротикова О.А., Колесниченко Е.В. Закономерности взаимодействия полиэтиленimina с ионами серебра в водных растворах // Изв. ВолгГТУ. – 2014. Т.12, №. 7. С.133...137.

17. Решедько Г.К., Стецюк О.У. Особенности определения чувствительности микроорганизмов дисконффузионным методом // Клиническая микробиология и антимикробная химиотерапия. – 2001. Т. 3, №. 4. С. 348...354.

REFERENCES

1. Cheng Q., Li S., Pavlinek V., Saha P., Wang H. Surface-modified antibacterial TiO₂/Ag⁺ nanoparticles: Preparation and properties // Applied Surface Science. – V. 252, № 12, 2006. P. 154...160.

2. Jeong S.H., Yeo S.Y. The effect of filler particle size on the antibacterial properties of compounded polymer/silver fibers // Journal of Materials Science. – V.40, № 20, 2005. P. 5407...5411.

3. Dubas S.T. Kumlangdudsana P., Potiyaraj P. Layer-by-layer deposition of antimicrobial silver nanoparticles on textile fibers // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. –V. 289, №1-3, 2006. P. 105...109.

4. Yeo S.Y., Jeong S.H. Preparation and characterization of polypropylene/silver nanocomposite fibers //Polymer International. – V. 52, № 7, 2003. P.1053...1057.

5. Khaydarov R.A., Khaydarov R.R., Estrin Y., Su Cho Y. Silver nanoparticles // Nanomaterials: Risks and benefits. Springer. Dordrecht. – 2009. P. 287...297.

6. Darroudi M., Ahmad M.B., Zamiri R., Ibrahim N.A. Time-dependent effect in green synthesis of silver nanoparticles // International journal of nanomedicine. – V. 6, № 1, 2011. P. 677...681.

7. Taranov L.I., Filippova I.A. Serebryanaya voda. – М.-SPb.: Izdat-vo "Dilya", 2002.

8. Kuz'menko V.A., Odintsova O.I., Dmitrieva A.D. Sintez i ispol'zovanie nanochastits srebra dlya pridaniya tekstil'nym materialam bakteritsidnykh svoystv // Izv. vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. – 2015. Т.58. Vyp. 8. S. 67...70.

9. Odintsova O.I. Sinteticheskie polielektrolity i osobennosti ikh vzaimodeystviya s poverkhnostno-aktivnymi veshchestvami // Izv. vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. – 2009. Т. 52. Vyp. 8. S. 3...9.

10. Vointseva I.I., Gembitskiy P.A. Poliguanidinydezinfektsionnye sredstva i polifunktsional'nye dobavki v kompozitsionnye materialy – М.: Izdat-vo "LKMpress", 2009.

11. Vegeera A.V., Zimon A.D. Sintez i fiziko-khimicheskie svoystva nanochastits srebra, stabilizirovannykh zhelatinom // Izv. Tomskogo politekhn. un-ta. – 2006. Т. 309. №. 5. S. 60...63.

12. Vishnyakova E.A., Saykova S.V., Zharkov S.M., Likhatskiy M.N., Mikhlin Yu.L. Opredelenie usloviy obrazovaniya nanochastits srebra pri vosstanovlenii glyukozoy v vodnykh rastvorakh // Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya. – Т.2, №1, 2009. С.48...55.

13. Sergeev B.M., Kiryukhin M.V., Bakhov F.N., Sergeev V.G. Fotokhimicheskiy sintez nanochastits srebra v vodnykh rastvorakh polikarbonovykh kislot. Vliyanie polimernoy matritsy na razmer i formu chastits // Vestnik Mosk. un-ta. – 2001. Т. 42. №5. С.308...314.

14. Krotikova O.A., Ozerin A.S., Radchenko F.S., Novakov I.A. Kompleksy polietilenimina s ionami srebra v vodnykh rastvorakh kak prekursory dlya sinteza monodispersnykh chastits yodida srebra // Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A. – 2017. Т. 59, №3. С.215...221.

15. Radchenko S.S., Radchenko F.S., Ozerin A.S., Krotikova O.A., Kolesnichenko E.V. Zakonomernosti vzaimodeystviya natrievoy soli poliakrilovoy kisloty s ionami srebra v vodnykh rastvorakh // Izv. VolgGTU. – 2015. Т. 159, № 4. С. 70...72.

16. Radchenko S.S., Radchenko F.S., Ozerin A.S., Krotikova O.A., Kolesnichenko E.V. Zakonomernosti vzaimodeystviya polietilenimina s ionami srebra v vodnykh rastvorakh // Izv. VolgGTU. – 2014. Т.12, №7. С.133...137.

17. Reshed'ko G.K., Stetsyuk O.U. Osobennosti opredeleniya chuvstvitel'nosti mikroorganizmov diskodiffuzionnym metodom // Klinicheskaya mikrobiologiya i antimikrobnaya khimioterapiya. – 2001. Т. 3, №. 4. С. 348...354.

Рекомендована кафедрой химической технологии волокнистых материалов. Поступила 22.11.18.