

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.11.049>

УДК 661.183:61

**І.В. Кононко, В.Д. Кліпов, Н.В. Бошицька,
Л.С. Проценко, Н.В. Кононко**

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ
E-mail: nata25lia@gmail.com

Особливості іммобілізації наносрібла на активовану вуглецеву волокнисту наноструктурну матрицю для розробки антибактеріальних матеріалів медичного призначення

Представлено членом-кореспондентом НАН України О.М. Григор'євим

Досліджено процеси іммобілізації наночастинок срібла на активовану вуглецеву волокнисту наноструктурну матрицю (АВВНМ) різної об'ємної ємності – 0,344; 0,5–0,6 та 1,0 см³, яку здійснювали рідиннофазним та газофазним методами. Встановлено, що після іммобілізації срібла на зразки АВВНМ різної об'ємної ємності зберігається значний залишковий сорбційний потенціал вуглецевої матриці, що дасть їй можливість забезпечити поглинання і знешкодження патогенних мікроорганізмів при використанні в медицині.

Ключові слова: *активованій вуглецевий волокнистий наноструктурний матеріал, наносрібло, іммобілізація, сорбція.*

Одна з областей сучасної нанотехнології, що активно розвивається, — створення і використання нанорозмірних частинок різних матеріалів. Особливу увагу останнім часом звернено на наночастинки срібла (НЧС). НЧС характеризуються унікальними властивостями, пов'язаними з високим співвідношенням поверхні до об'єму, значним хімічним потенціалом і, як наслідок, високою проникною здатністю і адсорбційною активністю, що забезпечує значну ефективність їхньої бактерицидної дії. Найбільш ефективними для знищення патогенних мікроорганізмів є частинки срібла розміром 9–15 нм. Таким чином, застосування срібла у вигляді наночастинок дає можливість у сотні разів знизити концентрацію срібла в медичних препаратах із збереженням бактерицидних властивостей [1].

Механізм дії срібла на мікробну клітину полягає в поглинанні його клітинною оболонкою мікроорганізму, в результаті пригнічуються активність ферментів дихального ланцюга, порушуються процеси окиснення і окисного фосфорилування в мікробних клітинах, внаслідок чого останні гинуть [2, 3].

© І.В. Кононко, В.Д. Кліпов, Н.В. Бошицька, Л.С. Проценко, Н.В. Кононко, 2019

ISSN 1025-6415. Допов. Нац. акад. наук Укр. 2019. № 11: 49–56

Перспективний напрямок у використанні біоцидних властивостей НЧС — виробництво текстильної та полімерної продукції медичного і побутового призначення, а саме: перев'язувальних матеріалів і медичного текстилю. Такі матеріали, модифіковані НЧС, можуть бути використані як профілактичні антимікробні засоби захисту в місцях, де зростає небезпека поширення інфекцій: на підприємствах громадського харчування, в сільськогосподарських і тваринницьких приміщеннях, у дитячих, спортивних та медичних установах.

Наша мета — дослідження процесів іммобілізації НЧС на активовану вуглецеву волокнисту наноструктурну матрицю різної об'ємної ємності для створення нової лікарської форми з оптимальними біомедичними властивостями.

Матеріали та методи дослідження. Як об'єкт дослідження використовували активований вуглецевий волокнистий наноструктурний матеріал (АВВНМ), отриманий на основі гідратцелюлозних волокон шляхом їх хіміко-термічної обробки піролізом [4]. Досліджували зразки АВВНМ з вихідною об'ємною ємністю 0,344; 0,5–0,6 та 1,0 см³/г. Перед дослідженням зразки тканини АВВНМ розміром 10 × 10 см і масою від 1,4 г ($V_s = 1,0 \text{ см}^3/\text{г}$) до 3,0 г ($V_s = 0,344 \text{ см}^3/\text{г}$) відмивали та висушували при 120 °С. Після іммобілізації срібла зразки висушували при 20 та 40 °С.

НЧС наносили на поверхню АВВНМ рідиннофазним (1) та газозфазним (2) методами.

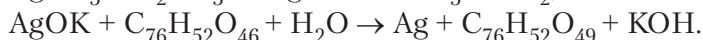
1. Метод відновлення з розчину нітрату срібла відновниками (а, б):

а) 1 %-м розчином цитрату натрію за схемою



Досліджено дві початкові концентрації срібла в розчинах — 0,1142 і 0,4569 г/л. Час кип'ятіння розчину — 1 год;

б) 0,1 %-м розчином таніну в присутності буферного розчину (рН = 9,8). Температура, при якій проводили синтез, дорівнювала 20 °С. Реакція відновлення срібла відбувається за схемою



Початкові концентрації срібла у розчині — 0,669 та 2,68 г/л.

