

ВПЛИВ НАНОРОЗМІРНОЇ БАКТЕРИЦИДНОЇ ДОБАВКИ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІПРОПІЛЕНОВИХ НИТОК

Л.С. Дзюбенко¹, М.В. Цебренко², О.О. Сап'яненко¹,
П.П. Горбик¹, І.А. Мельник²

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, ryash@i.ua

²Київський національний університет технологій та дизайну,
вул. Немировича-Данченка, 2, Київ, 01011, Україна, mfibers@ukr.net

Одержано поліпропіленові нитки, що містять комбіновану нанорозмірну добавку Ag/SiO₂. Вивчено вплив добавки на фазові переходи в поліпропілені (ПП), на фізико-хімічні властивості. Показано, що присутність нанорозмірної добавки розширює температурний інтервал плавлення ПП, що свідчить про формування кристалітів з ширшим розподілом за розмірами. За вмісту добавки 0,1–1 % мас. має місце поліпшення фізико-механічних властивостей: підвищення міцності на розрив та модуля пружності, зменшення коефіцієнта усадки за висушування. Встановлено, що поліпропіленові нитки, що містять добавку Ag/SiO₂, мають бактерицидні властивості, що важливо при використанні їх як шовного матеріалу в хірургічній практиці.

Вступ

Вироби з поліпропілену широко використовуються в багатьох галузях промисловості, а також у побуті. В хіміко-фармацевтичній промисловості фільтри на основі поліпропіленових мікрОВОЛОКОН знайшли застосування для очищення ін'єкційних розчинів, у харчовій – для фільтрування виноматеріалів, у побуті – для очищення води [1]. Поліпропіленові нитки широко застосовуються в хірургії як шовний матеріал, а сітки з поліпропіленових ниток – як ендопротези у відновлювальній хірургії [2]. Такі матеріали медичного призначення на основі поліпропілену відповідають основним вимогам, які поставлені до них, а саме: не піддаються деструкції та гідролізу, зберігають високу міцність на розрив та еластичність після десятиліть перебування в організмі. До переваг поліпропіленового шовного матеріалу відносять гнучкість, відсутність капілярності, надійність утримування вузла. Застосовується він там, де необхідна тривала фіксація країв рани.

Створення бактерицидних поліпропіленових матеріалів для потреб медицини є актуальним завданням, бо їх виробництво в Україні практично відсутнє. Завдання є досить складним, зважаючи на неполярність полімера та відсутність реакційноздатних функціональних груп, за допомогою яких можна було б закріпити потрібні фрагменти. Тому перспективним і актуальним шляхом вирішення проблеми є введення в поліпропілен бактерицидних добавок. Такий підхід має місце в зарубіжній практиці. Так фірмою Gore створено двошаровий біоматеріал на основі ПП з антимікробними компонентами (карбонатом срібла та діацетатом хлоргексидину) – Gore Dualmesh Plus [2].

Бактерицидні властивості срібла добре відомі. Препаратам срібла, як антисептикам, притаманний широкий спектр бактерицидної, віруліцидної та фунгіцидної дії, тому вони знаходять широке застосування в медичній практиці [3]. В останній час інтенсивно розробляються і виходять на ринок медичної продукції різноманітні препарати, що містять наночастинки срібла. Відомо, що властивості наночастинок речовини суттєво відрізняються від властивостей відповідних об'ємних

матеріалів. В наночастинках число поверхневих атомів і атомів всередині частинок співставно. А це призводить до змін фізико-хімічних властивостей наночастинок (теплопровідності, потенціалу іонізації, оптичних, каталітичних та інших властивостей) порівняно з великими частинками. «Наносрібло» може використовуватись як більш ефективний бактерицидний агент, особливо у випадках, коли не можна підвищувати вміст токсичних іонів срібла. Поєднання унікальних властивостей ПП з бактерицидною дією нанорозмірних частинок срібла дасть змогу створити нові полімерні матеріали медичного призначення.

Мета роботи – одержати поліпропіленові композитні нитки з добавкою Ag/SiO₂ та дослідити їх фізико-хімічні та бактерицидні властивості.

