

ПОЛУЧЕНИЕ КАПСУЛИРОВАННЫХ ПРЕПАРАТОВ СЕРЕБРА ДЛЯ ОТДЕЛКИ ТКАНИ С ПРИМЕНЕНИЕМ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА

Е.Л. Владимирцева, З.А. Константинова, А.А. Соловьева

Кафедра химической технологии волокнистых материалов, Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ), пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: elvladimirtseva@mail.ru, zaira.askhabovna@mail.ru, mironova.anna05@mail.ru

Получены комплексные соединения на основе циклодекстринов (β -циклодекстрина и гидроксипропил- β -циклодекстрина) тремя наиболее известными методами: растирания, перемешивания и соосаждения. В качестве «гостя» использовали серебросодержащий препарат – «Silver», который был разработан на кафедре химической технологии волокнистых материалов Ивановского государственного химико-технологического университета. Метод перемешивания осуществляли 2 способами: посредством ультразвуковой гомогенизации и с использованием электрической мешалки. Комплексы включения, полученные методами соосаждения и перемешивания, контролировали спектрофотометрическим методом. Осветление раствора, который содержал частицы, полученные методом соосаждения, свидетельствует об изменении количества частиц серебра вследствие заключения их в оболочку β -циклодекстрина (β -CD). В растворе, содержащем частицы, полученные методом перемешивания, наблюдалось изменение спектра при добавлении гидроксипропил- β -циклодекстрина (HP- β -CD), которое обусловлено сглаживанием полосы поглощения в области 230-250 нм, характерной для полигуанидина – одного из компонентов препарата «Silver». Комплексы включения, полученные методом прямого растирания с последующей сушкой при комнатной температуре, оказались устойчивыми во времени, но достаточно крупными. Комплексы, полученные методом соосаждения оказались крайне неустойчивыми, поэтому для дальнейшей работы этот метод не применялся. Из использованных в работе способов получения комплексного соединения, наиболее простым оказался метод перемешивания. Определены оптимальные условия для образования комплексных соединений активное вещество-циклодекстрин. Установлено, что в случае простого перемешивания время образования наиболее прочного комплекса составляет 20-35 мин, при УЗ-гомогенизации – 15-25 мин. Отмечено, что активное вещество практически не влияет на условия образования соединения. Основное действие оказывает способ перемешивания и вид «хозяина».

Ключевые слова: микрокапсулирование, циклодекстрин, антибактериальная отделка

PRODUCTION OF ENCAPSULATED SILVER PREPARATIONS FOR FABRIC FINISHING USING β -CYCLODEXTRIN

E.L. Vladimirtseva, Z.A. Konstantinova, A.A. Solovyova

Department of Chemical Technology of Fibrous Materials, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (ISUCT), Sheremetevsky Ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: elvladimirtseva@mail.ru, zaira.askhabovna@mail.ru, mironova.anna05@mail.ru

Complex compounds based on cyclodextrins (β -cyclodextrin and hydroxypropyl- β -cyclodextrin) were obtained by three most well-known methods: grinding, mixing and coprecipitation. The silver-containing preparation "Silver" developed at the Department of CTFM ISUCT was used as a "guest". The mixing method was carried out in 2 ways: by ultrasonic homogenization and using an electric stirrer. The inclusion complexes obtained by the methods of coprecipitation and mixing were controlled spectrophotometrically. Clarification of the solution, which contained particles obtained by the coprecipitation method, indicates a change in the number of silver particles

due to their enclosure in the β -cyclodextrin (β -CD) shell. In the solution containing particles obtained by mixing, a change in the spectrum was observed upon the addition of hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HP- β -CD), which is due to the smoothing of the absorption band in the region of 230-250 nm, characteristic of polyguanidine – one of the components of the preparation "Silver". The inclusion complexes obtained by direct grinding followed by drying at room temperature turned out to be stable over time, but quite large. The complexes obtained by the coprecipitation method turned out to be extremely unstable, so this method was not used for further work. Of the methods used in the work for obtaining a complex compound, the mixing method turned out to be the simplest. Optimum conditions for the formation of complex compounds of the active substance-cyclodextrin were determined. It was found that in the case of simple mixing, the formation time of the most stable complex is 20-35 minutes, with ultrasound homogenization – 15-25 min. It is noted that the active substance has virtually no effect on the conditions for the formation of the compound. First of all, the mixing method and the type of "host" play a role.

