

УДК 677.03

**І.В. Кононко, Н.В. Бошицька, В.Д. Кліпов,  
В.П. Сергєєв, О.М. Будиліна**

**ІМОБІЛІЗАЦІЇ НАНОСРІБЛА НА ТЕКСТИЛЬНИХ МАТРИЦЯХ  
РІЗНОЇ ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ ПРИРОДИ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ  
В МЕДИЦИНІ**

---

**Кононко Ірина Василівна** – кандидат біологічних наук, старший науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ

**Бошицька Наталія Віталіївна** – доктор технічних наук, провідний науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, nata25lia@gmail.com

**Кліпов Валерій Дмитрович** – науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, klipov.v@ukr.net;

**Сергєєв Володимир Петрович** – кандидат технічних наук, провідний науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ

**Будиліна Ольга Миколаївна** – науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ

---

*Досліджено особливості іммобілізації срібла на поверхні текстильних матриць різної фізико-хімічної природи, які використовуються в медицині. Оптимальною матрицею для іммобілізації наносрібла обрано активований вуглецевий волокнистий наноструктурний матеріал в порівнянні з вовною та нейлоном, що робить цей матеріал перспективним для медичного призначення.*

***Ключові слова:** активований вуглецевий волокнистий наноструктурний матеріал, іммобілізація, десорбція, наносрібло, вовна, нейлон.*

## **ВСТУП**

Медичний текстиль – широке поняття, що охоплює асортимент матеріалів, які використовуються не тільки в лікувальній практиці, але й у багатьох інших сферах життєдіяльності людини. Зокрема, антибактеріальні текстильні матеріали призначені насамперед для пригнічення розмноження і життєдіяльності грибків, гнильних бактерій і т.п. за рахунок дії введених у них біологічно активних речовин. Широке поширення в останні роки отримали лікувальні серветки, що виготовляються з нетканих матеріалів і тканин, а також їхні пластирні форми з нанесеними антисептиками й іншими препаратами [1]. При цьому, в якості **модифікаторів** виступають речовини, що дозволені для застосування в медицині (антибіотики, антисептики, ферменти та інші) та мають активні групи, які здатні вступати в хімічну реакцію зі сполуками базової матриці.

Серед модифікаторів особливий інтерес представляють сполуки срібла через його виражені антибактеріальні, противірусні та протигрибкові властивості. Відомо, що срібло є безпечним та натуральним антисептиком, який пригнічує понад 700 видів хвороботворних мікроорганізмів, серед яких стафілококи, стрептококи, бактерії дизентерії, черевного тифу та ін. Встановлено, що кластерне срібло в концентрації 50 мкг/мл і вище пригнічує ріст патогенних та умовно-патогенних культур в 1,5–2 рази сильніше, ніж антибіотики амоксацилін, тетрациклін, стрептоміцин та левоміцетин [2]. Останні

роки особливий інтерес викликають сполуки срібла з розміром часток в нанообласті (далі НЧС). При цьому, фізико-хімічні та біологічні властивості наночасток срібла відрізняються від їхніх макроаналогів (збільшення хімічного потенціалу, більша питома поверхня і, як наслідок, висока проникна здатність і адсорбційна активність, здатність до акумуляції) [3].

На сьогодні розроблено багато методів отримання НЧС, серед яких найбільш поширеним є хімічний з використанням відновників цитрату натрія, тетраборгідриду натрія, глюкози та ін. Та більшість способів хімічного синтезу мають істотний недолік, пов'язаний з використанням поверхнево-активних речовин і стабілізаторів та неможливістю повного очищення від них поверхні отриманих НЧС. Те саме стосується і забруднення отриманих наносупспензій сполуками бору, азоту та вуглецю через участь відновників у реакціях, що перешкоджає використанню НЧС в медичній практиці. Також НЧС на текстильних матеріалах наносять акустичним, плазмохімічним, лазерним, високочастотним та понадвисокочастотним методами. Основний недолік фізичних методів – отримання НЧС з вузьким розподілом за розміром та формою [4].