Експериментальна частина

Для одержання ниток використовували ізотактичний ПП марки 21060 (ТУ 6-05-1756-78) виробництва Лисичанського хімічного заводу з $T_{пл} 168^{\circ}C$ та в'язкістю розплаву 300 Па·с за напруги зсуву $\tau = 5,69 \cdot 10^4$ Па. Всі суміші ПП з добавками одержували екструзією на лінії ЛПП-25. Тонкий розподіл добавки в розплаві ПП досягався за наступних умов: зазор між рухомим та нерухомим дисками складав 4,8 мм. Саме така величина проміжку забезпечувала тонкий рівномірний розподіл добавки в масі полімеру. Після виходу із фільтри рідинні струмені приймалися в охолоджувальну ванну, в якій підтримувалась температура води 13–15° С. Продуктивність процесу складала 15 кг/год, фільтрне витягування $\Phi_{в}=200$ %. Сформовану мононитку витягували до ступеня $\lambda=7$ за температури 140 – 150° С.

Безперечні переваги для одержання наноструктурованих матеріалів дає нанесення речовини в нанорозмірному стані на поверхню інертного носія. Комбінована добавка Ag/SiO₂ створювалася на основі пірогенного кремнезему Асил з величиною питомої поверхні 320 м²/г (А-300, ТУ У 24.6055402090032003) виробництва Калуського експериментального заводу ІХП НАН України. Методика одержання комбінованої добавки базувалась на відновленні іонів Ag⁺ глюкозою з нанесеного адсорбцією з розчину на поверхню частинок кремнезему нітрату срібла. Після проведення реакції відновлення іонів срібла дисперсну добавку промивали дистильованою водою, потім етиловим спиртом і сушили протягом доби на повітрі, потім – у сушильній шафі за температури 50° С впродовж 10 год, після чого прожарювали в муфельній печі.

Лінійну густину Т вимірювали згідно з ГОСТ 10878-70. Міцність Р, розривне видовження ϵ визначали за допомогою розривної машини КТ 7010 AZ (Таїланд) згідно з ГОСТ 6611.2-73. Початковий модуль розраховували за формулою $E = I_0 P_{3\%} / (I_1 - I_0) S$, де I_0 – початкова затискна довжина (0,5 м), I_1 – довжина нитки (м) після видовження до 3 %; S – площа поперечного перетину нитки (мм²); $P_{3\%}$ – міцність нитки за видовження до 3 % (Н). Гігроскопічність (%) визначали згідно з ГОСТ 3816-81. Методика базується на фіксації зміни маси зразка під впливом поглинання вологи за вологості повітря 98 %.

Для визначення розмірів частинок срібла, що утворилися під час реакції відновлення іонів срібла, а також їх наявності в поліпропіленових композитних нитках реєстрували спектри відбиття порошків та ниток на спектрометрі Perkin Elmer Lambda 35. З метою вивчення закономірностей фазових переходів полімерів у поліпропіленових та композитних нитках застосовували метод диференціального термічного аналізу. Запис термограм здійснювали за допомогою дериватографа Q-1500 D фірми MOM, Будапешт. Використовували платинові тиглі, як еталон брали порошок Al₂O₃. Термограми процесу плавлення реєстрували за швидкості нагрівання 5 С/хв в інтервалі температур від кімнатної до 200° С, а потім записували криві кристалізації розплаву за швидкості охолодження 1,5° С/хв. З термограм визначали температури початку плавлення (T_1), плавлення ($T_{пл}$), завершення плавлення (T_2), а

також температури початку кристалізації (T_3), кристалізації ($T_{кр}$), температури завершення кристалізації ПП (T_4). Точність визначення температур плавлення та кристалізації складала $\pm 2^\circ \text{C}$.

Результати та їхнє обговорення

Для вибору температурних умов обробки з метою видалення органічної частини з модифікованої дисперсної добавки аналізували дані диференціального термічного аналізу (рис. 1). З кривих ДТА та ДТГ видно, що процес термодеструкції та видалення летких завершується за температури, близької до 420°C . Тому термообробку здійснювали за температури 420°C впродовж 90 хв. Порошок злегка розтирали в агатовій ступці та просіювали через сито для запобігання гріту. Одержаний зразок був пухкий на вигляд, мав блідо-кремове забарвлення, площа питомої поверхні складала $215 \text{ м}^2/\text{г}$.