Keywords: microcapsulation, cyclodextrin, antibacterial finishing

Для цитирования:

Владимирцева Е.Л., Константинова З.А., Соловьева А.А. Получение капсулированных препаратов серебра для отделки ткани с применением β -циклодекстрина. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2025. Т. LXIX. № 4. С. 64–68. DOI: 10.6060/rcj.2025694.10.

For citation:

Vladimirtseva E.L., Konstantinova Z.A., Solovyova A.A. Production of encapsulated silver preparations for fabric finishing using β -cyclodextrin. *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 4. P. 64–68. DOI: 10.6060/rcj.2025694.10.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день производство тканей с антибактериальными свойствами не теряет своей актуальности. Ученые со всего мира предлагают огромное количество новых способов придания тканям бактерицидных свойств [1-5]. Одним из наиболее популярных способов является обработка ткани биоактивными веществами (БАВ, АВ), заключенными оболочки – микро- или нанокапсулы. Оболочки защищают активные вещества от негативных внешних воздействий, продляют срок их действия, а также способствуют более прочной фиксации на текстильном материале [6].

Внедрение новой технологии микрокапсулирования текстиля позволяет получить совершенно уникальный продукт, с потрясающими качественными и функциональными показателями. В настоящее время эти технологии все чаще используются в процессах отделки текстильных материалов медицинского и специального назначения [7].

Одним из значимых вариантов создания оболочек вокруг АВ является использование макроциклических веществ, таких как краун-эфиры или циклодекстрины, способных селективно образовывать координационные соединения с ионами и нейтральными молекулами, включая их во внутреннюю полость своей кольцевидной структуры.

Молекулярное связывание «гость-хозяин» предполагает взаимодействие макроциклической молекулы, имеющей полость в центре своей структуры («хозяин»), с молекулой («гостем»), частично или полностью входящей в полость макроцикла. Гостем может служить ион или молекула меньшего, чем хозяин, размера. Так, циклодекстрины применяют для инкапсулирования активных веществ различной химической природы, широко используют в различных современных наукоемких технологиях для создания хемосенсоров, в качестве иммобилизованных сорбентов, в хроматографии, электрофорезе, ионселективных мембранах и электродах, в катализе и т.д. [8-11]. Представляется перспективным капсулировать биологически активные или лекарственные вещества с помощью циклодекстринов для модификации текстильных материалов, изделия из которых могут служить в качестве средств для профилактики и лечения кожных покровов.

В научной литературе предложены различные варианты получения комплексных соединений на основе циклодекстринов [12-18], но описаны только общие принципы этих методов, поэтому задачей было оптимизировать процесс и определить наиболее подходящие условия получения комплексного соединения, предназначенного для закрепления на текстильном материале.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения комплексных соединений на основе циклодекстринов использовали три известных метода: растирания (I), перемешивания (II) и соосаждения (III) [19].

I – гостевой компонент растирали с β -циклодекстрином (β -CD) и небольшим количеством воды для достижения кашеобразного состояния в массовом соотношении 1:1. Полученную массу делили на 2 части, одну из которых сушили на воздухе, а вторую подвергли термообработке в сушильном шкафу при температуре 95 °С. II – целевое вещество растворяли в минимальном объеме растворителя (растительного масла) и полученный раствор добавляли по каплям к β -циклодекстрину. III – растворяли циклодекстрин в воде и вводили в этот раствор при постоянном перемешивании активное вещество в твердом или жидком агрегатном состоянии.