Відомо, що процеси осадження наночастинок і агрегатів срібла починаються на поверхневих неоднорідностях (порах) матеріалу-підложки [5], тому важливо розглянути взаємозв'язок між **морфологією матриць** (текстильних та волокнистих матеріалів) та наноструктурою агрегатів срібла. Ефективними матрицями антимікробних агентів є штучно створені, синтетичні волокна та натуральні матеріали – бавовняні, лляні, поліпропіленові, целюлозні, лавсанові, віскозні волокна та інші. Так, вчені з Білорусі досліджували властивості отриманих ними металізованих матеріалів – віскози, льону, поліаміду, поліефіру, бавовни, трикотажу та їхніх сумішей [6]. Напилення здійснювали вакуумним іонно-плазмовим магнетронним та вакуумно-дуговим методами. Встановили пряму залежність їхньої антимікробної активності від розміру часток металу та способу його нанесення, а також – від **хімічного складу та структури матеріалу-носія**.

Дослідники зі Швейцарії та Ізраїлю вивчали можливість іммобілізації срібла на різних текстильних матеріалах – натуральних та синтетичних (бавовна, нейлон, поліестр) з розчину нітрату срібла. Ініціацію хімічної реакції проводили, використовуючи додатковий вплив ультразвуку. Як результат отримали підвищення міцності зв'язку наночасток з волокнами, частково за рахунок фізичної адсорбції. Припускають появу температури, достатньої для плавлення та карбонізації волокон тканин в місцях контактів з НЧС [7].

Метою даної роботи було дослідження особливостей іммобілізації срібла на поверхні текстильних матриць різної фізико-хімічної природи, які використовуються в медицині, зокрема в якості перев'язувальних матеріалів - активованого вуглецевого волокнистого наноструктурного матеріалу (далі АВВНМ), вовни та нейлону.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

В якості об'єктів дослідження використовували зразки текстильних матеріалів:

- вовна ГОСТ 6418-81, артикул 3511, щільність 140 г/м<sup>2</sup> (Україна);
- нейлон ГОСТ ISO 2076-2015, артикул 10109, щільність 400г/м<sup>2</sup> (Україна);
- вуглецевий волокнистий наноструктурний матеріал (АВВНМ) різної пористості та об'ємної ємності –  $V_s=0,344$ ;  $V_s =0,5-0,6$  та  $V_s =1,0$  см<sup>3</sup>/г,

отриманий на основі гідратцелюлозних волокон шляхом їх хіміко-термічної обробки піролізом [8]. Щільність зразків – 197–207 г/м<sup>2</sup>.

Нанесення наночастинок срібла (НЧС) на поверхню текстильних матриць здійснювали методами:

1. відновлення з розчину нітрату срібла 0,1% розчином таніну в присутності буферного розчину (рН = 9,8) [9]. Температура проведення синтезу дорівнювала 20 °С. Початкові концентрації срібла у розчині  $C_0 = 0,67$  та  $C_0 = 2,68$  г/л;

2. плазмовим методом на установці X18N9T (Японія). Технологічні параметри процесу представлені у роботі [10].

Досліджували об'ємну ємність АВВНМ до та після посадки на їхню поверхню наночастинок срібла за поглинанням парів бензолу.

Сорбційну активність АВВНМ стосовно срібла досліджували за стандартною методикою згідно ГОСТ 12555, яка полягає у встановленні концентрації срібла в розчині до і після контакту з адсорбентом та фотоколориметричним методом [11].

Міцність утримання срібла оцінювали за показниками його десорбції в умовах інкубування у 1/15М фосфатному буферному розчині в лужному (рН=8,0) та кислому (рН=5,0) середовищі протягом 24 год. при температурі 37 °С.

Мікроструктуру зразків досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопу (рентгенівський мікроаналізатор “Superprobe-733”, JEOL, Японія). Прискорююча напруга 25 кВ. Роздільна здатність 100нм.

З метою встановлення складу хімічних домішок у волокні було проведено енергодисперсійний рентгенівський аналіз зразків.

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На сьогодні одним з найбільш вивчених біополімерів для медичних цілей є полісахарид целюлоза  $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ , з якого методом піролітичного синтезу нами отриманий активований вуглецевий волокнистий наноструктурний матеріал (АВВНМ) з різними ступенем випалу та пористістю. Наявність значної кількості ненасичених зв'язків здатна забезпечувати йому високі сорбційні та хемосорбційні властивості щодо широкого спектру речовин різного походження, зокрема – лікарських засобів та біологічно-активних речовин.

На **першому етапі** досліджень, з метою обрання зразку АВВНМ з оптимальною пористістю, досліджували сорбційну активність зразків з  $V_s = 0,344$ ; 0,5–0,6 та 1,0 см<sup>3</sup>/г стосовно срібла та міцність утримання ними срібла після його іммобілізації рідиннофазним методом за допомогою нескладної технологічної схеми: відновлення срібла відбувалося з водного розчину нітрату срібла в присутності таніну.

