

Danijela Klemenčič¹, Petra Muha¹, Wioleta Klepacka¹, Brigita Tomšič¹, Andrej Demšar¹, Arun P. Aneja², Kristina Žagar³ in Barbara Simončič¹

¹Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, Snežniška 5, 1000 Ljubljana

²East Carolina University, College of Science and Technology, Department of Engineering, ZDA

³Institut Jožef Stefan, Oddelek za nanostrukturne materiale

Vpliv postopka priprave koloidnih raztopin srebra na lastnosti vlaken iz polimlečne kisline

Influence of Preparation Procedure of Colloidal Silver Solution on Properties of Fibres from Polylactic Acid

Izvirni znanstveni članek/*Original Scientific Paper*

Prispelo/Received 09-2013 • Sprejeto/Accepted 11-2013

Izvleček

Namen raziskave je bil proučiti vpliv postopka priprave koloidne raztopine srebra na lastnosti vlaken iz polimlečne kisline (vlakna PLA). Koloidni raztopini srebra sta bili pripravljene v dveh topilih, in sicer v vodi in etanolu pri ustreznih pogojih, in nanoseni na vlakna PLA po izčrpalnem postopku, da se doseže njihova protimikrobna aktivnost. Oblika, velikost in kemijska sestava srebrih nanodelcev (Ag ND) v koloidnih raztopinah so bile določene s spektroskopijo UV-Vis ter presežno elektronsko mikroskopijo z energijsko-disperzijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov (EDS). Morfološke lastnosti obdelanih vlaken so bile proučevane z vrstično elektronsko mikroskopijo, prisotnost Ag ND na njihovi površini pa potrjena z analizo EDS. Koncentracija Ag ND na obdelanih vlaknih je bila določena z masno spektroskopijo z induktivno sklopljeno plazmo. Protimikrobne lastnosti obdelanih vlaken PLA so bile proučene na podlagi meritev bakterijske redukcije za bakterijsko vrsto *Escherichia coli* po standardni metodi ASTM E 2149-01. Iz rezultatov raziskave je bilo razvidno, da so se tako v vodni kot etanolni koloidni raztopini oblikovali pretežno monomeri Ag ND, ki so bili krogelne oblike in katerih velikost ni preseгла 15 nm. Na količino adsorbiranega Ag na vlaknih PLA je neposredno vplivalo uporabljeno topilo. Koncentracija Ag je bila večja na vlaknih, obdelanih v vodi, kot v etanolu. Nanos Ag ND iz obeh topil je zagotovil odlično protibakterijsko zaščito vlaken PLA. V nasprotju z vodo je obdelava vlaken v etanolu povzročila morfološke spremembe vlaken.

Ključne besede: koloidna raztopina srebra, srebri nanodelci, polimlečna kislina, vlakna PLA, morfološke lastnosti, protimikrobna aktivnost

Abstract

The aim of the research was to study the influence of the preparation procedure of a colloidal silver solution on the properties of fibres from polylactic acid (PLA fibres). Colloidal silver solutions were prepared in two solvents, i.e. water and ethanol, under appropriate conditions and applied to the PLA fibres with the exhaustion method in order to achieve their antimicrobial activity. The shape, size and chemical composition of silver nanoparticles (Ag ND) in the colloidal solution were determined with UV-Vis spectroscopy and transmission electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The morphological properties of treated fibres were studied with scanning electron microscopy, whereas the presence of Ag ND on their surface was proved with the EDS analysis. The concentration of Ag on the treated fibres was determined with inductively coupled plasma mass spectroscopy. The bactericidal properties of treated PLA fibres were studied in terms of bacterial reduction for the bacterium *Escherichia coli* according to the ASTM E 2149-01 standard method. The research results showed that

Korespondenčna avtorica/Corresponding author:

prof. dr. Barbara Simončič

Telefon: +381 1 1 200 32 31

E-pošta: barbara.simoncic@ntf.uni-lj.si

Tekstilec, 2013, 56(4), 302–311

DOI: 10.14502/Tekstilec2013.56.302–311

mostly monomers of Ag ND were formed in water as well in ethanol colloidal solution, which were spherical in shape and the size of which did not exceed 15 nm. The used solvent greatly influenced the amount of adsorbed Ag on the PLA fibres. The concentration of the adsorbed Ag was higher on the fibres treated in water than in ethanol. The application of Ag ND from both solvents provided excellent antibacterial protection of PLA fibres. Unlike water, the treatment of fibres in ethanol caused morphological changes of fibres.

Keywords: colloidal silver solution, silver nanoparticles, polylactic acid, PLA fibres, morphological properties, antimicrobial activity

1 Uvod

Vlakna iz polimlečne kisline (PLA) so okolju prijazni biorazgradljivi in biokompatibilni linearni alifatski termoplastični poliestri, ki se po končani uporabi lahko v ustreznih razmerah preprosto kompostirajo ali reciklirajo [1–7]. Vlakna PLA so zaradi svojih edinstvenih lastnosti pritegnila veliko pozornost na različnih gospodarskih področjih, saj so trajnostna alternativa nerazgradljivim sintetičnim polimerom, pridobljenim iz neobnovljivih fosilnih virov. Poleg širokega spektra uporabe v medicini (kirurške niti, vsadki, povoji za rane) in živilski industriji (embalaža za živila) izkazujejo vlakna PLA tudi veliko aplikativno vrednost pri izdelavi oblačil za šport in prosti čas, spodnjega perila, tekstilij za notranjo opremo in tehničnih tekstilij za higienske namene, gospodinjsko čiščenje in geotekstilije [3–5, 8].

