

УДК 541.183+546.57+544.23

Получение композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, обладающих бактерицидными свойствами

**Е.А. Вишнякова^а, Г.Е. Селютин^а,
Ю.Ю. Гаврилов^а, С.В. Сайкова^б, А.С. Романченко^а,
Е.В. Мазурова^а, А.Н. Кокорина^а, Ю.Л. Михлин^{а*}**
*^а Институт химии и химической технологии СО РАН,
Россия 660036, Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24
^б Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Received 06.09.2013, received in revised form 22.09.2013, accepted 29.11.2013

*Изучено влияние способа введения серебра в сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) на состояние серебра, морфологию композита, его антимикробную активность и механические свойства с использованием растровой электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Бактерицидная активность относительно *E. Coli* оценена для ряда коллоидных растворов наночастиц и растворов солей серебра, порошка СВМПЭ после нанесения на него металлов и пластин, полученных при высокотемпературном прессовании порошка. Активность зависит от природы раствора металла и обычно снижается после прессования. Наибольшим антимикробным действием обладают компактные образцы с достаточной пористостью, пропитанные водно-спиртовым раствором нитрата серебра после формования; серебро в них находится преимущественно в металлической форме в области микрометровых пор. Истираемость такого композита примерно вдвое выше, чем непористых образцов, в том числе полученных прессованием порошков с нанесенными металлами.*

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, серебро, композит, бактерицидная активность, истираемость.

Введение

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) и композитные материалы на его основе обладают высокими механическими свойствами и химической стойкостью при низкой плотности, что делает их перспективным конструкционным материалом для широкого круга приме-

ний [1-3]. Для использования в сельскохозяйственной и пищевой промышленности, медицине необходимы материалы, сочетающие механическую прочность, стойкость к ударным воздействиям и истиранию с бактерицидными свойствами. Последние достигаются введением в материал бактерицидных добавок – органических веществ, комплексов или наночастиц серебра, меди, оксидов металлов [4]. Серебро как антимикробное, противовирусное и фунгицидное вещество с широким спектром действия привлекает наибольшее внимание в последние годы [4-7]. Хотя механизм его действия и остается дискуссионным, наиболее вероятным считается воздействие ионов серебра, которые генерируются наночастицами металла или его соединениями при контакте с окружающей средой [6]. Конструкционный композитный материал должен обладать морфологией, обеспечивающей необходимую концентрацию металла на поверхности, в частности оптимальные число и размеры пор при сохранении высоких механических свойств, при этом введение серебра в полимерную матрицу осложняется сильной гидрофобностью СВМПЭ. Предложен ряд методов получения бактерицидных полимерных композитов, включающих серебро [2-4], однако работы по синтезу композитов на основе полиэтилена, в особенности сверхвысокомолекулярного, единичны, а предложенные методики пригодны для производства в основном упаковочной пленки [4, 7-9], но не объемного конструкционного материала. Целью настоящей работы была разработка способа внедрения серебра в матрицу СВМПЭ для получения композита, обладающего бактерицидными свойствами в неблагоприятных условиях (в присутствии хлорид-ионов) и сохраняющего высокую устойчивость к истиранию.

Материалы и методики эксперимента

В экспериментах использовали порошкообразный СВМПЭ с молекулярной массой 6,5 млн-г/моль и средним размером гранул 120 мкм производства компании Braskem (Бразилия). Растворы серебра готовили из реактивов квалификации х.ч. и бидистиллированной воды. Наночастицы серебра синтезировали по нескольким методикам. Золь, стабилизированный желатозой, получали смешением равных объемов раствора 0,01 М нитрата серебра, гидролизата желатина и свежеприготовленного охлажденного раствора 0,01 М боргидрида натрия в качестве восстановителя. Конечный продукт представлял собой золь коричнево-оранжевого цвета, устойчивый в течение минимум недели. Для синтеза железо-цитратного гидрозоля (золь Carey Lea [10]) смесь 3,5 мл раствора $\text{Na}_3\text{cit}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (400 г/л) и 2,5 мл свежеприготовленного раствора $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (300 г/л) добавляли при перемешивании к 2,5 мл нитрата серебра (100 г/л). Черно-синий осадок коагулировавшего серебра центрифугировали, 2-3 раза редиспергировали в 5 мл воды и пересаждали с 5 мл 1 М KNO_3 , последний раз осадок редиспергировали в воде с получением золя темно-коричневого цвета с концентрацией серебра $6\cdot 10^{-2}$ М.