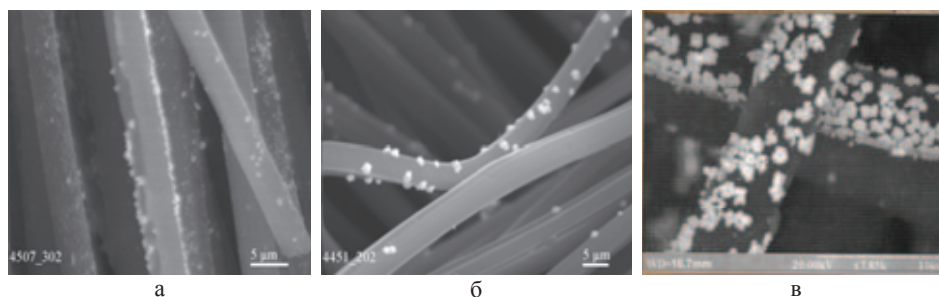


Рис. 1. Мікроструктура АВВНМ при  $V_s = 0,344$  см<sup>3</sup>/г (а);  $V_s = 0,5-0,6$  см<sup>3</sup>/г (б) та  $V_s = 1,0$  см<sup>3</sup>/г (в) після нанесення НЧС при початковій концентрації срібла в розчині 2,68 г/л

Як видно з отриманих даних (рис.1), срібло на зразках АВВНМ ( $V_s=1,0 \text{ см}^3/\text{г}$ ) має вигляд агломератів зірчастої конфігурації одного розміру, щільно розташованих на поверхні мікрОВОЛОКОН. На зразках з меншою пористістю (рис. 1 *a, б*) агломерати НЧС менші за розміром та кількістю. Можна припустити, що мікроскопічно помітні частинки металу є ансамблями більш дрібних часток розміром 3–50 нм [9].

Порівнювали також **сорбційну активність** різнопористих АВВНМ стосовно срібла, визначаючи концентрацію металу в розчині до і після контакту з вуглецевою матрицею. Встановлено (табл. 1), що кількість іммобілізованого срібла була дещо вищою у зразків АВВНМ високого ступеню випалу і складала при  $V_s=0,344 \text{ см}^3/\text{г}$  – 0,038–0,054 г (1,26–1,8 мас%); при  $V_s=0,5–0,6 \text{ см}^3/\text{г}$  – 0,044–0,077 г та при  $V_s=1,0 \text{ см}^3/\text{г}$  – 0,066–0,11г (4,71–7,85 мас%) на відрізьку тканини  $10 \text{ см}^2$  за різних початкових концентрацій срібла в розчині.

Таблиця

Концентрації срібла в розчині до і після контакту з різнопористими зразками АВВНМ

Об'ємна ємність зразків АВВНМ	С, г/л, при початковій $C_0$ срібла в розчині 2,68 г/л	С, г/л, при початковій $C_0$ срібла в розчині 0,67 г/л
$V_s=0,344 \text{ см}^3/\text{г}$	2,63	0,632
$V_s=0,5-0,6 \text{ см}^3/\text{г}$	2,60	0,626
$V_s=1,0 \text{ см}^3/\text{г}$	2,57	0,604

Таким чином доведено, що інтенсивність осадження срібла на поверхню зразків АВВНМ різного випалу прямо пропорційна вихідній концентрації срібла в розчині.

Разом з тим, дуже важливим фактором є **міцність утримання срібла** дослідними матеріалами, що має забезпечити антибактеріальний ефект композиту. За даними [12], надійне закріплення НЧС Ag на поверхнях можливе при створенні системи міцних ковалентних (напр., Ag-S-) або координаційних (Ag...NH<sub>2</sub>-) зв'язків, зумовлених наявністю на поверхні носія відповідних функціональних груп. Цей параметр (міцність утримання срібла) зазвичай оцінюють за десорбцією Ag в буферні розчини з рН=8,0 і рН=5,1. Наші дослідження встановили низьку десорбцію срібла з активованих вуглецевих волокнистих матеріалів, що не перевищувала 1,46% при рН=8,0, а при рН=5,0–2,27% та свідчать про достатню міцність утримання срібла металізованими зразками. Таким чином, для подальших досліджень був обраний високопористий зразок АВВНМ з  $V_s=1,0 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Необхідно зазначити, що ефективність осадження та міцність утримання срібла при його рідиннофазному нанесенні на текстильні матеріали залежить від наявності в макромолекулах целюлозних (бавовна, льон, віскоза) та білкових (вовна, шовк) волокон полярних гідрофільних груп (ОН, NH<sub>2</sub>, COOH, CONH та ін.), що створюють значне силове поле, яке притягує та утримує воду та, можливо, присутні в ній НЧС. На відміну від натуральних, у складі більшості синтетичних волокон та ниток майже відсутні гідрофільні групи. Вуглецеві волокна набувають гідрофільності лише після активації [13].