2. Метод термічного наплення у вакуумі (не менш ніж 10⁻⁴ Па) на установці ВУ-1А; час наплення — 3 хв [5].

Об'ємну ємність АВВНМ визначали до та після посадки на їхню поверхню НЧС за поглинанням парів бензолу.

Концентрацію срібла в розчині розраховували за стандартною методикою згідно з ГОСТ 12555.

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

З метою встановлення складу хімічних елементів проведено енергодисперсійний рентгенівський аналіз зразків.

Результати досліджень та їх обговорення. АВВНМ отримано з гідратцелюлози методом піролітичного синтезу. Наявність значної кількості ненасичених зв'язків забезпечує як загальні сорбційні, так і високі хемосорбційні властивості АВВНМ щодо широкого

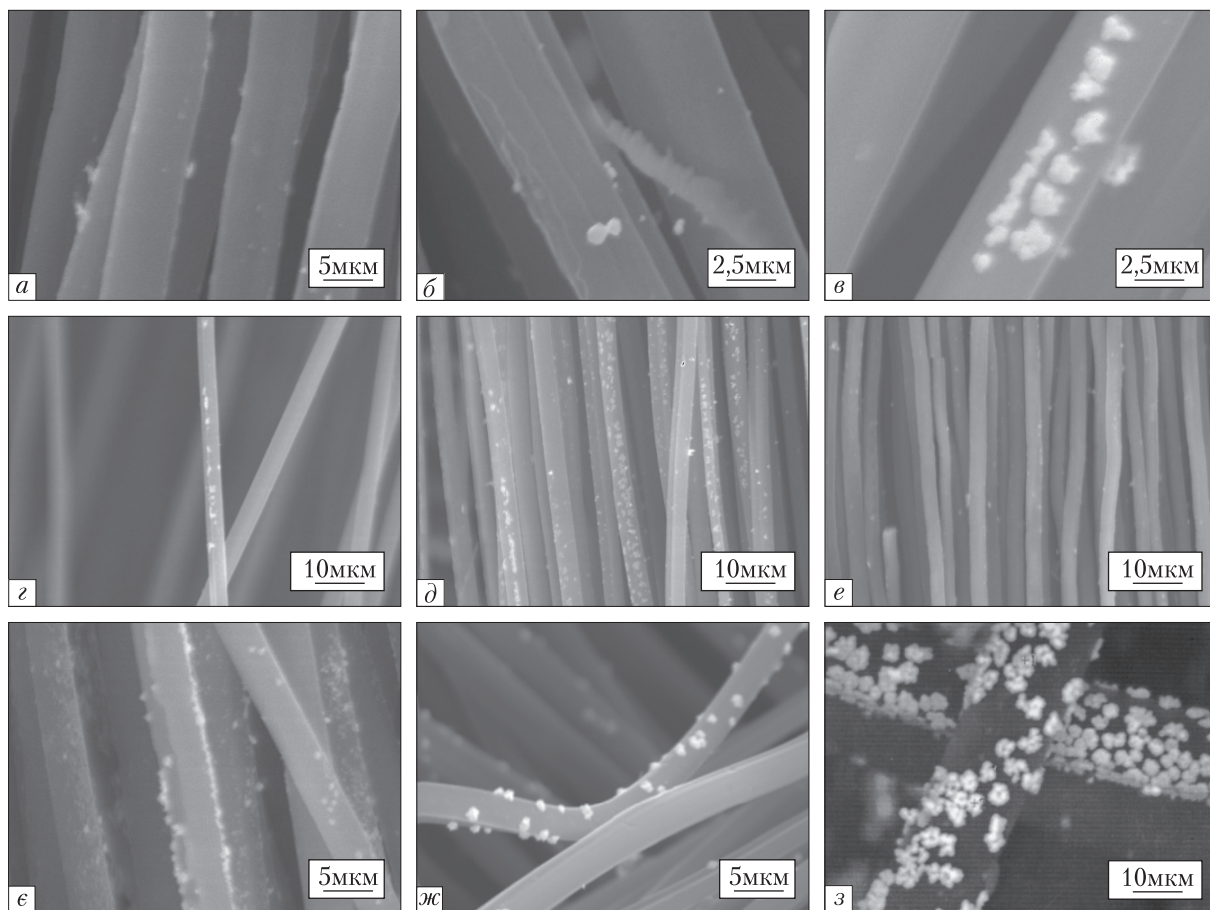


Рис. 1. Мікроструктура АВВНМ з вихідною об'ємною ємністю 0,344; 0,5–0,6 та 1,0 см³/г при початковій концентрації срібла в розчині 0,4569 г/л (а, б, в) і 0,1142 г/л (z, д, е) (відновник – цитрат натрію) та 2,68 г/л (е, ж, з) (відновник – танін)

Характеристики пористої структури АВВНМ (залежно від ступеня випалу), визначені за сорбцією парів бензолу

| Активация (випал), % | Основні параметричні характеристики | | | | | |
|----------------------|-------------------------------------|----------|-------|---------------------------------|------------------|----------|
| | Об'єм пор, см ³ /г | | | Основні характеристики мікропор | | |
| | V_{mi} | V_{me} | V_s | W_0 , см/г | E_0 , кДж/моль | X , нм |
| 18 | 0,18 | 0,03 | 0,21 | 0,18 | 27,0 | 0,46 |
| 25 | 0,26 | 0,06 | 0,32 | 0,27 | 27,1 | 0,48 |
| 37 | 0,28 | 0,22 | 0,50 | 0,99 | 28,0 | 0,54 |
| 41 | 0,51 | 0,25 | 0,76 | 0,51 | 18,6 | 0,87 |
| 55 | 0,56 | 0,35 | 0,91 | 0,56 | 15,9 | 0,91 |
| 66 | 0,65 | 0,33 | 0,98 | 0,64 | 14,8 | 0,93 |
| 72 | 0,80 | 0,31 | 1,11 | 0,79 | 14,7 | 0,98 |