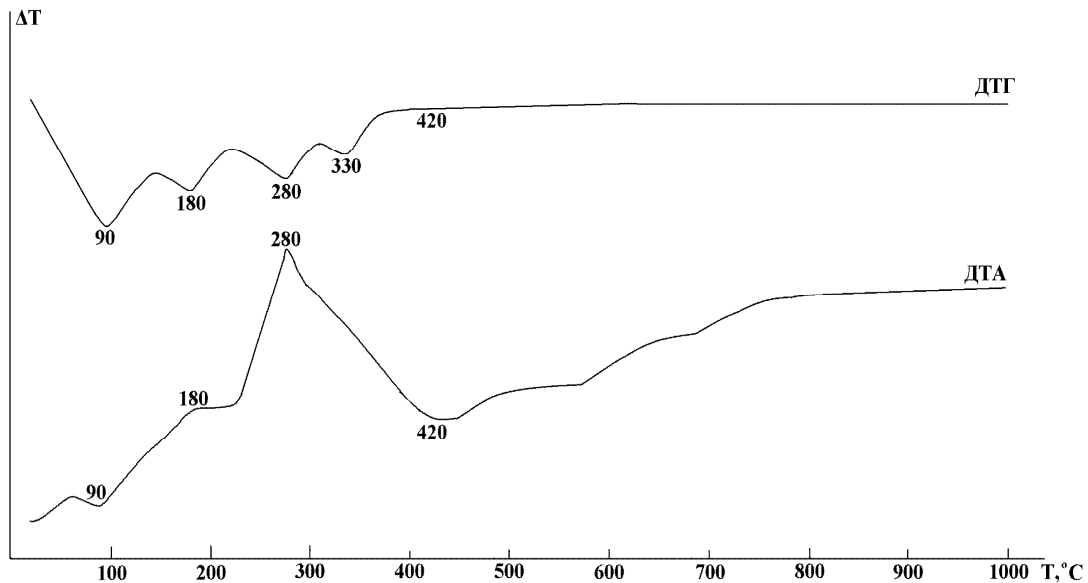


Рис. 1. Дериватограма зразка, висушеного попередньо на повітрі за кімнатної температури та досушеного за 50°C впродовж 10 год.

Спектри поглинання зразка, зареєстровані послідовно на кожній стадії одержання, а саме: для висушеного попередньо на повітрі (крива 1), потім для цього ж зразка, витриманого у сушильній шафі за 50°C впродовж 10 год (крива 2), а далі після цих двох стадій прожареного у муфельній печі за 400°C впродовж 90 хв, наведено на рис. 2. В спектрах зразків 1 та 2 присутня уширена смуга поглинання за 440 нм . Відомо, що смуга поглинання біля 420 нм пов'язана з плазмонним резонансом і характерна для наночастинок срібла з розмірами до 10 нм [4]. У спектрі зразка 3 наявні смуги поглинання за 330 нм , вузька та інтенсивна, а також за 490 та 590 нм – уширені та слабкіші порівняно з попередньою. Смуги поглинання за 290 та 330 нм згідно з [5, 6], відповідають кластерам з 8 атомів срібла. Зсув максимуму поглинання до 440 нм (спектри 1 і 2) та до 490 та 590 нм (спектр 3) може вказувати на те, що відновлене срібло частково агреговане і перебуває у вигляді наночастинок з певним розподілом за розмірами.

Нитки, одержані з вихідного ПП, безбарвні, прозорі, блискучі на вигляд. Композитні нитки на основі ПП з різним вмістом комбінованої добавки також блискучі та прозорі, але мають жовте забарвлення від ледь помітного відтінку для ниток із низькою концентрацією добавки, $0,1 \text{ \% мас.}$, до інтенсивного – для ниток із більшим вмістом добавки.

На рис. 3 наведено спектри ниток у видимій та УФ областях, що містять добавку Ag/SiO₂, зареєстровані відносно аналогічних ниток з ПП без добавки Ag/SiO₂.