На **другому етапі** експерименту для порівняння ефективності нанесення срібла на матриці різної фізико-хімічної природи нами були обрані натуральні (вовна), синтетичні (нейлон) та штучно створені (АВВНМ) волокна, а саме – визнаний оптимальним на попередньому етапі досліджень зразок АВВНМ з  $V_s=1,0 \text{ см}^3/\text{г}$ . При виборі зразків для порівняння приймали до уваги, що в

медицині частіше використовуються натуральні тканини (вовна, льон, бавовна, джут). Надання їм біоцидних властивостей – дуже актуальне питання, позаяк останні є сприятливим середовищем для розмноження мікробів [3]. Як зазначає автор, саме натуральні волокна легко утримують воду та мікробні ферменти, які здатні гідролізувати полімерні зв'язки тканин та пошкодити їх. Для надання цим тканинам антибактеріальних властивостей використовують, зокрема, наночастинки срібла. Ефективними носіями антимікробних агентів при створенні раневих покриттів є також штучно створені та синтетичні волокна.

В роботі застосовували плазмову технологію іммобілізації НЧС, розроблену в Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, що є екологічно безпечною. Для модифікації текстилю зазвичай використовують нерівноважну низькотемпературну (холодну) плазму, унікальними властивостями якої є присутність хімічно активних часток, отриманих при низькій газовій температурі. В результаті відбувається мінімальний термічний вплив на текстильну підложку в процесі обробки плазмою та відсутність деструкції матеріалу. При цьому, ефективні зміни поверхневих властивостей зразка не погіршують його об'ємних (зокрема, фізико-механічних) характеристик [14].

На рисунках 1, 2 представлено морфологію АВВНМ, вовни та нейлону після нанесення срібла та аналіз домішок на поверхні мікрОВОЛОКОН.

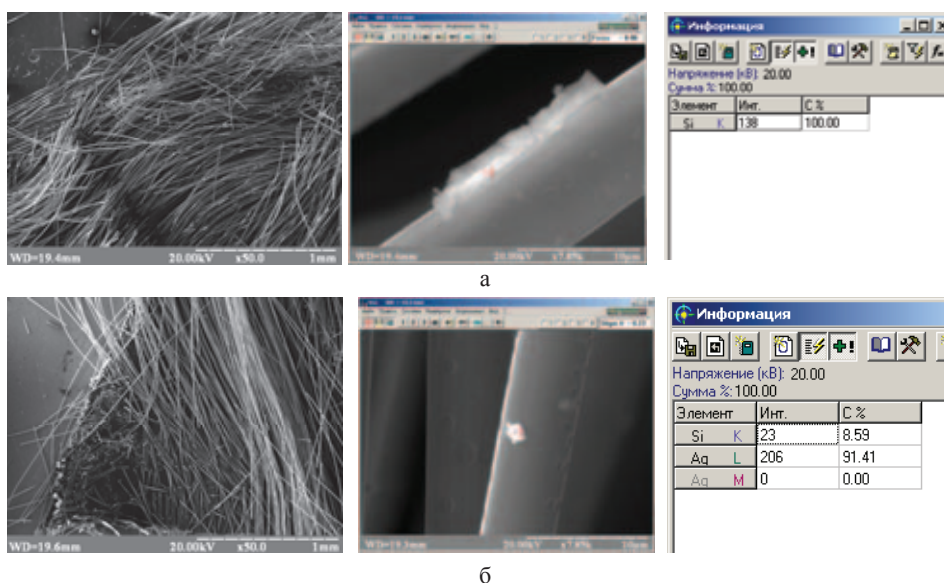


Рис. 2. Загальний вигляд АВВНМ до (а) та після (б) нанесення срібла (різне збільшення) та аналіз домішок у волокні в місцях їхнього скупчення

Показано, що хімічний склад домішок в окремих точках АВВНМ представлений кремнієм та сріблом, концентрація яких після іммобілізації срібла становить 8,59 та 91,41% відповідно (рис. 1б).