Изучение образцов с помощью растровой электронной микроскопии проводили на микроскопе ТМ-1000 (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ. Рентгеновские фотоэлектронные спектры получены на спектрометре Specs (Германия) при возбуждении немонохроматизированным излучением $\text{MgK}\alpha$ рентгеновской трубки при энергии пропускания полусферического энергоанализатора Phoibos 150 MCD9 20 эВ (обзорные спектры) или 8 эВ (спектры высокого разрешения).

Антибактериальную активность золей и композитов оценивали относительно грамм-отрицательных бактерий *E. coli* ATCC 25922. Исследуемую музейную культуру сначала культивировали на плотной питательной среде, затем готовили суспензию микроорганизмов с концентрацией $1,5 \times 10^8$ КОЕ/мл, что визуально соответствует 0,5 по Мак-Фарланду. Далее приготовленную суспензию засеивали сплошным газоном на чашки Петри с питательной средой. После этого на соответствующие участки наносили каплю золя. Чашки с посевами инкубировали 18-20 ч в термостате при 37 °С, после чего измеряли величину зоны задержки роста микроорганизмов. Исследование подтвердило наличие антибактериальной активности у образцов золей серебра и растворов 1-10 мМ AgNO₃. Для исследований компактного материала удаляли примерно 1 мм слоя поверхности, с которой велась пропитка, чтобы исключить действие поверхностного серебра, и вырезали цилиндрический образец размерами 6х6 мм. Для оценки антибактериальной активности порошка СВМПЭ и прессованных образцов культуру микроорганизма засеивали в питательный бульон в концентрации от 10² до 10⁶ КОЕ/мл, после чего вносили исследуемые образцы композита, активность которых качественно оценивали по наличию или отсутствию помутнения бульона из-за размножения бактерий.

Испытания на истирание проводили на приборе МИ-2 по методике, приближенной к ГОСТ 426-77 (метод определения сопротивления истиранию при скольжении), с использованием шлифовальной шкурки 16Н ГОСТ 13344-79 при скорости вращения 600 об/мин и нагрузке 3,6 кг. Истираемость α вычисляли по формуле $\alpha = \Delta V / A$ (см³/кВт·ч), где $\Delta V = (m_1 - m_2) / \rho$ (см³), – убыль объема (мм³) испытуемых образцов, m_1 и m_2 – масса образцов до и после испытания (г); ρ – плотность материала образца (г/см³); $A = (2\pi n \cdot (P_1 R + P_2 a + P_3 R)) / (3,67 \cdot 10^{10})$ – работа трения (кгс·см), n – число оборотов диска за время испытания; P_1 – среднее значение силы трения за время испытания (кгс) или масса уравновешивающего груза (кг); R – расстояние от точки подвеса груза (P_1) до центра вращения рычага, равно 42 см; P_2 – среднее показание пружинного динамометра во время испытания, гс; a – расстояние от точки закрепления пружинного динамометра до центра вращения рычага, см; P_3 – постоянная прибора, равная 121 гс; $3,67 \cdot 10^{10}$ – коэффициент пересчета работы трения в гс·см на кВт·ч.