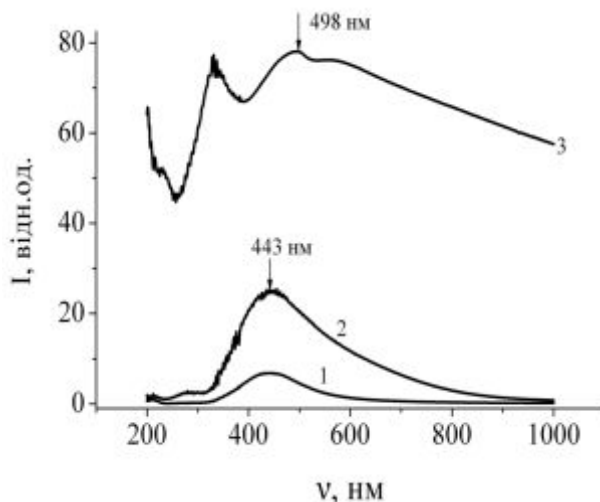


Рис. 2. Спектри поглинання для зразка Ag/SiO₂, зареєстровані на різних стадіях одержання: 1 – висушеного за кімнатної температури; 2 – досушеного в сушильній шафі за 50° С; 3 – прожареного за 420 °С.

Як видно з рис. 3, у спектрах відбиття композитних ниток присутні смуги 300 нм та 420 нм, що відповідають кластерам та наночастинкам срібла відповідно. Найчіткіше ці смуги в спектрі видно для поліпропіленових ниток, що містять 1 % мас. комбінованої добавки. Проте, і для ниток з меншим вмістом добавки ці смуги в спектрі присутні.

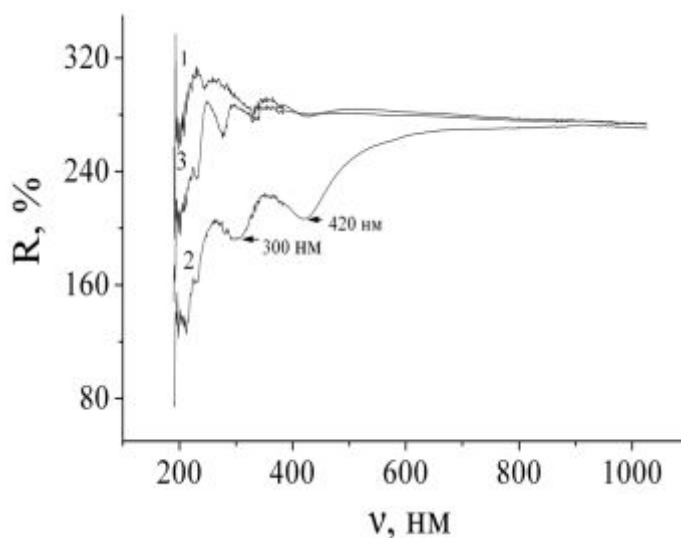


Рис. 3. Спектри відбиття композитних ниток з Ag/SiO₂ на основі поліпропілену, зареєстровані відносно ниток з вихідного поліпропілену: 1 – ПП+0,1 мас. % Ag/SiO₂; 2 – ПП+1,0 % мас. Ag/SiO₂; 3 – ПП+0,5 % мас. Ag/SiO₂.

Дослідження ниток методом ДТА (табл. 1) показали, що присутність добавки в нитках впливає на температурні характеристики фазових переходів у ПП: розширюється інтервал плавлення ПП, що свідчить про формування кристалітів з ширшим розподілом за розмірами. Більш суттєве розширення інтервалу плавлення характерно для ниток із більшим вмістом нанорозмірної добавки – 0,5–1 % мас. Видно, що для композитних ниток спостерігається також зростання температури основного піку плавлення, що вказує на те, що основна частка кристалітів була сформована за більш високої

температури. Має місце також підвищення температури початку кристалізації та кристалізації ПП за присутності нанорозмірних частинок (табл. 1). Відомо, що за низького вмісту твердих дисперсних добавок частинки останніх слугують штучними зародкоутворювачами. Кристалізація полімера відбувається за більш високої температури, тобто за умов, ближчих до рівноважних. Тому кристалізація ПП за більш високої температури сприяє формуванню більших та досконаліших кристалітів [7].

Присутність нанорозмірної добавки в нитках підвищує їхні фізико-хімічні властивості, а саме: зростає показник міцності на розрив P та модуль пружності E , зменшується коефіцієнт усадки K при висушуванні за температури 150°C . Такі зміни властивостей ниток можуть бути викликані формуванням більш досконалої структури на надмолекулярному рівні.