Як видно з наведених даних, найбільше срібла при напиленні у плазмовій установці отримано на волокні АВВНМ і практично зовсім не осаджується срібло на синтетичні (нейлоні). На вовні (рис. 2а) осадження срібла було дещо утруднене і становило 14,37%, можливо – через лускоподібну будову, характерну для поверхні волокон вовни. При цьому, одним із факторів вдалого закріплення срібла на поверхні волокон є сприятлива **поверхнева щільність**

текстилю. Так, для вовни (артикул 3511) показник щільності складає  $140 \text{ г/м}^2$ , для вуглецевої тканини саржевого переплетіння характерна плаваюча поверхнева щільність у межах  $197\text{--}207 \text{ г/м}^2$ , а для синтетичних волокон поліаміду (артикул 2163) та поліпропілену (артикул 10109) –  $400 \text{ г/м}^2$ . Саме така висока щільність нейлону, створеного на основі поліаміду ймовірно перешкоджає потраплянню часток срібла всередину волокон (рис. 2б).

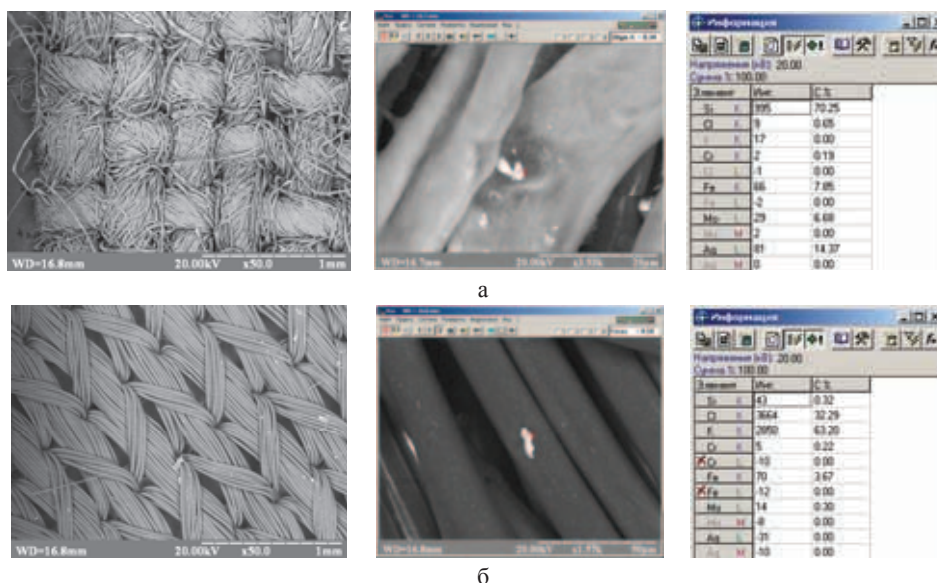


Рис. 3. Загальний вигляд вовни (а) та нейлону (б) після нанесення срібла (різне збільшення) та аналіз домішок в місцях їхнього скупчення

Наші дослідження підтверджують результати інших авторів [1], що свідчать про переваги волокнистих вуглецевих перев'язувальних засобів над текстильними, гранульованими та порошкоподібними щодо сорбційних властивостей через малий діаметр елементарного волокна та велику зовнішню поверхню.

## ВИСНОВКИ

1. Доведено, що пористість зразків АВВНМ впливає на інтенсивність осадження срібла. Оптимальною матрицею виявили себе зразки АВВНМ з об'ємною ємністю ( $V_s=1,0 \text{ см}^3/\text{г}$ ).
2. Встановлено, що інтенсивність імобілізації срібла на поверхню зразків АВВНМ різного випалу залежить також від вихідної концентрації срібла в розчині.
3. Обрані методи металізації забезпечують міцне прикріплення НЧ та агрегатів срібла до зразків АВВНМ (за результатами десорбції срібла), що робить цей матеріал перспективним для використання у медицині.
4. Таким чином, в процесі осадження наночастинок срібла на поверхню тканин різної фізико-хімічної природи, більша кількість срібла зафіксована на зразку АВВНМ в порівнянні з вовною та нейлоном.

