

МЕТОДИЧЕСКАЯ СТАТЬЯ

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЕРЕБРА В СОСТАВЕ КОСМЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ

SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES AND THEIR APPLICATION IN COSMETICS

К.И. Киенская, К.Ю. Сигал*

K.I. Kienskaya, K.Y. Sigal*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: наночастицы серебра, микроэмульсия, синтез, косметические средства

KEY WORDS: silver nanoparticles, micro emulsion, synthesis, cosmetic products

РЕЗЮМЕ: Широкий спектр антимикробного действия наночастиц серебра позволяет создавать различные препараты и биомедицинские материалы с пролонгированным антимикробным действием. Одной из важнейших задач является синтез устойчивых наночастиц желаемого размера, которые в течение длительного времени сохраняют химическую и биологическую активность. В настоящее время существует множество работ, посвященных синтезу наночастиц серебра для применения в различных областях промышленности, однако проблема выбора оптимального метода все еще актуальна. В настоящей работе показана возможность получения модифицированных серебром частиц типа «ядро/оболочка» и получение наночастиц серебра в обратных мицеллах микроэмульсии. Описаны некоторые характеристики полученных систем. Наночастицы серебра, полученные двумя различными методами, использованы как консервант и антибактериальная добавка для косметических продуктов. Представлены два примера таких рецептур.

ABSTRACT: The wide spectrum of antimicrobial activity of silver nanoparticles allows developing of various products and biomedical materials with prolonged antimicrobial effect. One of the most significant issues is the synthesis of stable nanoparticles with intended size, which could keep their chemical and biological activity during long time period. Currently

there are a lot of investigations devoted to synthesis of nanoparticles and their applications for different industrial needs, but the problem of the better synthesis choice is still of a big interest. In this paper we describe two methods of silver nanoparticles preparation: «core-shell» nanoparticles of silica, coated by silver, and silver nanoparticles in reverse micelles of micro emulsion. Some characteristics of the prepared nanoparticles were investigated. Silver nanoparticles obtained by two different methods were applied as a preservative and as an antibacterial agent to the cosmetic products, and the formulation of two products were shown.

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении веков металлическое серебро ценится и широко используется человеком благодаря множеству полезных свойств. Наноразмерные частицы этого металла проявляют уникальные физико-химические свойства, нашедшие применение в области оптики, электроники, в катализе, а также в биотехнологии и медицине.

Широкий спектр антимикробного действия серебра, в том числе и по отношению к антибиотикоустойчивым штаммам микроорганизмов, стимулировал создание антимикробных препаратов и биомедицинских материалов с пролонгированным антимикробным действием (Varner, 2010).

Известно, что соли серебра также применяются в качестве антибактериальных агентов, однако литературные данные свидетельствуют о действенности наночастиц серебра по отношению к более

* Адрес для переписки: Киенская Карина Игоревна, к.х.н., доц.; кафедра коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева; 125047, Москва, Миусская пл., 9; e-mail: sonoio@mail.ru

широкому разнообразию бактерий и грибковых инфекций. При этом активность наночастиц зависит не столько от концентрации дисперсии, сколько от формы и размера самих частиц (Егорова и др., 2001; Varner, 2010).

В настоящее время существует множество работ (Chen et al., 2007; Courrol et al., 2007; Pal et al., 2007; Luo, 2008), посвященных синтезу наночастиц серебра для применения в различных областях промышленности, однако проблема выбора оптимального метода актуальна и в настоящее время. Одной из важнейших задач является синтез устойчивых наночастиц контролируемого размера, которые в течение длительного времени сохраняют химическую и биологическую активность.