В работе использовали β -циклодекстрин и гидроксипропил- β -циклодекстрин в соотношении с АВ 1:1, 2:1 и 3:1. Перемешивание осуществлялось 2 способами: с использованием электрической мешалки, со скоростью 50-60 об/мин (ПП); методом ультразвуковой гомогенизации исследуемых веществ с использованием ультразвукового диспергатора-гомогенизатора МЭФ 93 – (УЗГ) [20]. Образование комплексного соединения контролировали спектрофотометрическим, микроскопическим методами, а также с использованием ИК спектроскопии [21]. Определение размеров частиц проводили методом динамического рассеяния света на приборе PHOTOCOR COMPACT-Z [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В первом эксперименте методом растирания был получен комплекс «гость-хозяин». В качестве «гостя» использовался препарат, содержащий наночастицы серебра – «Silver». Оценка размера частиц показала, что средняя их величина не превышает 135 нм. После разведения комплекса водой ежедневно вели контроль состояния дисперсии. Систему отстаивали в течение 7 сут., а после дополнительно 30 сут. (таблица).

Изменение в размерах частиц не превысило ошибки эксперимента, следовательно, состав имеет хорошую устойчивость. Таким образом, можно констатировать, что комплексы включения, образованные методом прямого растирания, являются достаточно стабильными.

При получении комплексов включения методами соосаждения (II) и перемешивания (III), по-

скольку процесс протекал в жидкой среде, контроль образования комплекса велся спектрофотометрическим методом. Результаты представлены на рис. 1 и 2, соответственно. В обоих случаях доказательством образования комплексного соединения «гость-хозяин» является гипохромный сдвиг характеристической полосы поглощения. В обоих случаях осветление раствора свидетельствует об изменении количества частиц серебра вследствие заключения их в оболочку β -CD или HP- β -CD. При охвате не только видимой, но и УФ-области длин волн можно также наблюдать сглаживание полосы поглощения в области 230-250 нм, характерной для полигуанидина – одного из компонентов препарата «Silver» (рис. 2). И в том, и в другом случае образование комплекса «гость-хозяин» можно считать доказанным.

Таблица

Изменение среднего размера частиц комплексов «гость-хозяин»

Table . Change in the average particle size of «host-guest» complexes

Сут.	Средний размер комплекса «гость-хозяин», нм
	β -CD + жидкое серебро
1	134,7 $\pm$ 2,0
2	135,0 $\pm$ 2,0
3	134,1 $\pm$ 2,0
4	133,9 $\pm$ 2,0
5	134,9 $\pm$ 2,0
6	135,2 $\pm$ 2,0
7	134,7 $\pm$ 2,0
30	134,9 $\pm$ 2,0

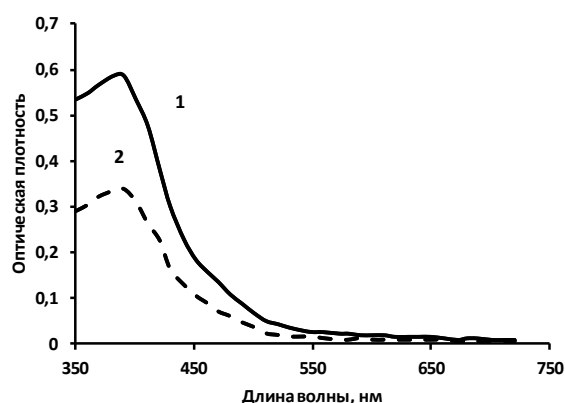


Рис. 1. Спектры поглощения раствора препарата «Silver» в отсутствие (1) и в присутствии (2) β -циклодекстрина (метод соосаждения)

Fig. 1. Absorption spectra of the drug "Silver" solution in the absence (1) and in the presence (2) of β -cyclodextrin (coadmixture method)

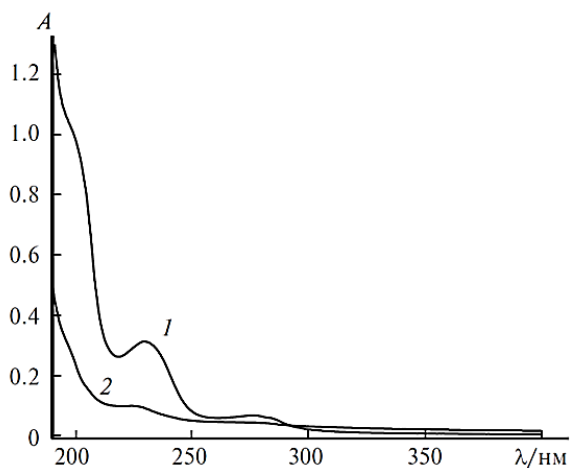


Рис. 2. Спектры поглощения раствора препарата «Silver» в отсутствие (1) и в присутствии (2) гидроксипропил-β-циклодекстрина (метод перемешивания)