Результаты и обсуждение

Опробованы два подхода к приготовлению композитов. По первому методу порошок СВМПЭ помещали на 1 сут в водно-спиртовой раствор соли или коллоидный раствор металла, после чего промывали водой и высушивали. Затем из порошка изготавливали пластины композита методом горячего прессования. Прессование проводили в две стадии: предварительное кратковременное холодное прессование для удаления воздуха и горячее (150-160 °С) прессование при давлении до 35 кг/см². Другой подход заключался в том, что прессованием изготавливали пластины СВМПЭ, пористость которых регулировали, варьируя температуру прессования. Затем пластину пропитывали раствором (золей) металла: пластину погружали в водный раствор соли (или в синтезированный коллоидный раствор наночастиц), предварительно пропитав его этиловым спиртом. Объемное соотношение коллоидного раствора (золя) к этиловому спирту составляло 10:1. Использование этанола обеспечивало быстрое, в течение нескольких минут, впитывание раствора в объем полимерной матрицы.

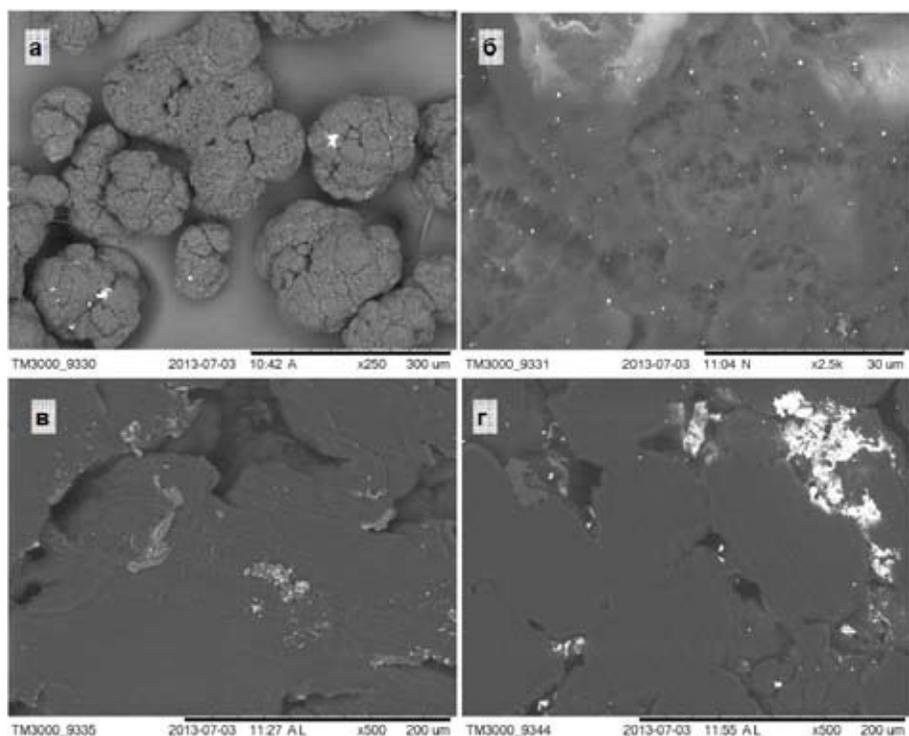


Рис. 1. Изображения растровой электронной микроскопии гранул СВМПЭ, пропитанных раствором 10 мМ AgNO_3 (а, б), и срезов композитов, полученных прессованием пропитанного порошка (в) и пропиткой пластины СВМПЭ цитратно-железистым золем (г)

На рис. 1 приведены полученные методом растровой электронной микроскопии характерные изображения гранул СВМПЭ, пропитанного 10 мМ AgNO_3 и промытого водой, и среза на глубине 2-3 мм от поверхности пластин композитов, приготовленных разными методами. Во всех случаях в объеме материала обнаруживается значительное количество серебра (крупностью 100-400 нм, более мелкие не видны при данном увеличении), которое распределено в значительной степени неравномерно. Для образцов, полученных пропиткой компактного материала, серебро располагается преимущественно в порах (неправильной формы, размерами 10-50 мкм). На срезе образца, который получен прессованием предварительно пропитанного серебром порошка, наночастицы находятся вблизи разного рода дефектов; возможно, они смещены во время среза, так как слабо взаимодействуют с неполярной матрицей полимера. По этой же причине, видимо, наночастицы взаимодействуют друг с другом и образуют агрегаты микронных размеров.