Примітка. V_{mi} – об'єм мікропор; V_{me} – об'єм мезопор; V_s – сумарний об'єм пор; W_0 – граничний обсяг адсорбційного простору; E_0 – характеристична енергія адсорбції; X – напівширина щілин мікропор для максимуму кривої розподілу.

спектра речовин різного походження. Пориста структура АВВНМ, а отже і різні поглинальні властивості, залежать від умов карбонізації та активації водяним паром (таблиця).

Згідно з даними таблиці, загальний об'єм пор зростає зі збільшенням ступеня випалу. При цьому найбільше зростання відбувається за рахунок утворення мікропор, об'єм мезопор також зростає, але після досягнення ступеня випалу в 55 %, його ріст зупиняється.

Досліджено морфологію різнопористих зразків АВВНМ після сорбції частинок срібла з різних срібловмісних розчинів та іммобілізованих методом термічного напилення у вакуумі. На рис. 1, *a–e* наведено мікроструктуру зразків АВВНМ з вихідною об'ємною ємністю 0,344; 0,5–0,6 та 1,0 см³/г після іммобілізації на їхню поверхню НЧС з розчинів нітрату срібла з відновлювачем цитратом натрію. Цей метод забезпечує утворення НЧ із середнім розміром 45–50 нм та агломератів різних розмірів і форми в діапазоні 60–200 нм [5].

Як впливає з аналізу отриманих даних (див. рис. 1, *a–e*), з підвищенням концентрації срібла у розчині збільшується як концентрація НЧС, осаджених на поверхню АВВНМ, так і розмір та кількість агломератів, тобто повинна зменшуватися площа їх реакційної поверхні і пов'язана з нею антисептична дія самого срібла. Об'ємна ємність зразків після посадки срібла (відновник цитрат натрію) для малої вихідної ємності АВВНМ збільшується (для $V_s = 0,344$ до $0,73$ см³/г; для $V_s = 0,5 \div 0,6$ до $0,76$ см³/г). При великій вихідній ємності зразка вона дещо зменшується (для $V_s = 1,0$ до $0,84$ см³/г).

Таким чином, результати досліджень показали, що в процесі осадження НЧС із розчинів у присутності цитрату натрію зразок АВВНМ з поверхнею $V_s = 1,0$ см³/г є оптимальним.