Fig. 2. Absorption spectra of the drug "Silver" solution in the absence (1) and in the presence (2) of hydroxypropyl-β-cyclodextrin (stirring method)

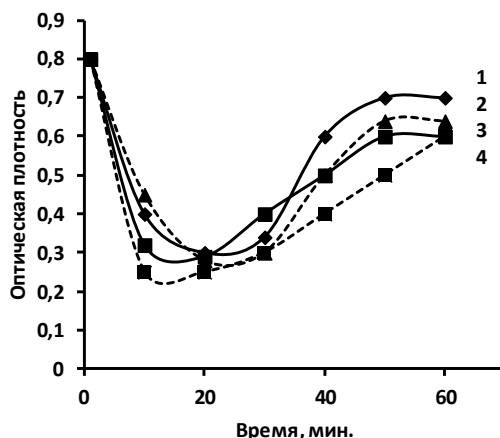


Рис. 3. Изменение оптической плотности раствора препарата «Silver» при комплексообразовании с β-CD (1, 3) и HP-β-CD (2, 4): 1, 2 – перемешивание; 3, 4 – УЗ-гомогенизация

Fig. 3. Change in the optical density of the drug "Silver" solution during complex formation with β-CD (1, 3) and HP-β-CD (2, 4): 1, 2 – mixing; 3, 4 – ultrasound homogenization

При этом был отмечен факт крайне низкой устойчивости комплексного соединения, полученного методом соосаждения – даже спектрофотометрический анализ удалось провести сразу после приготовления с большим трудом. Это не дает возможности использовать данный способ приготовления комплексов включения для изготовления композиций для отделки тканей. В этом случае не-

обходимой является стабильность препаратов в течение длительного времени.

При образовании комплексного соединения методом (III) перемешивание проведено двумя способами: с помощью ультразвукового (УЗ) гомогенизатора и обычной мешалки. Установлено, что изменение интенсивности поглощения растворов при образовании комплексного соединения носит экстремальный характер (рис. 3).

При перемешивании и при УЗ-гомогенизации оптическая плотность растворов на первом этапе снижается вследствие захвата окрашенных частиц полостью CD, а через некоторый период стабильности начинает возрастать. Установлено оптимальное время перемешивания, когда содержание комплекса в растворе максимальное: 20-35 мин при обычном перемешивании и 15-25 мин при УЗ-гомогенизации. При дальнейшей обработке комплекс начинает разрушаться. При этом способ перемешивания и свойства «хозяина» оказывают большее влияние на скорость образования соединения, чем природа «гостя».

ВЫВОДЫ

Полученные в ходе исследования результаты использованы при разработке технологий получения комплексов АВ:циклодекстрина для последующего нанесения на текстильный материал.

Было установлено, что наиболее простой и эффективный способ получения комплексного соединения на основе циклодекстрина с частицами наносеребра – механическое перемешивание исходных компонентов. Именно этот метод приводит к образованию частиц требуемого размера, сохраняющих стабильность длительный период, что является необходимым условием применения их в текстильной химии.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

Работа выполнена в рамках Государственного задания на выполнение НИР, тема № FZZW-2023-0008 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

ЛИТЕРАТУРА

1. Тимошина Ю.А., Сергеева Е.А. // Вестник КНИТУ. 2014. Т. 17. № 2. С. 94-97.
2. Халиуллина М.К., Гадельшина Э.А. // Вестник КНИТУ. 2014. Т. 17. № 8. С. 87-91.

REFERENCES

1. Timoshina Yu.A., Sergeeva E.A. // Bul. KNTU. 2014. V. 17. N 2. P. 94-97. (in Russian).
2. Khaliullina M.K., Gadelshina E.A. // Bul. KNTU. 2014. V. 17. N 8. P. 87-91. (in Russian).