Pomembna funkcionalna lastnost vlaken PLA je njihova protimikrobna zaščita. Le-to lahko dosežemo z različnimi kemijskimi sredstvi, med katerimi je srebro, še zlasti v obliki nanodelcev, eden najpomembnejših biocidov [9–20]. Iz dosedanjih raziskav je razvidno, da ima srebro nizko toksičnost do človeških celic, zato njegova uporaba pri nizkih koncentracijah ne pomeni večjega tveganja za zdravje ljudi [21–26]. Protimikrobno aktivnost srebra (Ag) pripisujejo tako srebrovim nanodelcem, Ag ND, kot srebrovim kationom, Ag^+ , ki se po mehanizmu nadzorovane sprostitve lahko izlužijo v okolico, kjer tvorijo privlačne interakcije z negativno nabito celično membrano mikroorganizmov. Delci Ag lahko zato, ker so majhni, prodrejo v celično mikroorganizma, kjer se vežejo na tiolne skupine encimov, pri čemer zavirajo metabolizem celice, kar posledično povzroči uničenje mikroorganizma [9–11]. Ker je Ag na vlakna vezano s fizikalnimi silami, ga lahko po uporabi tekstilnih izdelkov z vlakni zlahka odstranimo in tako ne spremenimo biorazgradljivosti vlaken PLA. V literaturi [27–29] smo

tudi zasledili, da dodatek Ag v kompozit PLA lahko celo pospeši hitrost njegove razgradnje.

Ag ND so v vodi netopni delci s premerom, manjšim od 100 nm. Le-ti se najpogosteje pridobivajo z raztapljanjem srebrove soli v topilu in naknadno redukcijo srebrovih ionov z ustreznim reducentom ob prisotnosti stabilizatorja, ki prepreči aglomeracijo nanodelcev [19, 20, 30–32]. Pri sintezi Ag ND je velikost delcev v veliki meri odvisna od reducenta, kjer se z uporabo močnejšega reducenta, kot je natrijev borhidrid (NaBH_4), lahko pripravijo manjši delci. Na velikost in obliko delcev lahko vplivata tudi temperatura in pH, kjer se z naraščajočo temperaturo in vrednostjo pH velikost delcev zmanjšuje. Z naraščajočo vrednostjo pH se spreminja tudi oblika delcev, in sicer iz trikotne v krogelno in paličasto [31].

Protimikrobna aktivnost Ag ND je odvisna od velikosti in oblike delcev in tudi od njihove koncentracije. Manjši Ag ND so protimikrobno učinkovitejši kot večji Ag ND, saj imajo večjo specifično površino, s katero lahko tvorijo medmolekulske interakcije, prav tako pa zato, ker so majhni, lažje prodrejo v celično mikroorganizma [10, 17, 33, 34]. Ag ND trikotne oblike imajo boljše protimikrobne lastnosti kot delci krogelne in paličaste oblike [10, 35]. Protimikrobna aktivnost Ag ND se povečuje z naraščajočo koncentracijo [15–18], vendar pa je z ekološkega vidika pomembno, da se biocidna aktivnost doseže pri čim nižji koncentraciji Ag ND.

V dosedanjih raziskavah so Ag ND že uspešno uporabili pri proizvodnji vlaken PLA s protibakterijskimi lastnosti. Spojine na podlagi Ag so kot aditiv dodajali v predilno maso pri postopkih konvencionalnega predenja ali elektropredenja [36–43] ali pa jih na vlakna nanašali v tankih plasteh s pomočjo uporabe sistema za npraševanje [44, 45]. Nanos Ag kot apreturnega sredstva se lahko na tekstilna vlakna izvede tudi po izčrpalnem postopku [15–19, 46–48], vendar pa v literaturi do zdaj še nismo zasledili raziskav, v katerih bi Ag ND na vlakna PLA nanašali na takšen način. Da bi ugotovili, ali je izčrpalni

postopek primeren za kemijsko modifikacijo vlaken PLA, smo v raziskavi pripravili koloidni raztopini srebra v dveh topilih, in sicer etanolu in vodi, ter določili njune karakteristike. Predvidevali smo namreč, da bo topilo vplivalo na koncentracijo, velikost in obliko Ag ND v koloidni raztopini. Nato smo v koloidnih raztopinah obdelali vlakna PLA po izčrpalnem postopku ter proučili vpliv postopka priprave koloidne raztopine na morfološke, adsorpcijske in protibakterijske lastnosti vlaken. Pri tem smo želeli ugotoviti, ali različni topnostni parametri topil vplivajo na adhezijsko sposobnost vlaken PLA ter s tem na stopnjo izčrpanja Ag ND.

2 Eksperimentalni del

2.1 Materiali

V raziskavi smo uporabili monofilament, izdelan iz polimlečne kisline (PLA), srebrov nitrat (AgNO_3 , p.a.; Sigma Aldrich), natrijev borhidrid (NaBH_4 , 98 % powder; Sigma Aldrich), poli(vinilpirolidon) (PVP, $M_w = 40,000$; Sigma Aldrich), absolutni etanol (Sigma Aldrich) in bidestilirano vodo.

Za izdelavo monofilamentne preje PLA je bil uporabljen komercialni PLA-homopolimer Ingeo 6201D (NatureWorks®). To je termoplastični polimer, izdelan iz letno obnovljivih virov, namenjen za izdelavo vlaken. Nekatere lastnosti polimera so prikazane v preglednici 1.

Preglednica 1: Nekatere fizikalne lastnosti PLA-polimera Ingeo 6201D ter oznake ASTM standardnih metod, s katerimi so bile lastnosti določene [49]

Fizikalna lastnost	Vrednost	Oznaka metode ASTM
Specifična teža	1,24 N/m ³	D792
Relativna viskoznost	3,1	CD Internal Viscotek method
Talilni indeks pri 210 °C	15–30 g/10 min	D1238
Temperatura tališča	160–170 °C	D3418
Temperatura steklastega prehoda	55–60 °C	D3417

Monofilamentna preja je bila izdelana na Oddelku za tekstilstvo Naravoslovnotehniške fakultete Univerze v Ljubljani na laboratorijski predilno-raztezalni napravi (Extrusion Systems Ltd.). Pred oblikovanjem monofilamentne preje je bil polimer PLA štiri ure sušen v vakuumskem sušilniku pri 80 °C. V rezervoarju za sekance predilno-raztezalne naprave se je polimer nahajal v inertni atmosferi dušikovega plina. Sekanci polimera so iz rezervoarja za sekance pod vplivom gravitacijske sile prosto padali v polnilno cono ekstruderja, v katerem so bila vsa tri grelna območja segreta na 220 °C. Polž ekstruderja je potiskal staljeni polimer vzdolž ekstruderja do predilne črpalke, ki je nato dozirala polimer v šobni paket. Monofilamentna nit se je oblikovala s prehodom polimera skozi luknjico šobe s premerom 0,4 mm. Oblikovana monofilamentna nit se je v predilnem jašku ohladila in nato navila s hitrostjo 1500 m/min.