Також нами проведено іммобілізацію срібла на зразки АВВНМ з об'ємною ємністю 0,344; 0,5÷0,6 та 1,0 см³/г з розчину нітрату срібла відновником таніном. Початкова концентрація срібла у розчині становила 0,669 та 2,68 г/л. При цьому утворюються НЧС сферичної форми з середнім розміром 25 нм [5].

На рис. 1, *ε–з* наведена мікроструктура АВВНМ різної пористості після нанесення срібла з розчину AgNO₃. Як видно з отриманих даних, срібло на зразках АВВНМ у випадку $V_s = 1,0$ см³/г має вигляд агломератів зірчастої конфігурації одного розміру, а у випадку $V_s = 0,5 \div 0,6$ см³/г відрізняється як за розміром скупчень, так і за формою. Відомо [6], що збільшення розміру частинок у часі відбувається через те, що крупні частинки більш стабільні з точки зору термодинаміки. Можна припустити, що мікроскопічно помітні частинки металу є ансамблями більш дрібних частинок розміром 3–50 нм.

Ми прагнули не тільки забезпечити посадку на поверхні АВВНМ срібла з нітратної солі в присутності відновників, зокрема таніну, але й зберегти поглинальну здатність волокон без значних змін їхньої об'ємної ємності. Встановлено, що об'ємна ємність зразків після іммобілізації срібла на АВВНМ, як і в присутності цитрату натрію, у випадку $V_s = 0,5 \div 0,6$ см³/г збільшується до $0,71$ см³/г, а у випадку $V_s = 1,0$ см³/г зменшується до $0,83$ та $0,9$ см³/г за різних концентрацій срібла в розчині. При цьому забезпечується значний сорбційний потенціал вуглецевої матриці. Це узгоджується з даними літератури як щодо зменшення [7], так і щодо збільшення сорбційної ємності волокнистих матеріалів з розвинутою поверхнею та покращення в останньому випадку кінетичних параметрів сорбційного процесу після фіксації на них неорганічних модифікаторів з газових та рідких середовищ [8].

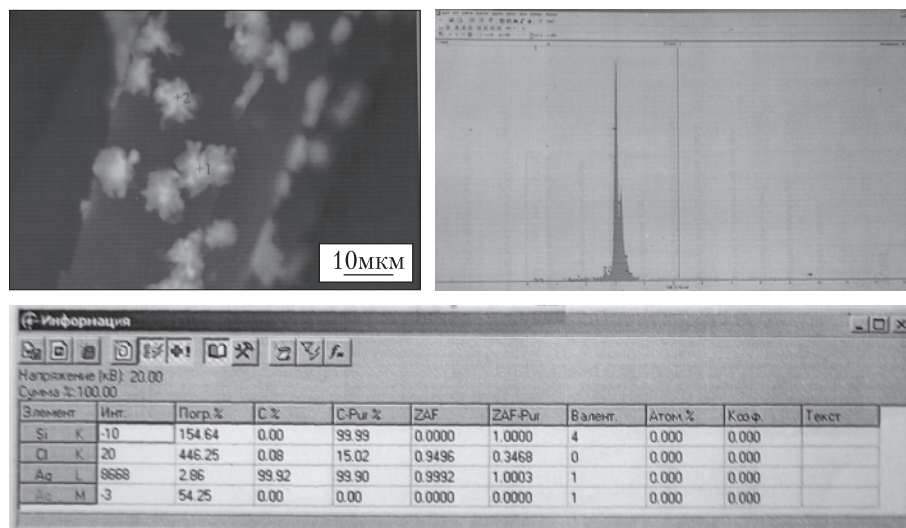


Рис. 2. Загальний вигляд, вміст хімічних елементів на зразку АВВНМ у випадку $V_s = 1,0 \text{ см}^3/\text{г}$ при концентрації срібла в розчині 2,68 г/л та фрагмент рентгенограми в окремо обраній точці