3. Дымникова Н.С., Ерохина Е.В., Кузнецов О.Ю. // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. 68. № 2. С. 3-12. DOI: 10.6060/rcj.2024682.1.
4. Textile world / Nylstar Introduces Meryl Skinlife Force Enhanced with Permanent Viroblock, An Odorless Antimicrobial, Antibacterial and Antiviral Hi-Tech Fabric with Silver-Ion Technology [электронный ресурс]. 2017. URL: <https://www.textileworld.com> (дата обращения 01.01.2023).
5. Yazdankhah S.P., Scheie A.A., Høiby E.A. // *Microbial drug resistance*. 2006. V. 12. N 2. P. 83-90. DOI: 10.1089/mdr.2006.12.83.
6. Одинцова О.И., Владимирцева Е.Л., Козлова О.В., Смирнова С.В., Липина А.А., Петрова Л.С., Ерзунов К.А., Константинова З.А., Зимнуров А.Р., Быков Ф.А., Мельников А.Г. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 173-184. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6844j.
7. Одинцова О.И., Петрова Л.С., Козлова О.В. // *Изв. вузов. Техн. текст. пром-сти*. 2018. № 4 (376). С. 85-89.
8. Radu C.-D., Parteni O., Ochiuz L. // *J. Control Release*. 2016. N 28. P. 146-157. DOI: 10.1016/j.jconrel.2015.12.046.
9. Власкина Е.С., Соотц Ю.Н., Липина А.А., Яминзода З.А., Одинцова О.И. // *Рос. хим. ж.* 2024. Т. 68. № 4. С. 110-122. DOI: 10.6060/rcj.2024684.14.
10. Voncina B., Vivod V. // *Text. Dyeing and Finishing*. 2013. P. 53-75. DOI: 10.5772/53777.
11. Martin Del Valle E. M. // *Process Biochemistry*. 2004. V. 39. N 9. P. 1033-1046. DOI:10.1016/S0032-9592(03)00258-9.
12. Кедик С.А., Панов А.В., Тюкова В.С. // *Разработка и регистрация лекарственных средств*. 2016. № 3(16). С. 68-75.
13. Lee J., Park S. // *Ingredient. Asian J Beauty Cosmetol*. 2019. N 17 (4). P. 545-553. DOI:10.20402/ajbc.2019.0314.
14. Усачева Т.Р., Гамов Г.А., Куранова Н.Н., Завалишин М.Н., Кабиров Д.Н., Алистер Д.А., Граждан К.В., Гущина А.С., Исаева В.А., Кашина О.В., Кузьмина И.А., Тукумова Н.В., Шарнин В.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 59-75. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6842j.
15. Bezerra F.M., Lis M.J. // *Molecules*. 2020. N 25. P. 28. DOI: 10.3390/molecules25163624.
16. Dardeer H.M., El-sisi A.A., Emam A.A. // *International Journal of Textile Science*. 2017. N 6 (3). P. 79-87. DOI: 10.5923/j.textile.20170603.01.
17. Voncina B. // *Textile Dyeing, Prof. Peter Hauser (Ed.), In Tech*. 2011. P. 373-392. DOI: 10.5772/19147.
18. Nabil A.I., Allam E.A., El-Hossamy M.B. // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2007. N 46 (9). P. 905-911. DOI: 10.1080/03602550701280364.
19. Капустин М.А., Гавриленко Н.В., Курченко В.П. // *Труды БГУ*. 2011. Т. 6. Ч. 2. С. 126-133.
20. Устройство, принцип действия и назначение гомогенизаторов [Электронный ресурс]. Компания «Миллаб». URL: <https://millab.ru/press-tsentr/articles/ustroystvo-printsip-deystviya-i-naznachenie-gomogenizatorov/> (Дата обращения: 29.05.2025).
21. Микроскоп медицинский МИКМЕД-6. Руководство по эксплуатации Открытое акционерное общество «ЛОМО». ИКШО.201131.002-03 РЭ.
22. Анализатор размеров частиц и дзета-потенциала Photocor Compact-Z [Электронный ресурс]. 2025 ООО «Фотокор». URL: <https://www.photocor.ru/products/photocor-compact-z?ysclid=mb5b0g4s63621162636> (Дата обращения: 29.05.2025).
3. Dymnikova N.S., Erohina E.V., Kusnetsov O.Yu. // *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 2. P. 3-12. DOI: 10.6060/rcj.2024682.1.