*Исследованы особенности иммобилизации серебра на поверхности текстильных матриц различной физико-химической природы, которые используются в медицине. Оптимальной матрицей для иммобилизации наносеребра избран активированный углеродный волокнистый наноструктурный материал в сравнении с шерстью и нейлоном, что делает его перспективным для медицинского назначения.*

**Ключевые слова:** активированный углеродный волокнистый наноструктурный материал, иммобилизация, десорбция, наносеребро, шерсть, нейлон

*The features of silver immobilization on the surface of various physicochemical textile matrices used in medicine are investigated. The optimum matrix for the immobilization of nanosilver is the activated carbon fibrous nanostructured material in comparison with wool and nylon, which makes this material perspective for medical purposes.*

**Key words:** activated carbon fibrous nanostructured material, immobilization, desorption, nanosilver, wool, nylon

1. *Ославский А.И.* Сорбционные средства и методы в комплексном лечении гнойных ран (обзор литературы) // Журн.Гродненского гос. мед. ун-та.-2016.-№3.-С.30-36.
2. *Пискаева А.И.* Влияние кластерного серебра на патогенную микрофлору органических отходов агропромышленного комплекса / А.И. Пискаева, Л.С. Дышлюк, Ю.Ю. Сидорин // Техника и технология пищевых производств.-2016.-Т.41, №2.-С. 132-141
3. *Антонова М.В.* Методы придания антибактериальных свойств текстильным волокнам. Обзор / М.В. Антонова, И.В. Красина, С.В. Илюшина // Вестник Казанского технологического университета.- 2014.- С. 56-63.
4. *Кістерська Л.Д.* Інноваційна технологія виробництва біосумісних нанодезінфектантів нового покоління / Л.Д. Кістерська, О.Б. Логінова, В.В. Садохін, В.П. Садохін // Вісн. НАН України.-2015.-№ 1.- С. 39-47.
5. *Дубкова В.И.* Полимерно-композиционные целлюлозные и углеволокнистые материалы с антимикробной активностью/ В.И. Дубкова, М.В. Соловский, М.Ю. Смирнова, Е.Ф.Панарин// Весці НАН Беларусі.-2012.-№3.-С.97-103.
6. *Фролова А.В.* Перевязочные средства, обработанные биологически активными нанокompозитными материалами / А.В. Фролова, А.Н. Косинец, И.Н. Дубина, А.Г. Дениженко, А.П. Морыганов // Доклады НАН Беларуси.- 2015.- Т. 59, №2.- С.93-98.
7. *Perelshtein, I.* Sonochemical coating of silver nanoparticles on textile fabrics (nylon, polyester and cotton) and their antibacterial activity [Электронный журнал]// Nanotechnology.-2008. – №24/- Режим доступа [http://iopscience.iop.org/0957-4484/1924/245705/pdf/0957-484\\_19\\_245705pdf](http://iopscience.iop.org/0957-4484/1924/245705/pdf/0957-484_19_245705pdf) свободный.
8. *Кононко І.В.* Вуглецевий наноструктурний волокнистий матеріал та екологія. Застосування для захисту довкілля / І.В. Кононко, О.В. Щербицька, В.Д. Кліпов, В.П. Сергєєв, І.В. Уварова// Довкілля та здоров'я.- 2014.-№ 4.-С.24-29.
9. *Подлегаева Л.Н.* Свойства наночастиц серебра, полученных восстановлением из растворов и термическим напылением в вакууме / Л.Н. Подлегаева, Д.М. Руссаков, С.А. Созинов, Т.В. Морозова, И.Л. Швайко, Н.С. Звиденцова, Л.В. Колесников // Ползуновский вестник.-2009.- № 3.- С. 376-380.
10. *Мовчан Б.А.* Электронно-лучевая технология испарения и осаждения их паровой фазы неорганических материалов с аморфной, нано- и микроструктурой// Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.-2004.-№2, Вып.4.- С.1103-1126.
11. *Пилипенко А.Т.* Сопоставление фотометрических методов определения серебра в питьевой воде / А.Т. Пилипенко, Г.С. Мацыбура, А.В. Терлецкая // Химия и технология воды.-1986.-Т.8, №5.-С.46-49.
12. *Тепанов А.А.* Адсорбционная иммобилизация наночастиц серебра: закономерности и применение в химическом анализе:диссертация...канд. хим. наук.; специальность 02.00.04,3 Москва, 2015.- 141 с.
13. *Лихолобов В.А.* Модифицированные материалы на основе нанодисперсного углерода / В.А. Лихолобов, Л.Г. Пьянова, О.Н. Бакланова, А.В. Седанова // Химия твердого топлива.- 2014.- №6.- С.57-66.
14. *Букина Ю.А.* Получение антибактериальных текстильных материалов на основе наночастиц серебра посредством модификации поверхности текстиля неравновесной низкотемпературной плазмой / Ю.А. Букина, Е.А. Сергеева // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 7. – С. 125–128.