На рис. 2 показаны рентгеновские фотоэлектронные спектры серебра порошкообразных СВМПЭ, пропитанных этанолом и затем раствором нитрата серебра и цитратно-железистым золем наночастиц серебра. Поверхностная концентрация серебра составляет около 0,3-0,4 % ат., кислорода – 3-4 %; кроме углерода, линии других элементов в спектрах отсутствуют. В спектрах серебра максимумы $\text{Ag } 3d_{5/2}$ имеют энергию связи около 368,7 эВ для обоих образцов, что существенно выше, чем для металла (368,2 эВ) и соединений Ag(I) (368,0-367,5 эВ) [10]. Это

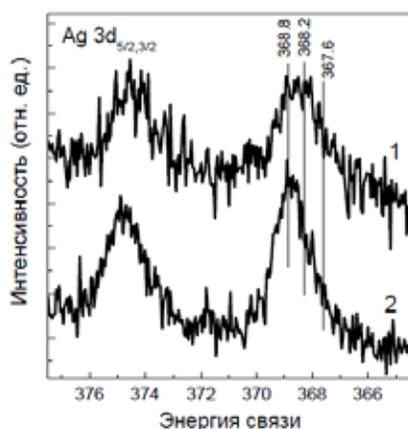


Рис. 2. Рентгеновские фотоэлектронные спектры Ag 3d гранул СВМПЭ, пропитанных водно-спиртовыми 0.01 М раствором нитрата серебра (1) и цитратно-железистым золев наночастиц серебра (2)

можно объяснить плохим электрическим контактом между полимерной матрицей и серебро-содержащими частицами, что приводит к их более высокой электростатической подзарядке и кажущемуся увеличению энергии связи. Однако смещение линий сохраняется и при облучении образца медленными электронами, которое, как правило, неоднородную подзарядку позволяет устранить. Весьма вероятным представляется отнесение коротковолнового смещения основной интенсивности линий на счет эффекта конечного состояния, характерного для металлических наночастиц размерами менее 3-5 нм [11]. По-видимому, такие частицы образуются в водно-спиртовом растворе при спонтанном восстановлении нитрата серебра, а также при частичном растворении наночастиц Ag^0 в золе и затем рекристаллизации [13, 14]. Очевидно, именно они определяют поверхностные свойства серебра в обоих образцах. Уширение линий со стороны меньших энергий связи указывает также на присутствие более крупных частиц металлического серебра (энергия связи 368,2 эВ) и соединений Ag^+ , в больших количествах для образца, полученного с использованием раствора нитрата.

Порошки СВМПЭ, пропитанные наночастицами (ионами) серебра, как и исходные золи (растворы), обладают выраженными бактерицидными свойствами. На рис. 3 а показаны образцы порошка СВМПЭ, обработанные водно-спиртовым раствором нитрата серебра ($1 \cdot 10^{-2}$ М) после 1 сут контакта с *E.Coli*. Подавление роста бактерий происходит на уровне 10^4 КОЕ/мл (прозрачные пробирки). Биологическая активность компактного материала зависит от способа его изготовления и природы серебра. Образцы, полученные прессованием предварительно обработанного серебром порошкообразного СВМПЭ, показали отсутствие или незначительное антибактерицидное действие в данных условиях (рис. 3 б).