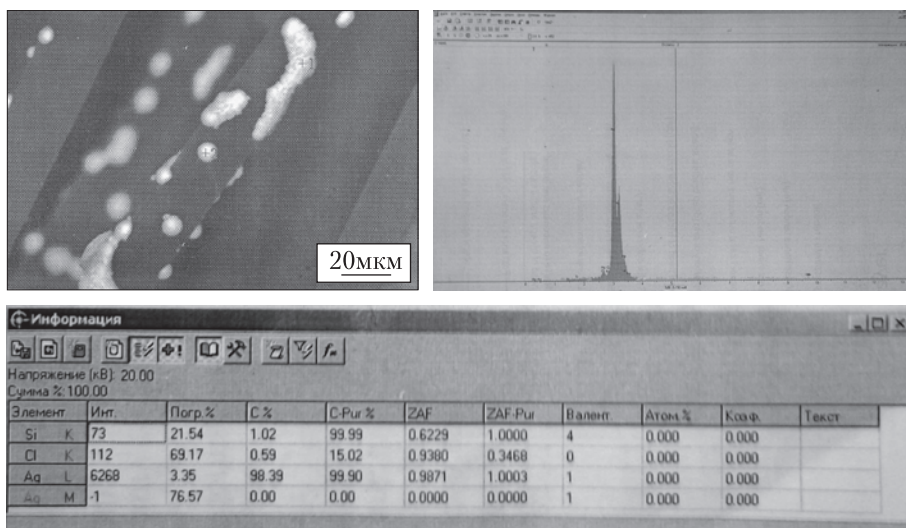


Рис. 3. Загальний вигляд, вміст хімічних елементів на зразку АВВНМ у випадку $V_s = 0,5 \pm 0,6 \text{ см}^3/\text{г}$ при концентрації срібла в розчині 2,68 г/л та фрагмент рентгенограми в окремо обраній точці

Нами проведено також енергодисперсійний рентгенівський аналіз вмісту хімічних елементів для зразків АВВНМ з різною пористістю (рис. 2, 3) із розчину з вихідною концентрацією срібла 2,68 г/л (відновник танін). Порівнюючи вміст срібла в місцях його скупчення на зразках АВВНМ різної ($V_s = 1,0$ та $V_s = 0,5 \pm 0,6 \text{ см}^3/\text{г}$) об'ємної ємності (див. рис. 2, 3), ми не виявили залежності цього показника від ступеня пористості матеріалу.

Таким чином, природа відновника, за даними [6], впливає на розподіл частинок металу. На підставі результатів порівняння дії двох відновників — цитрату натрію та таніну — мож-

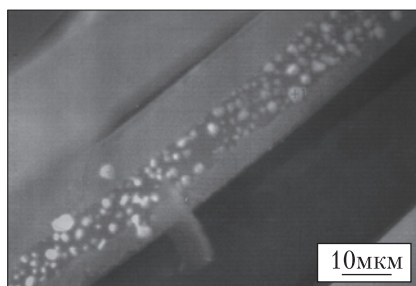


Рис. 4. Загальний вигляд та вміст хімічних елементів на зразку АВВНМ у випадку $V_s = 1,0 \text{ см}^3/\text{г}$ в окремо обраній точці

| Елемент | Инт. | Порп.% | С % | С.Pur% | ZAF | ZAF.Pur | Валент. | Атом.% | Коеф. | Текст |
|---------|------|--------|-------|--------|--------|---------|---------|--------|-------|-------|
| Si | K | 9.11 | 4.59 | 99.99 | 0.6299 | 1.0000 | 4 | 0.000 | 0.000 | |
| Cl | K | 21.49 | 2.18 | 15.02 | 0.8999 | 0.3468 | 0 | 0.000 | 0.000 | |
| Aq | L | 1442 | 2.66 | 93.23 | 99.90 | 0.9484 | 1.0003 | 1 | 0.000 | 0.000 |
| Ag | M | -1 | 46.72 | 0.00 | 0.00 | 0.0000 | 0.0000 | 1 | 0.000 | 0.000 |

на зробити висновок про те, що у випадку використання таніну на поверхні АВВНМ осідає більша кількість НЧС та їх агломератів.

На наступному етапі дослідження іммобілізацію срібла на поверхню АВВНМ здійснювали за допомогою фізичного методу термічного напилення [5]. Мікроструктуру АВВНМ з вихідною об'ємною ємністю $1,0 \text{ см}^3/\text{г}$ після нанесення НЧС цим методом наведено на рис. 4. Товщина плівки на поверхні матриці — 216 \AA . Отримані дані свідчать про рівномірне розташування однорідних за розміром агломератів НЧС по поверхні волокна. За даними [5], крім частинок сферичної форми, в напиленому прошарку присутні плоскі шестигранники, частинки октаедричної форми та стрижні із середнім розміром $30\text{--}60 \text{ нм}$.