2.2 Priprava koloidne raztopine Ag ND

Koloidno raztopino Ag ND smo pripravili z redukcijo AgNO_3 z NaBH_4 v prisotnosti PVP kot stabilizatorja v dveh različnih topilih, in sicer v etanolu in vodi. Ag-E koloidna raztopina je bila pripravljena z mešanjem in segrevanjem etanolne raztopine AgNO_3 in PVP. Ko je bila raztopina segreta na 50 °C, smo dodali NaBH_4 in pri tej temperaturi pustili, da je redukcija potekala približno 8 ur pri nenehnem mešanju. Priprava Ag-V koloidne raztopine pa je potekala pri sobni temperaturi, kjer smo po 30-minutnem prezračevanju vodne raztopine AgNO_3 in PVP z argonom dodali NaBH_4 in pustili, da je redukcija potekala še nadaljnjih 60 minut pri nenehnem mešanju pod argonsko atmosfero. Koncentracije uporabljenih sredstev so bile enake pri pripravi obeh koloidov, in sicer 3,4 mg AgNO_3 (0,2 mM), 20 mg NaBH_4 (5,3 mM) in

Preglednica 2: Oznaki koloidnih raztopin, pripravljenih v različnih topilih, in oznake vzorcev

Topilo	Oznaka koloidne raztopine Ag ND	Oznaka vzorca	Lastnost vzorca
Etanol	Ag-E	PLA-Ag-E	obdelan z Ag-E
Voda	Ag-V	PLA-Ag-V	obdelan z Ag-V
–	–	PLA-N	neobdelan

34 mg PVP (masno razmerje $\text{AgNO}_3\text{:PVP} = 1\text{:}10$). V preglednici 2 so predstavljene oznake koloidnih raztopin Ag ND, pripravljenih v različnih topilih.

2.3 Nanos koloidne raztopine Ag ND na PLA-vlakna

Obdelavo PLA-vlaken z Ag-E in Ag-V smo izvedli po izčrpalnem postopku v lauderometru 30 minut v kopelnem razmerju 1 : 50 pri sobni temperaturi. Po obdelavi smo vlakna rahlo oželi in jih pustili pri sobni temperaturi, da so se posušila. Oznake vzorcev so prikazane v preglednici 2.

2.4 Metode preiskav

2.4.1 UV-Vis spektroskopija

UV-Vis absorpcijske spektre Ag-E in Ag-V smo posneli na spektrofotometru UV-Vis Varian Cary 1E pri sobni temperaturi.

2.4.2 Presevna elektronska mikroskopija (TEM) z energijsko-disperzijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov (EDS)

Kemijsko sestavo, obliko in velikost Ag ND v Ag-E in Ag-V smo določili z uporabo presevnega elektronskega mikroskopa JEOL JEM-2100, opremljenega s sistemom EDS. Na nikljevo oz. bakrovo mrežico, prevlečeno z ogljikom, smo kanili nekaj kapljic koloidne raztopine in jih pustili pri sobni temperaturi, da so se posušile.

2.4.3 Vrščina elektronska mikroskopija (SEM) z EDS

Morfološke lastnosti vzorcev PLA-N, PLA-Ag-E in PLA-Ag-V smo proučili z vrščinim elektronskim mikroskopom JEOL JSM-6060 LV, lastnosti obdelanih vlaken pa določili z vrščinim elektronskim mikroskopom JEOL JSM-5610, opremljenim s sistemom EDS. Da bi preprečili nabijanje električno neprevodnih delov vzorca, smo na površino vzorca vlaken nanесли približno 10 nm tanko plast ogljika.

2.4.4 Masna spektroskopija z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-MS)

Koncentracijo Ag ND na vzorcih PLA-Ag-E in PLA-Ag-V smo določili z analizo ICP-MS na spektrofotometru Perkin Elmer SCIED Elan DRC. Vzorec velikosti 0,5 g smo pripravili v mikrovalovnem sistemu Milestone s kislinsko dekompozicijo s 60 % HNO_3 in 30 % H_2O_2 .

2.4.5 Protibakterijska aktivnost

Protibakterijsko aktivnost vzorcev PLA-N, PLA-Ag-E in PLA-Ag-V smo proučili po ASTM standardni metodi E 2149-01 za bakterijsko vrsto *Escherichia coli* (ATCC 25922). Vzorec vlaken smo prenesli v erlenmajerico, ga prelili s 50 ml suspenzije bakterij določene koncentracije in ob intenzivnem stresanju eno uro inkubirali pri temperaturi 37 °C. Po inkubaciji smo suspenzijo ustrezno razredčili ter razredčino razmazali na agar plošče in inkubirali 24 ur pri 37 °C. Po inkubaciji smo prešteli bakterijske kolonije ter izračunali bakterijsko redukcijo, R, po naslednji enačbi:

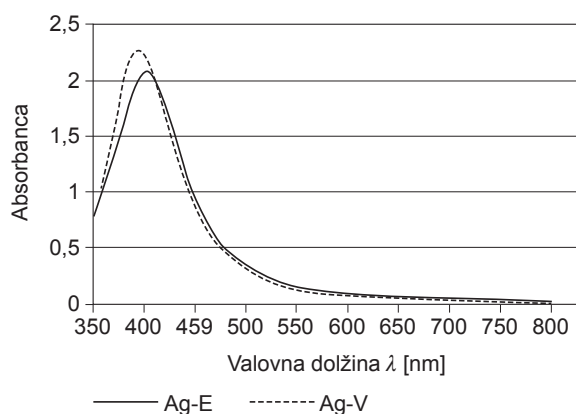
$$R = \frac{(B - A)}{B} 100 (\%) \quad (1),$$

kjer je A število bakterijskih kolonij v suspenziji po eni uri stika suspenzije z vzorcem obdelanih vlaken, B pa število bakterij v suspenziji po eni uri stika suspenzije z neobdelanimi vlakni.