Таблиця 1. Температурні характеристики плавлення та кристалізації ниток

Нитки, $\lambda=7$	Плавлення, $T^\circ\text{C}$				Кристалізація, $T^\circ\text{C}$			
	T_1	$T_{\text{пл}}$	T_2	$\Delta T_{\text{пл}}$	T_3	$T_{\text{кр}}$	T_4	$\Delta T_{\text{кр}}$
ПП	146	154; 164; 170	186	40	118	113	104	14
ПП+0,1 % Ag/SiO ₂	150	162; 174	192	42	124	120	110	14
ПП+0,5 % Ag/SiO ₂	147	157; 174	192	45	125	121	112	13
ПП+1,0 % Ag/SiO ₂	145	152; 174	190	45	122	116	106	16

Відомо, що поліпропіленові нитки не гігроскопічні, для них характерні низькі значення показника гігроскопічності ϕ (табл. 2). Введення комбінованої добавки Ag/SiO₂ несуттєво підвищує цей показник. Збереження показника гігроскопічності для композитних ниток, практично на рівні вихідної поліпропіленової нитки, є важливим фактором у плані можливості використання їх як шовного матеріалу в хірургії.

Таблиця 2. Фізико-хімічні властивості ниток на основі поліпропілену

Нитки, $\lambda=7$	T , текс	P , МПа	ϵ , %	E , МПа	ϕ , %	K , %
ПП	4,0	400	8,9	5300	0,20	11,0
ПП+0,1 % Ag/SiO ₂	4,1	540	14,5	7500	0,20	8,7
ПП+0,5 % Ag/SiO ₂	5,0	510	14,6	6400	0,25	8,4
ПП+1,0 % Ag/SiO ₂	4,8	410	11,1	6200	0,30	8,3

Ступінь антимікробної активності композитних ниток визначали за шириною зони затримки росту мікроорганізмів навколо зразків (у мм). В табл. 3 наведено результати досліджень антибактеріальних властивостей поліпропіленових ниток, що містять 0,5 % мас. Ag/SiO₂.

Таблиця 3. Бактерицидні властивості поліпропіленових ниток з добавкою Ag/SiO₂

№ зразка	Діаметри затримки росту колоній бактерій, мм						
	St.aureus ATCC 25923	St.aureus ATCC 6538	E.coli ATCC 225922	P.vulgaris ATCC 4636	Ps.aeuorg. ATCC 27853	Ps.aeuorg. ATCC 9027	C.albicans ATCC 855/653
	1	2,5±0,6	3,3±0,5	2,3±0,5	1,7±0,5	1,7±0,5	1,6±0,5
2	13,7±1,1	13,5±0,9	3,7±1,7	11,3±1,3	11,2±1,2	11,0±0,9	x
3	11,2±1,2	11,2±0,8	11,1±0,9	9,5±0,9	10,0±0,9	10,1±0,8	7,8±0,8

Зразок №1 – суха поліпропіленова нитка, що містить 0,5 % мас. нанорозмірного Ag/SiO₂, яку помістили на засіяне бактеріями живильне середовище (поверхня розчину агару).

Зразок №2 – нитку витримували в 0,5 мл фізіологічного розчину, який потім зливали в лунки з засіяним бактеріями живильним середовищем (поверхня розчину агару).

Зразок №3 – нитку витримували в 0,5 мл фізіологічного розчину, яким потім змочували диски фільтрувального матеріалу, які клали зверху на засіяне бактеріями живильне середовище (поверхня розчину агару).

При порівнянні результатів дії зразка 1 зі зразками 2 і 3 видно, що суха нитка, поміщена в живильне середовище, засіяне бактеріями, не проявляє бактерицидності: діаметри затримки росту колоній бактерій перебувають у межах похибки. Нитки, які певний час перебували в фізіологічному розчині (зразки 2 і 3), бактерицидну дію проявляють. Це свідчить про те, що необхідний певний час для виходу іонів срібла на границю розділу поверхня нитки – рідина. Отже, одержані нами поліпропіленові нитки, що містять добавку Ag/SiO₂, проявляють бактерицидні властивості.