У разі нанесення срібла методом термічного напилення у вакуумі точковий аналіз скупчень зафіксував (див. рис. 4) дещо нижчий порівняно з рідиннофазним нанесенням вміст срібла ($93,23 \%$). Встановлено, що після нанесення срібла об'ємна сорбційна ємність дослідженого зразка зменшувалася незначним чином порівняно з початковою: $V_s = 0,92$ проти вихідної $1,0 \text{ см}^3/\text{г}$.

Таким чином, встановлено ефективність нанесення срібла на активований вуглецевий волокнистий наноструктурний матеріал як хімічними, так і фізичними методами, вибір яких може бути обумовлений необхідними об'ємами та технічним забезпеченням. Показано, що загальний об'єм пор АВВНМ зростає зі збільшенням ступеня випалу. При цьому найбільше зростання відбувається за рахунок утворення мікропор, об'єм мезопор також зростає, але після досягнення ступеня випалу в 55% його ріст зупиняється.

Виявлено вплив природи відновника на форму та розподіл агломератів срібла на зразках АВВНМ. На підставі даних порівняльного аналізу дії цитрату натрію та таніну, зроблено висновок, що у випадку використання таніну на поверхні АВВНМ осідає більша кількість НЧС та їх агломератів. У результаті посадки срібла різними способами на зразки АВВНМ різної об'ємної ємності зберігається значний залишковий сорбційний потенціал вуглецевої матриці, що при використанні його як антибактеріального матеріалу забезпечить поглинання патогенних мікроорганізмів та їх знешкодження.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Букина Ю.А., Сергеева Е.А. Получение антибактериальных текстильных материалов на основе наночастиц серебра посредством модификации поверхности текстиля неравновесной низкотемпературной плазмой. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2012. **15**, № 7. С. 125–128.
2. Чекман И.С., Мовчан Б.А., Загородный М.И., Гапонов Ю.В., Курапов Ю.А., Крушинская Л.А., Кардаш М.В. Наносеребро: технологии получения, фармакологические свойства, показания к применению. *Мистецтво лікування*. 2008. № 5. С. 32–34.
3. Зінченко Т.О., Яворовський О.П., Цендра О.М., Лобанов В.В. Взаємодія наночастинки срібла з плазматичною мембраною: квантово-хімічне моделювання. *Довкілля та здоров'я*. 2011. № 2. С. 39–43.
4. Щербіцька О.В., Гарбуз В.В., Кліпов В.Д., Сергєєв В.П., Кононко І.В., Клевцов В.М., Лобунець Т.Ф., Уварова І.В. Дослідження процесів формування вуглецевих наноструктур при термодеструкції та карбонізації гідратцелюлозних волокон. *Наноструктурное материаловедение*. 2010. № 2. С. 24–31
5. Подлегаева Л.Н., Руссаков Д.М., Созинов С.А., Морозова Т.В., Швайко И.Л., Звиденцова Н.С., Колесников Л.В. Свойства наночастиц серебра, полученных восстановлением из растворов и термическим напылением в вакууме. *Ползуновский вестн.* 2009. № 3. С. 376–380.
6. Кравченко Т.А., Золотухина Е.В., Чайка М.Ю., Ярославцев А.Б. Электрохимия нанокompозитов метал-ионообменник. Москва: Наука, 2013. 500 с.
7. Спосіб одержання апікаційних срібловмісних композитів на основі волокнистих вуглецевих сорбентів: пат. 87513 Україна, МПК А61К 33/38; заявл. 23.08.2013. Опубл. 10.02.2014, Бюл. № 3.
8. Земскова Л.А. Модифицированные углеродные волокна: сорбенты, электродные материалы, катализаторы. *Вестн. ДВО РАН*. 2009. № 2. С. 39–52.