3 Rezultati z razpravo

3.1 Lastnosti koloidne raztopine Ag ND

Po dodatku NaBH_4 v etanolno in tudi vodno raztopino AgNO_3 in PVP se je le-ta obarvala svetlo rumeno, kar je značilno za nastanek koloidne raztopine Ag ND [9, 32]. Iz UV-Vis spektrov Ag-E in Ag-V (slika 1) je razvidno, da se absorpcijska spektra koloidnih raztopin med seboj nekoliko razlikujeta tako po valovni dolžini absorpcijskega maksimuma (za Ag-E je znašala 402 nm in za Ag-V 393 nm), kot tudi po vrednosti absorbance. Iz tega lahko sklepamo, da so topilo in pogoji priprave koloidne raztopine vplivali

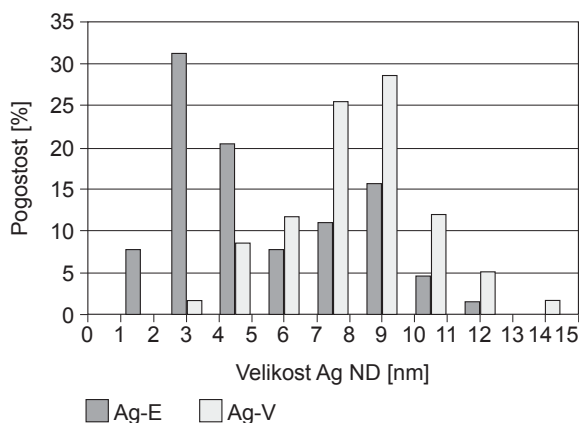


Slika 1: UV-Vis absorpcijski spekter Ag-E in Ag-V

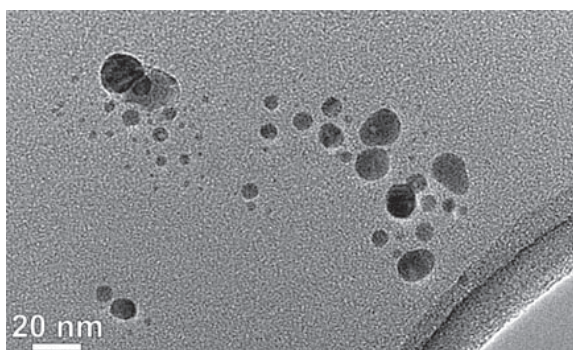
na velikost in koncentracijo Ag ND v raztopini. Različne velikosti delcev so vplivale na različno valovno dolžino absorpcijskega maksimuma, različne koncentracije delcev pa na različno vrednost absorbance. Večja vrednost absorbance Ag-V v primerjavi z Ag-E je nakazovala večjo koncentracijo Ag ND v vodni raztopini v primerjavi z etanolno.

Iz TEM-posnetkov koloidnih raztopin (sliki 2a in 2b) lahko razberemo, da so se tako v Ag-E kot Ag-V tvorili pretežno monomeri Ag ND krogelne oblike in da je nastalo le malo aglomeratov. Večje število delcev v Ag-V kot v Ag-E nakazuje, da je pri redukciji AgNO_3 v vodi nastala večja koncentracija Ag ND kot v etanolu. To je skladno z rezultati UV-Vis spektroskopije (slika 1). Da je pri pripravi koloidnih raztopin potekla redukcija Ag^+ v Ag^0 , smo potrdili s spektri EDS (sliki 2c in 2d), na katerih so jasno vidni tipični trakovi skupine Ag-L α . Trakova Cu-K α in Ni-K α izvirata iz mrežice nosilca za TEM. S pomočjo analize TEM smo določili tudi porazdelitev velikosti Ag ND v koloidni raztopini (slika 3) in ugotovili, da je velikost Ag ND, nastalih v etanolu, nekoliko manjša kot v vodi. Tako je bilo v etanolu 53 % Ag ND v območju velikosti med 3 in 5 nm, v vodi pa 51 % Ag ND

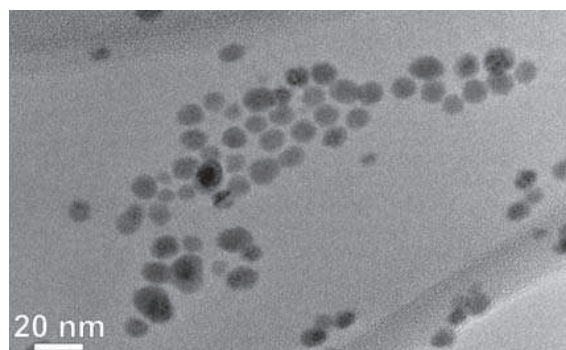
v območju velikosti med 7 in 9 nm. V obeh primerih pa Ag ND niso presegle velikosti 15 nm. Tako majhne Ag ND v literaturi le redko zasledimo. Vzrok za manjšo velikost Ag ND v etanolu lahko pripišemo višji temperaturi pri pripravi koloidne raztopine v etanolu (50 °C) kot v vodi (sobna temperatura), saj je bilo ugotovljeno, da se z naraščajočo temperaturo velikost delcev zmanjšuje [31].