Бактерицидная активность композита, полученного пропиткой компактного материала, зависела от условий его прессования и природы использованного серебросодержащего раствора. Были подобраны условия (прежде всего понижена температура прессования), при которых композиты, полученные с использованием 10 мМ растворов нитрата серебра, подавляли рост *E. coli* ATCC 25922 в пробирках с посевной дозой от 10^2 до 10^5 КОЕ/мл. Композиты с наночастицами серебра, введенными из цитратно-железистого золя Кэри Ли той же концентрации в

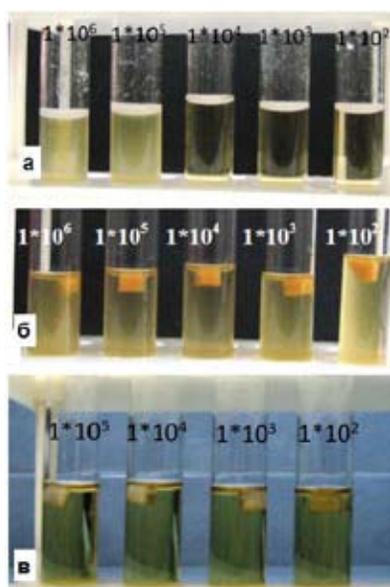


Рис. 3. Определение антибактериальной активности по отношению к *E.Coli* порошка СВМПЭ, пропитанного водно-спиртовым 10 мМ раствором нитрата серебра (а), компактных композитов, полученных прессованием предварительно обработанного порошкообразного СВМПЭ (б), и композитов, пропитанных 10 мМ растворами AgNO_3 после формования (в). На фотографиях указаны посевные дозы бактерий

аналогичную матрицу, проявляли существенно меньшую активность и подавляли рост бактерий не более 10^2 колоний.

Была измерена устойчивость полученных изделий к истиранию. Для образцов СВМПЭ, прессованного при пониженной температуре, до пропитки истираемость составила $1180 \text{ см}^3/\text{кВт}\cdot\text{ч}$, а после пропитки раствором 0,01 М нитрата серебра эта величина уменьшилась до $880 \text{ см}^3/\text{кВт}\cdot\text{ч}$, т.е. устойчивость даже несколько возросла. Подобным же образом изменялась истираемость и для других образцов. По сравнению с непористыми образцами, приготовленными при более высоких температурах прессования, для которых типичные величины истираемости находятся в диапазоне $400\text{-}500 \text{ см}^3/\text{кВт}\cdot\text{ч}$, стойкость к истиранию уменьшалась примерно вдвое. Тем не менее это вполне приемлемо для практического применения и, например, примерно вдвое лучше, чем у полиэтилена высокого давления [1-3]. В то же время композиты, полученные высокотемпературным прессованием предварительно обработанного различными растворами порошка СВМПЭ, как правило, обладали истираемостью не хуже, чем чистый СВМПЭ, однако их бактерицидная активность была невысока. Таким образом, микрометровая пористость матрицы СВМПЭ оказывается определяющей для бактерицидных свойств, тогда как на механические характеристики она влияет не столь существенно.

Заключение

Изучены процессы формирования и морфология композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и серебра, в частности показана важная роль микрометровых пор полимерной матрицы. Предложен метод получения материалов, обладающих бактерицидной ак-

тивностью даже в неблагоприятных условиях, при значительной концентрации хлорид-ионов. Синтезированный композит сохраняет высокую устойчивость к истиранию, характерную для СВМПЭ.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», мероприятие 1.2.1, соглашение 8580.