Надійшло до редакції 24.07.2019

REFERENCES

1. Bukina, Yu. A. & Sergeyeva, E. A. (2012). Production of antibacterial textile materials based on silver nanoparticles by modifying the surface of textiles with non-equilibrium low-temperature plasma. *Vestn. Kazan. Technol. Un-ta*, 15, No. 7, pp. 125-128 (in Russian).
2. Chekman, I. S., Movchan, B. A., Zagorodny, M. I., Gaponov, Yu. V., Kurapov, Yu. A., Krushinsky, L. A. & Kardash, M. V. (2008). Nanosilver: production technologies, pharmacological properties, indications for use. *Mystetstvo Likuvannia*, No. 5, pp. 32-34 (in Russian).
3. Zinchenko, T. O., Yavorovsky, O. P., Tsendra, O. M. & Lobanov, V. V. (2011). Interaction of silver nanoparticles with the plasma membrane: quantum-chemical modeling. *Environment and health*, No. 2, pp. 39-43 (in Ukrainian).
4. Scherbitska, O. V., Garbuz, V. V., Klipov, V. D., Sergeyev, V. P., Kononko, I. V., Klevtsov, V. M., Lobunets, T. F. & Uvarova, I. V. (2010). Investigation of processes of carbon nanostructures formation during thermal degradation and carbonization of hydrated cellulose fibers. *Nanostruktorno Materialovedenie*, No. 2, pp. 24-31 (in Ukrainian).
5. Podlegaeva, L. N., Russakov, D. M., Sozinov, S. A., Morozova, T. V., Shvayko, I. L., Zvidentsova, N. S. & Kolesnikov, L. V. (2009). Properties of silver nanoparticles obtained by reduction from solutions and by thermal sputtering in a vacuum. *Polzunovskiy Vestn.*, No. 3, pp. 376-380 (in Russian).
6. Kravchenko, T. A., Zolotukhina, E. V., Chayka, M. Yu., Yaroslavtsev, A. B. (2013). *Electrochemistry of metal-ion exchanger nanocomposites*. Moscow: Nauka (in Russian).
7. Pat. 87513 UA, IPC A61K 33/38, The method of synthesis of application silver-containing composites on the basis of fibrous carbon sorbents, Nikolaev, V. G., Sakhno, L. O., Ryabushko, V. I. & Erokhin, V. E., Publ. 02.10.2014 (in Ukrainian).
8. Zemskova, L. A. (2009). Modified carbon fibers: sorbents, electrode materials, catalysts. *Vestnik of the FEB of the RAS*, No. 2, pp. 39-52 (in Russian).

Received 24.07.2019

*І.В. Кононко, В.Д. Клипов, Н.В. Бошицька,
Л.С. Проценко, Н.В. Кононко*

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.Н. Францевича НАН України, Київ
E-mail: nata25lia@gmail.com

ОСОБЕННОСТИ ИММОБИЛИЗАЦИИ НАНОСЕРЕБРА НА АКТИВИРОВАННУЮ УГЛЕРОДНУЮ ВОЛОКНИСТУЮ НАНОСТРУКТУРНУЮ МАТРИЦУ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Исследованы процессы иммобилизации наночастиц серебра на активированную углеродную волокнистую наноструктурную матрицу (АВВНМ) разной объемной емкости — 0,344; 0,5–0,6 и 1,0 см³/г, которую осуществляли жидкофазным и газофазным методами. Установлено, что после иммобилизации серебра на образцы АВВНМ разной объемной емкости сохраняется значительный остаточный сорбционный потенциал углеродной матрицы, что даст ей возможность обеспечить поглощение и обезвреживание патогенных микроорганизмов при использовании в медицине.

Ключевые слова: *активированный углеродный волокнистый наноструктурный материал, наносеребро, иммобилизация, сорбция.*

*I.V. Kononko, V.D. Klipov, N.V. Boshytska,
L.S. Protsenko, N.V. Kononko*

I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine, Kyiv
E-mail: nata25lia@gmail.com

FEATURES OF THE IMMOBILIZATION OF NANOSILVER ON AN ACTIVATED CARBON FIBER NANOSTRUCTURAL MATRIX FOR THE DEVELOPMENT OF ANTIBACTERIAL MATERIALS FOR MEDICAL USE

The study of the processes of immobilization of silver nanoparticles upon the activated carbon fiber nanostructural matrix (ACFNM) of different volumetric capacities — 0.344; 0.5–0.6, and 1.0 cm³/g, carried out by the liquid-phase and gas-phase methods is performed. It is shown that the nature of the reducing agent affects the shape and distribution of silver agglomerates on ACFNM samples. Comparing the effect of sodium citrate and tannin, it is concluded that, in the case of tannin, a larger number of silver nanoparticles and their agglomerates on the surface of ACFNM is deposited. It is established that, after the immobilization of silver on ACFNM samples of different volumetric capacities, a significant sorption potential of the carbon matrix remains. This will give the opportunity for ACFNM to ensure the absorption and neutralization of pathogenic microorganisms, when used in medicine.

Keywords: *activated carbon fiber nanostructured material, nanosilver, immobilization, sorption.*