4. Textile world / Nylstar Introduces Meryl Skinlife Force Enhanced with Permanent Viroblock, An Odorless Antimicrobial, Antibacterial and Antiviral Hi-Tech Fabric with Silver-Ion Technology [электронный ресурс]. 2017. URL: <https://www.textileworld.com> (дата обращения 01.01.2023).
5. Yazdankhah S.P., Scheie A.A., Høiby E.A. // *Microbial drug resistance*. 2006. V. 12. N 2. P. 83-90. DOI: 10.1089/mdr.2006.12.83.
6. Odintsova O.I., Vladimirtseva E.L., Kozlova O.V., Smirnova S.V., Lipina A.A., Petrova L.S., Erzunov K.A., Konstantinova Z.A., Zimmurov A.R., Bykov F.A., Melnikov A.G. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 173-184. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6844j.
7. Odintsova O.I., Petrova L.S., Kozlova O.V. // *Textile Industry Technology*. 2018. N. 4 (376). P. 85-89. (in Russian).
8. Radu C.-D., Parteni O., Ochiuz L. // *J. Control Release*. 2016. N 28. P. 146-157. DOI: 10.1016/j.jconrel.2015.12.046.
9. Vlaskina E.S., Soots Yu.N., Lipina A.A., Yaminzoda Z.A., Odintsova O.I. // *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 4. P. 110-122. DOI: 10.6060/rcj.2024684.14.
10. Voncina B., Vivod V. // *Text. Dyeing and Finishing*. 2013. P. 53-75. DOI: 10.5772/53777.
11. Martin Del Valle E. M. // *Process Biochemistry*. 2004. V. 39. N 9. P. 1033-1046. DOI:10.1016/S0032-9592(03)00258-9.
12. Kedik S.A., Panov A.V., Tyukova V.S. // *Development and Registration of Drugs*. 2016. N 3(16). P. 68-75. (in Russian).
13. Lee J., Park S. // *Ingredient. Asian J Beauty Cosmetol*. 2019. N 17 (4). P. 545-553. DOI:10.20402/ajbc.2019.0314.
14. Usacheva T.R., Gamov G.A., Kuranova N.N., Zavalishin M.N., Kabirov D.N., Alister D.A., Grazhdan K.V., Gushchina A.S., Isaeva V.A., Kashina O.V., Kuzmina I.A., Tukumova N.V., Sharnin V.A. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 59-75. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6842j.
15. Bezerra F.M., Lis M.J. // *Molecules*. 2020. N 25. P. 28. DOI: 10.3390/molecules25163624.
16. Dardeer H.M., El-sisi A.A., Emam A.A. // *International Journal of Textile Science*. 2017. N 6 (3). P. 79-87. DOI: 10.5923/j.textile.20170603.01.
17. Voncina B. // *Textile Dyeing, Prof. Peter Hauser (Ed.), In Tech*. 2011. P. 373-392. DOI: 10.5772/19147.
18. Nabil A.I., Allam E.A., El-Hossamy M.B. // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2007. N 46 (9). P. 905-911. DOI: 10.1080/03602550701280364.
19. Kapustin M.A., Gavrilenco N.V., Kurchenko V.P. // *Proceedings of BSU*. 2011. V. 6. Part 2. P. 126-133.
20. The device, operating principle and purpose of homogenizers [Electronic resource]. Millab Company. URL: <https://millab.ru/press-tsentr/articles/ustroystvo-printsip-deystviya-i-naznachenie-gomogenizatorov/> (Accessed: 05/29/2025). (in Russian).
21. Medical microscope MIKMED-6. Operation manual Open Joint-Stock Company "LOMO". IKSHU.201131.002-03 RE. (in Russian).
22. Particle size and zeta potential analyzer Photocor Compact-Z [Electronic resource]. 2025 Photocor LLC. URL: <https://www.photocor.ru/products/photocor-compact-z?ysclid=mb5b0g4s63621162636> (Accessed: 05/29/2025). (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 09.07.2025

Принята к опубликованию (Accepted) 16.09.2025