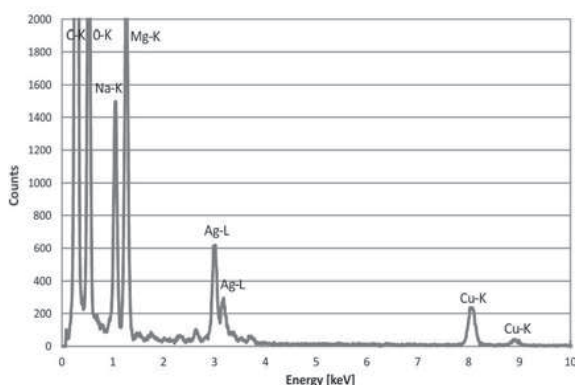
Slika 3: Porazdelitev velikosti Ag ND v etanolu (Ag-E) in vodi (Ag-V), določena z analizo TEM



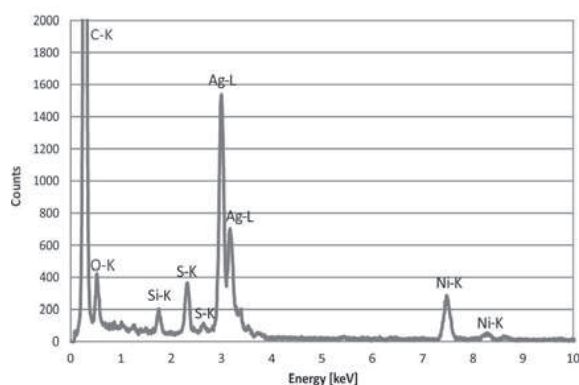
a)



b)



c)



č)

Slika 2: TEM-posnetka Ag ND v etanolu (a) in vodi (b) s pripadajočima EDS spektroma Ag-E (c) in Ag-V (č)

3.2 Lastnosti obdelanih PLA-vlaken

Iz SEM-posnetkov PLA-vlaken (slika 4) je razvidno, da obdelava vlaken v Ag-V ni povzročila vidnih morfoloških sprememb (slika 4c) v primerjavi z neobdelanimi vlakni (slika 4a), medtem ko je obdelava v etanolu povzročila, da je gladka površina vlaken postala rahlo brazdasta (slika 4b). Podobne rezultate smo zasledili v literaturi [50], kjer je etanol povzročil izgubo žilavosti in povečanje togosti PLA. Prisotnost vrhov skupine Ag-La na EDS-spektru obdelanih PLA-vlaken (slika 4d) je potrdila izčrpanje Ag ND iz koloidnih raztopin pri postopku obdelave. Iz preglednice 3 lahko razberemo, da je bila koncentracija adsorbiranih Ag ND neposredno odvisna od lastnosti koloidne raztopine. Tako se je na vlakna PLA iz vode adsorbirala za več kot dvakrat večja količina Ag ND kot iz etanola. Vzrok za to bi lahko pripisali nekoliko večji koncentraciji Ag ND v vodi v primerjavi z etanolom (slike 1, 2a in 2b) ter večji adsorpcijski aktivnosti Ag ND v vodi. Na podlagi

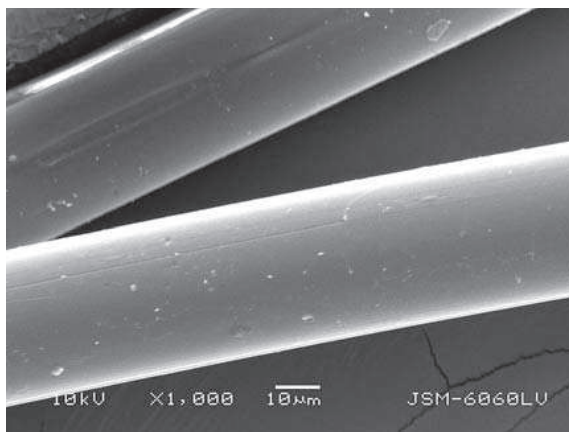
teh rezultatov bi lahko sklepali, da je pri izčrpalnem postopku nanosa Ag ND na PLA-vlakna kot topilo primernejša voda kot pa etanol.

Preglednica 3: Koncentracija srebra, c_{Ag} , na PLA-vlaknih in njihova bakterijska redukcija, R, za bakterijsko vrsto E. coli

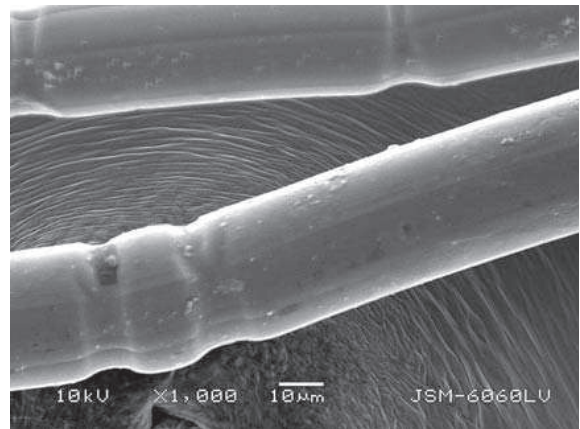
Oznaka vzorcev	c_{Ag} (mg/kg)	R (%)
PLA-N	0	– ^a
PLA-Ag-E	53±11	97
PLA-Ag-V	120±24	100

^a – ni redukcije

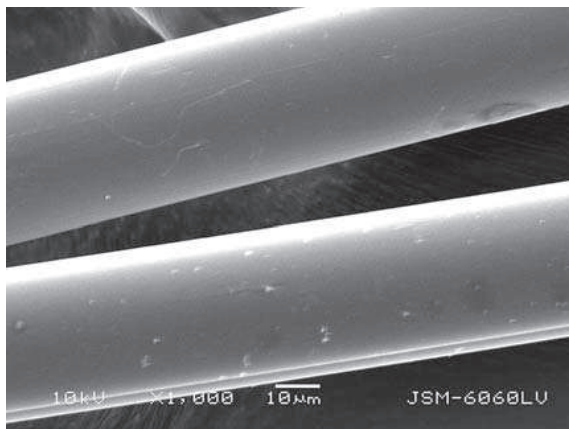
Rezultati protibakterijske učinkovitosti vzorcev PLA-Ag-E in PLA-Ag-V za bakterijsko vrsto *E. coli* (preglednica 3) so pokazali, da nanos obeh koloidnih raztopin zagotovi visoko bakterijsko redukcijo, in sicer 97 % pri vzorcu PLA-Ag-E in 100 % pri vzorcu