Висновки

Одержано комбіновану добавку Ag/SiO₂, що містить нанорозмірні частинки, для введення в поліпропілен. Сформовано та досліджено композитні нитки на основі поліпропілену з добавкою Ag/SiO₂. Показано, що присутність добавки впливає на формування кристалічної структури та поліпшує фізико-хімічні характеристики ниток. Встановлено, що поліпропіленові композитні нитки проявляють бактерицидні властивості.

Література

1. Глубіш П.А., Ірклей В.М., Клейнер Ю.Я., Резанова Н.М., Цебрєнко М.В., Кернер С.М., Омельченко В.Д., Турчаненко Ю.Т. Високотехнологічні, конкурентоспроможні і екологічноорієнтовані волокнисті матеріали та вироби з них. – Київ: Арістей, 2007. – С. 37 – 78.
2. Поварихина О.А. Синтетические эксплантаты в абдоминальной хирургии // Журн. по клинической фармакологии и рациональной фармакотерапии ФАРМ-индекс-Практик. – 2005. – Вып. 8. – С. 32–35.
3. Блажитко Е.М, Бурмистров В.А., Колесников А.П., Михайлов Ю.И., Родионов П.П. Серебро в медицине. – Новосибирск: Наука, 2004. – 254 с.
4. Bogdanchikova N., Petranovskii V., Sugi Y., Fuentes S. Role of pH stabilization of two types of silver clusters / React. Kinet. Catal. Lett. – 1999. – V. 67, N 2. – P. 371–374.
5. Абгалимов Е.В. Механизм формирования кластеров и наночастиц серебра при восстановлении его ионов в водных растворах в присутствии полиэлектролитов. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. / Москва, 2008. – 27 с.
6. Крилова Г., Єременко Г., Смірнова Н. Фотохімічна генерація нанорозмірних частинок срібла в мезопористих SiO₂ плівках // Фізика і хімія твердого тіла – 2006. – Т. 6, № 1. – С. 50–55.
7. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. – Київ: Наук. думка, 1980. – 264 с.

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНОЙ БАКТЕРИЦИДНОЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ НИТЕЙ

Л.С. Дзюбенко¹, М.В. Цебренько², А.А. Сапьяненко¹,
П.П. Горбик¹, И.А. Мельник²

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, ryash@i.ua
²Киевский национальный университет технологий и дизайна
ул. Немировича-Данченко, 2, Киев, 01011, Украина, mlfibers@i.com.ua

Получены полипропиленовые нити, содержащие комбинированную добавку Ag/SiO₂. Изучено влияние добавки на фазовые переходы в полипропилене (ПП), и физико-химические свойства. Показано, что присутствие наноразмерной добавки в нитях расширяет температурный интервал плавления ПП, что свидетельствует о формировании кристаллитов с более широким распределением по размерам. При содержании добавки 0,1–1 % мас. имеет место улучшение физико-химических свойств: повышение прочности на разрыв и модуля упругости, уменьшение коэффициента усадки при высушивании. Установлено, что полипропиленовые нити, содержащие добавку Ag/SiO₂, имеют бактерицидные свойства, что важно для использования их в качестве шовного материала в хирургической практике.

THE INFLUENCE OF NANOSIZED BACTERIOSTAT ON PROPERTIES OF POLYPROPYLENE FIBERS

L.S. Dzubenko¹, M.V. Tsebrenko², O.O. Sapyanenko¹,
P.P. Gorbyk¹, I.A. Mel'nyk²

¹Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, ryash@i.ua
²Kyiv National University for Technologies and Design,
²Nemyrovych-Danchenko Str., Kyiv, 01011, Ukraine, mlfibers@ukr.net

Polypropylene strings containing combined nano-dimensional addition were prepared. The influence on phase transitions and physico-chemical properties in polypropylene (PP) was studied. It is shown that presence of nanodimensional addition is broadening the temperature range of PP melting, so indicating crystallites' formation of more broad dimensional dispersion. The improving of physico-mechanical properties at its content of 0.1 – 1 % mass. takes place: increase of tensile strength and modulus of elasticity, decrease of shrinkage factor at drying conditions. It has been found that polypropylene strings containing Ag/SiO₂ addition have bactericidal properties what is important for their use as seam materials in surgery practice.