Список литературы

1. Андреева И. Н. , Веселовская Е. В. , Наливайко Е. И. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности. Л. : Химия, 1982. 80 с.
2. Kurtz S. M. UHMWPE Biomaterials handbook. 2nd edition. Elsevier, 2009. 543 p.
3. Галицын В. П. Физико-химические свойства и строение реакторных порошков, гелей и ориентированных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена: дис. ... д-ра хим. наук. М. , 2012.
4. Muñoz-Bonilla A. , Fernandez-Garcia M. Polymeric materials with antimicrobial activity// Progress Polymer Sci. 2012. V. 37. P. 281-339.
5. Rai M. , Yadav A. , Gade A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials// Biotechn. Adv. 2009. V. 27. P. 76-83.
6. Xiu Z. , Zhang Q. , Puppala H. L. , Colvin V. L. , Alvarez P. J. J. Negligible Particle-Specific Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles// Nano Lett. 2012. V. 12. P. 4271-4275.
7. Zapata P. A. , Tamayo L. , Paez M. , Cerda E. , Azocar I. , Rabagliati F. M. Nanocomposites based on polyethylene and nanosilver particles produced by metallocenic “in situ” polymerization: synthesis, characterization, and antimicrobial behavior// Eur. Polymer J. 2011. V. 47. P. 1541-1549.
8. Chammanee P. , Sombatsompop K. , Kositchaiyong A. , Sombatsompop N. Effects of Anti-Bacterial Agents, Sample Preparation and Contact Time on Anti-Bacterial Efficacy in MDPE Film // J. Macromol. Sci. B. 2009. V. 48. P. 755-765.
9. Dehnavi A. S. , Aroujalian A. , Raisi A. , Fazel S. Preparation and characterization of polyethylene/silver nanocomposite films with antibacterial activity// J. Appl. Polymer Sci. 2013. V. 127. P. 1180–1190.
10. Frens G. and Overbeek J. Th. G. Carey Lea’s colloidal silver// Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift fur Polymers. 1969. B. 233. S. 922-929.
11. Ferrara A. M. , Carapeto A. P. , do Rego A. M. B. X-ray photoelectron spectroscopy: Silver salts revisited, Vacuum. 2012. V. 86. P. 1988-1991.
12. Tanaka A. , Takeda Y. , Nagasawa T. , Sato S. Dynamic final-state nanoparticle–substrate in the photoemission of dodecanethiolate-passivated Ag nanoparticles on graphite substrates// Phys. Rev. B. 2003. V. 67. 033101.
13. Glover R. D. , Miller J. M. , Hutchison J. E. Generation of Metal Nanoparticles from Silver and Copper Objects: Nanoparticle Dynamics on Surfaces and Potential Sources of Nanoparticles in the Environment// ACS Nano. 2011. V. 5. P. 8950-8957.
14. Wojtysiak S. , Kudelski A. Influence of oxygen on the process of formation of silver nanoparticles during citrate/borohydride synthesis of silver sols// Colloids Surf. A. 2012. V. 410. P. 45-51.

Preparation of Composite Materials with Antibacterial Properties Based on Ultra-High Molecular Weight Polyethylene

**Elena A. Vishnyakova^a, Gennady E. Selyutin^a,
Yurii Yu. Gavrilov^a, Svetlana V. Saikova^b,
Alexander S. Romanchenko^a, Elena V. Mazurova^a,
Alla N. Kokorina^a and Yuri L. Mikhlin^a**

*^a Institute of Chemistry and Chemical Technology
of the Siberian Branch of the Russian Academy of sciences,
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

*^b Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

Incorporation of nanosilver in ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) matrix, and the morphology, state of silver, antimicrobial activity and wearing of the composite materials produced have been studied employing scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Antibacterial activity of a series of Ag nanoparticle hydrosols and aqueous solutions of salts, UHMWPE powders with deposited metal and composites prepared by pressure molding of the powders or impregnation of porous compact polymer were tested against E. Coli. The activity, which depends upon the nature of the metal solution, commonly decreased after the molding. The composites with high activity were obtained by impregnation of porous enough UHMWPE compacts with aqueous – ethanol solution of AgNO₃, which contain preferentially elemental silver in micrometer scale voids. The wearability of the composite material is only two times lower than that of compact UHMWPE and the samples prepared using metal impregnated polymer granules.

Keywords: ultrahigh molecular weight polyethylene, silver, composite, antibacterial activity, wearability.