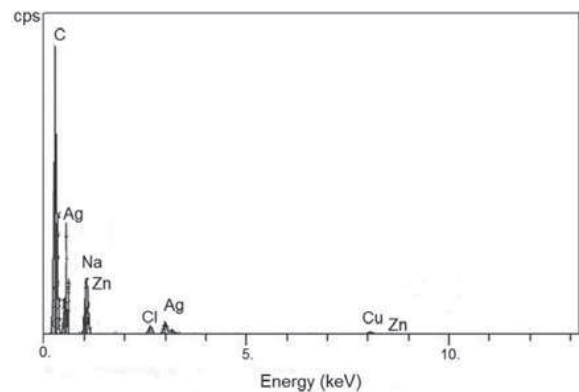
a)



b)



c)



č)

Slika 4: SEM/SE posnetki PLA-N (a), PLA-Ag-E (b) in PLA-Ag-V (c) vlaken ter EDS spekter PLA-Ag-V (č)

PLA-Ag-V. V obeh primerih je bila koncentracija Ag ND na vlaknih dovolj visoka, da je zagotovila odlično protibakterijsko zaščito. Kot smo pričakovali, neobdelana PLA-vlakna niso učinkovala protibakterijsko.

4 Sklepi

V raziskavi sta bili uspešno pripravljene koloidni raztopini Ag ND tako v vodi kot v etanolu ter naneseni na PLA-vlakna po izčrpalnem postopku. Iz rezultatov raziskave lahko povzamemo naslednje:

- pri enakih koncentracijah izhodnih snovi se je v vodi tvorila večja količina Ag ND kot v etanolu,
- ne glede na uporabljeno topilo so se pri sintezi koloidnih raztopin večinoma oblikovali monomeri Ag ND,
- Ag ND, ki so se tvorili v vodi, so bili nekoliko večji od Ag ND v etanolu, vendar pa v obeh topilih niso presegli velikosti 15 nm,
- obdelava vlaken PLA v vodni koloidni raztopini ni povzročila vidnih morfoloških sprememb vlaken, obdelava v etanolni koloidni raztopini pa je vplivala na nastanek brazdaste površine vlaken,
- koncentracija Ag ND, ki se je adsorbirala iz vodne koloidne raztopine, je bila za več kot dvakrat večja od tiste, ki je na PLA-vlakna prešla iz etanolne koloidne raztopine,
- ne glede na uporabljeno koloidno raztopino je bila koncentracija adsorbiranih Ag ND na vlakna dovolj visoka, da je zagotovila odlično protibakterijsko zaščito.

Iz tega sledi, da je za pripravo PLA-vlaken s protibakterijsko zaščito primernejša kot etanolna vodna koloidna raztopina Ag ND, kar je ugodno tudi z ekološkega vidika.

Zahvala

Raziskavo je finančno podprla Agencija za raziskovalno dejavnost RS v okviru programa P2-0213 Tekstilije in ekologija, bilateralnega projekta z ZDA 12-13-013 Izdelava novih kompozitov z in-situ modifikacijo biorazgradljivega polimera iz obnovljivih virov ter financiranja mlade raziskovalke D. Klemenčič. Avtorji se zahvaljujejo doc. dr. Alešu Nagodetu (NTE, OMM) za opravljeni analizi SEM in EDS.

Viri

1. New millennium fibers. Edited by Tatsuya Hongu, Glyn O. Phillips, Machiko Takigami. Boca Raton : Woodhead Publishing Limited, 2005.
2. OKSMAN, Kristiina, SELIN, Johan-Fredrik. Natural fibers, plastics and composites. Edited by Frederick T. Wallenberger and Norman Weston. ZDA : Kluwer Academic Publishers, 2004, 149–165.
3. AVINC, Ozan, KHODDAMI, Akbar. Overview of poly(lactic acid) (PLA) fibre. Part I: production, properties, performance, environmental impact, and end-use applications of poly(lactic acid) fibres. *Fibre Chemistry*, 2009, **41**(6), 391–401, doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s10692-010-9213-z>.
4. GUPTA, Bhuvanesh, REVAGADE, Nilesh, HILBORN, Jöns. Poly(lactic acid) fiber: An overview. *Progress in Polymer Science*, 2007, **32**(4), 455–482, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2007.01.005.
5. JAMSHIDIAN, Majid, TEHRANY, Elmira Arab, IMRAN, Muhammad, JACQUOT, Muriel, DESORBY, Stéphane. Poly-lactic acid: production, applications, nanocomposites, and release studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2010, **9**(5), 552–571, doi: 10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x.
6. NAMPOOTHIRI, Madhavan K., NAIR, Nimisha Rajendran, JOHN, Rojan Pappy. An overview of the recent developments in poly(lactide) (PLA) research. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(22), 8493–8501, doi: 10.1016/j.biortech.2010.05.092.
7. Biorazgradnja tekstilnih vlaken in njihova protimikrobna zaščita. Uredili SIMONČIČ, Barbara, TOMŠIČ, Brigita. 1. izdaja. Ljubljana : Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, 2010.
8. *Product and Applications* [dostopno na daljavo], [citirano 15. 7. 2013]. Dostopno na svetovnem spletu: <<http://www.natureworkslc.com/Product-and-Applications>>.
9. RAI, Mahendra, YADAV, Alka, GADE, Aniket. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology Advances*, 2009, **27**(1), 76–83, doi: 10.1016/j.biotechadv.2008.09.002.
10. MORONES, Jose Ruben, ELECHIGUERRA, Jose Luis, CAMACHO, Alejandra, HOLT,

- Katherine, KOURI, Juan B., RAMÍREZ, Jose Tapia, YACAMAN, Miguel Jose. The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, 2005, **16**(10), 2346–2353, doi: 10.1088/0957-4484/16/10/059.
11. LOK, Chun-Nam, HO, Chi-Ming, CHEN, Rong, HE, Qing-Yu, YU, Wing-Yiu, SUN, Hongzhe, TAM, Paul Kwong-Hang, CHIU, Jen-Fu, CHE, Chi-Ming. Proteomic analysis of the mode of antibacterial action of silver nanoparticles. *Journal of Proteome Research*, 2006, **5**(4), 916–924, doi: 10.1007/s11274-009-0211-3.
 12. CHOI, Okkyoung, DENG, Kathy Kanjun, KIM, Nam-Jung, ROSS, Louis Jr., SURAMPALLI, Rao Y., HU, Zhiqiang. The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth. *Water Research*, 2008, **42**(12), 3066–3074, doi: 10.1016/j.watres.2008.02.021.
 13. CHEN, X., SCHLUESENER, HJ. Nanosilver: A nanoparticle in medical application. *Toxicology Letters*, 2008, **176**(1), 1-12, doi: 10.1016/j.toxlet.2007.10.004.
 14. PETICA, Aurora, GAVRILIU, Ștefan, LUNGU, M., BURUNTEA, Nicoleta, PANZARU, Corina. Colloidal silver solutions with antimicrobial properties. *Materials Science and Engineering B*, 2008, **152**(1–3), 22-27, doi: 10.1016/j.mseb.2008.06.021.
 15. TOMŠIČ, Brigita, SIMONČIČ, Barbara, OREL, Boris, ŽERJAV, Metka, SCHROERS, Hand, SIMONČIČ, Andrej, SAMARDŽIJA, Zoran. Antimicrobial activity of AgCl embedded in a silica matrix on cotton fabric. *Carbohydrate Polymers*, 2009, **75**(4), 618–626, doi: 10.1016/j.carbpol.2008.09.013.
 16. KLEMENČIČ, Danijela, SIMONČIČ, Barbara, TOMŠIČ, Brigita, OREL, Boris. Biodegradation of silver functionalised cellulose fibres. *Carbohydrate Polymers*, 2010, **80**(2), 426–435, doi: 10.1016/j.carbpol.2009.11.049.
 17. KLEMENČIČ, Danijela, TOMŠIČ, Brigita, KOVAČ, Franci, SIMONČIČ, Barbara. Antimicrobial cotton fibres prepared by in situ synthesis of AgCl into a silica matrix. *Cellulose*, 2012, **19**(5), 1715–1729, doi: 10.1007/s10570-012-9735-z.
 18. KLEMENČIČ, Danijela, TOMŠIČ, Brigita, KOVAČ, Franci, ŽERJAV, Metka, SIMONČIČ, Andrej, SIMONČIČ, Barbara. Antimicrobial wool, polyester and a wool/polyester blend created by silver particles embedded in a silica matrix. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013, **111**(1 November), 517–522, doi: 10.1016/j.colsurfb.2013.06.044.
 19. GORJANC, Marija, KOVAČ, Franci, GORENŠEK, Marija. The influence of vat dyeing on the adsorption of synthesized colloidal silver onto cotton fabrics. *Textile Research Journal*, 2012, **82**(1), 62–69, doi: 10.1177/0040517511420754.
 20. ILIĆ, Vesna, ŠAPONJIĆ, Zoran, VODNIK, Vesna, POTKONJAK, Branislav, JOVANČIĆ, Petar, NEDELJKOVIĆ, Jovan, RADETIĆ, Maja. The influence of silver content on antimicrobial activity and color of cotton fabrics functionalized with Ag nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 2009, **78**(3), 564–569, doi: 10.1016/j.carbpol.2009.05.015.
 21. LEE, Hoon Joo, JEONG, Sung Hoon. Bacteriostasis and skin innocuousness of nanosize silver colloids on textile fabrics. *Textile Research Journal*, 2005, **75**(7), 551–556, doi: 10.1177/0040517505053952.
 22. AGARWAL, Ankit, WEIS, Tahlia L., SCHURR, Michael J., FAITH, Nancy G., CZUPRYNSKI, Charles J., McANULTY, Jonathan F., MURPHY, Christopher J., ABBOTT, Nicholas L. Surfaces modified with nanometer-thick silver-impregnated polymeric films that kill bacteria but support growth of mammalian cells. *Biomaterials*, 2010, **31**(4), 680–690, doi: 10.1016/j.biomaterials.2009.09.092.
 23. Silver in healthcare: Its antimicrobial efficacy and safety in use. Edited by Alan B. G. Lansdown. Cambridge : The Royal Society of Chemistry, 2010, 280.
 24. YOU, Chuangang, HAN, Chunmao, WANG, Xingang, ZHENG, Yurong, LI, Qiyin, HU, Xinlei, SUN, Huafeng. The progress of silver nanoparticles in the antibacterial mechanism, clinical application and cytotoxicity. *Molecular Biology Reports*, 2012, **39**(9), 9193–9201, doi: 10.1007/s11033-012-1792-8.
 25. MIJNENDONCKX, Kristel, LEYS, Natalie, MAHILLON, Jacques, SILVER, Simon, VAN HOUDT, Rob. Antimicrobial silver: uses, toxicity and potential for resistance. *Biometals*, 2013, **26**(4), 609–621, doi: 10.1007/s10534-013-9645-z.
 26. CHERNOUSOVA, Svitlana, EPPLÉ, Matthias. Silver as antibacterial agent: Ion, nanoparticle,

- and metal. *Angewandte Reviews International Edition*, 2013, **52**(6), 1636–1653, doi: 10.1002/anie.201205923.
27. SUPRAKAS, Sinha Ray. Polylactide-based bio-nanocomposites: A promising class of hybrid materials. *Accounts of chemical research*, 2012, **45**(10), 1710–1720, doi: 10.1021/ar3000376.
 28. FORTUNATI, E., ARMENTANO, I., IANNONI, A., BARBALE, M., ZACCHEO, S., SCAVONE, M., VISAI, L., KENNY, J.M. New multifunctional poly(lactide acid) composites: mechanical, antibacterial, and degradation properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **124**(1), 87–89, doi: 10.1002/app.35039.
 29. ARMENTANO, I., DOTTORI, M., FORTUNATI, E., MATTIOLI, S., KENNY, J. M. Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: A review. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, **95**(11), 2126–2146, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.007.
 30. TOLAYMAT, Thabet M, El BADAWY, Amro M., GENAIDY, Ash, SCHECKEL, Kirk G., LUXTON, Todd P, SUIDAN, Makram. An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(5), 999–1006, doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.11.003.
 31. TAN, Kim Seah, CHEONG, Kuan Yew. Advances of Ag, Cu, and Ag-Cu alloy nanoparticles synthesized via chemical reduction route. *Journal of Nanoparticle Research*, 2013, **15**(4), 1537, doi: 10.1007/s11051-013-1537-1.
 32. KRUTYAKOV, Yu A., KUDRINSKIY, AA., OLENIN, A. Yu, LISICHKIN, GV. Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects. *Russian Chemical Reviews*, 2008, **77**(3), 233–257, doi: 10.1070/RC2008v077n03A-BEH003751.
 33. TOMŠIČ, Brigita. Vpliv velikosti delcev srebra na baktericidno učinkovitost celuloznih vlaken. *Tekstilec*, 2009, **52**(7–9), 181–194.
 34. MARTÍNEZ-CASTAÑÓN, G. A., NIÑO-MARTÍNEZ, N., MARTÍNEZ-GUTIERREZ, F., MARTÍNEZ-MENDOZA, J. R., RUIZ, Facundo. Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes. *Journal of Nanoparticle Research*, 2008, **10**(8), 1343–1348, doi: 10.1007/s11051-008-9428-6.
 35. PAL, Sukdeb, TAK, Yu Kyung, SONG, Joon Myong. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *Applied and Environmental Microbiology*, 2007, **73**(6), 1712–1720, doi: 10.1128/AEM.02218-06.
 36. LIU, Shen, ZHAO, Jingwen, RUAN, Hongjiang, WANG, Wei, WU, Tianyi, CUI, Wenguo, FAN, Cunyi. Antibacterial and anti-adhesion effects of the silver nanoparticles-loaded poly(L-lactide) fibrous membrane. *Materials Science and Engineering C*, 2013, **33**(3), 1176–1182, doi: 10.1016/j.msec.2012.12.008.
 37. LIU, Shen, LIU, Shenghe, LIU, Xudong, ZHAO, Jingwen, CUI, Wenguo, FAN, Cunyi. Antibacterial antiadhesion membranes from silver-nanoparticle-doped electrospun poly(L-lactide) nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, **129**(6), 3459–3465, doi: 10.1002/app.39099.
 38. LI, Lin, LI, Yi, LI, Jiashen, YAO, Lei, MAK, Arthur F. T., KO, Frank, QIN, Ling. Antibacterial properties of nanosilver PLLA fibrous membranes. *Journal of Nanomaterials*, 2009, **2009**, article ID 168041, 5 p., doi:10.1155/2009/1680415 p.
 39. DASARI, Aravind, QUIRÓS, Jennifer, HERREIRO, Berta, BOLTES, Karina, GARCÍA-CALVO, Eloy, ROSAL, Roberto. Antifouling membranes prepared by electrospinning polylactic acid containing biocidal nanoparticles. *Journal of Membrane Science*, 2012, **405–406**, 134–140, doi: 10.1016/j.memsci.2012.02.060.
 40. EREM, AD., OZCAN, G., EREM, HH. and SKRIFVARS, M. Antimicrobial activity of poly(L-lactide acid)/silver nanocomposite fibers. *Textile Research Journal*, 2013, doi: 10.1177/0040517513481875.
 41. XU, Xiaoyi, YANG, Qingbiao, WANG, Yonghzi, YU, Haijun, CHEN, Xuesi, JING, Xiabin. Biodegradable electrospun poly(L-lactide) fibers containing antibacterial silver nanoparticles. *European Polymer Journal*, 2006, **42**(9), 2081–2087, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2006.03.032.
 42. KIM, Eun Seon, KIM, Seong Hun, LEE, Chang Hwan. Electrospinning of polylactide fibers containing silver nanoparticles. *Macromolecular Research*, 2010, **18**(3), 215–221, doi: 10.1007/s13233-010-0316-4.

43. AU, Hang Thi, PHAM, Lan Ngoc, VU, Thu Ha Thi, PARK, Jun Seo. Fabrication of an antibacterial non-woven mat of poly(lactic acid)/chitosan blend by electrospinning. *Macromolecular Research*, 2012, **20**(1), 51–58, doi: 10.1007/s13233-012-0010-9.
44. WANG, Hongbo, WEI, Qufu, WANG, Xi, GAO, Weidong, ZHAO, Xiaoyan. Antibacterial properties of PLA nonwoven medical dressings coated with nanostructured silver. *Fibers and Polymers*, 2008, **9**(5), 556–560, doi: 10.1007/s12221-008-0089-y.
45. WANG, Hongbo, WEI, Qufu, GAO, Weidong. Sputter deposition of antibacterial nano-silver on PLA nonwoven medical dressings. *AATCC Review*, 2009, **9**(11), 34–36.
46. GORJANC, Marija, BUKOŠEK, Vili, GORENŠEK, Marija, MOZETIČ, Miran. CF₄ plasma and silver functionalized cotton. *Textile Research Journal*, 2010, **80**(20), 2204–2213, doi: 10.1177/0040517510376268.
47. GORENŠEK, Marija, GORJANC, Marija, BUKOŠEK, Vili, KOVAČ, Janez, PETROVIĆ, Zoran, PUAC, Nevena. Functionalization of polyester fabric by Ar/N₂ plasma and silver. *Textile Research Journal*, 2010, **80**(16), 1633–1642, doi: 10.1177/0040517510365951.
48. GORENŠEK, Marija, RECELJ, Petra. Reactive dyes and nano-silver on PA6 micro knitted goods. *Textile Research Journal*, 2009, **79**(2), 138–146, doi: 10.1177/0040517508091314.
49. Ingeo™ Biopolymer 6201D Technical Data Sheet [dostopno na daljavo], [citirano 2. 9. 2013]. Dostopno na svetovnem spletu: <http://www.natureworksllc.com/~media/Technical_Resources/Technical_Data_Sheets/TechnicalDataSheet_6201D_fiber-melt-spinning_pdf.pdf>.
50. RASAL, Rahul M., BOHANNON, Bradley G., HIRT, Douglas E. Effect of the photoreaction solvent on surface and bulk properties of poly(lactic acid) and poly(hydroxyalkanoate) films. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2007, **85**(2), 564–572, doi: 10.1002/jbm.b.30980.