В настоящей работе показана возможность синтеза модифицированных серебром частиц диоксида кремния типа «ядро/оболочка» (методика 1) и получение наночастиц серебра в обратных мицеллах микроэмульсии (методика 2). Данные дисперсии были использованы в качестве консерванта и антибактериальной добавки в косметические средства.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Анализ литературных данных показывает, что большинство отработанных методик получения наночастиц серебра базируются на восстановлении серебра из его солей с использованием дорогих и зачастую токсичных восстановителей, что делает полученные системы непригодными для применения в медицине и косметологии (Panacek et al., 2006; Chen et al., 2007; Courrol et al., 2007; Pal et al., 2007; Luo, 2008).

С целью замены токсичных восстановителей в данной работе был выбран способ восстановления серебра из его соли сахаридом, в частности глюкозой. Достоинством такого метода является простота и экологическая безопасность, так как глюкоза представляет собой нетоксичное соединение.

В качестве исходного соединения для получения наночастиц серебра, как по первой, так и по второй методике, использовали нитрат серебра.

Согласно первой методике, серебро выделяли на частицах гидрозоля SiO_2 и получали, таким образом, модифицированные частицы с серебряной оболочкой. В работе использовали очищенный от электролитов на ионообменной колонке гидрозоль SiO_2 «Ludox», выпускаемый фирмой Dupont, со средним диаметром частиц 50 нм. Этот золь устойчив в широком интервале pH и практически инертен для организма человека, что позволяет его использовать в качестве идеальной подложки. Использование частиц SiO_2 с определенными характеристиками (размер частиц, полидисперсность и т.д.) позволяет заранее прогнозировать и управлять свойствами частиц, модифицированных металлическим серебром.

Согласно второй методике, были получены наночастицы серебра в обратной микроэмульсии,

что также позволяет контролировать их размер, изменяя соотношение водной и органической фаз. В роли ПАВ для стабилизации эмульсии был выбран АОТ (ди-2-этилгексилсульфосукцинат натрия, фирма Fluka) — нетоксичное вещество, хорошо растворимое как в водной, так и в органической средах. В качестве растворителя при получении обратных мицелл ПАВ и обратной микроэмульсии, стабилизированной АОТ, было использовано парафиновое масло, которое довольно часто применяется при создании косметических кремов.

Определение размеров частиц дисперсий металлического серебра, полученных по двум методикам, проводили методом фотон-корреляционной спектроскопии (ФКС) (Кагро et al., 2009) на установке ФК-22, которая включает в себя He—Ne лазер с длиной волны 632,8 нм и цифровой коррелятор «UNICOR SP», а также с помощью просвечивающего электронного микроскопа Leo 912 AB Omega фирмы «Carl Zeiss» в ЦКП МГУ «Просвечивающая электронная микроскопия».

Фазовые диаграммы областей существования микроэмульсий определяли турбидиметрическим методом на приборе КФК-2.

Для приготовления косметического геля, т.е. для создания структурированной композиции в водной фазе с наночастицами серебра был выбран водорастворимый загуститель Ultrigel® 300 фирмы Cognis. В качестве антибактериальной добавки использовалась водная дисперсия модифицированных серебром наночастиц SiO_2 .

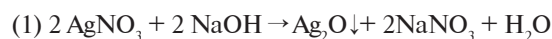
Для приготовления косметического крема были использованы эмульгатор торговой марки Eumulgin® SG, эмомент Myritol® 312, а также структурообразователь Lanette® O фирмы Cognis.

В качестве консерванта использовали активную микроэмульсию на основе парафинового масла с наночастицами серебра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза частиц диоксида кремния, модифицированных металлическим серебром, в гидрозоль SiO_2 с концентрацией 5% вводили глюкозу в качестве восстановителя. Полученную таким образом композицию смешивали с заранее приготовленным аммиачным комплексом серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$. При этом соотношение $[\text{Ag}^+]/[\text{глюкоза}]$ составляло 2 : 1. Затем систему нагревали на водяной бане до 60—70 °С и спустя 10—15 мин наблюдали образование прозрачного желто-коричневого модифицированного гидрозоля.

Описанный процесс протекает согласно следующим уравнениям:



Концентрация таких модифицированных частиц определяется концентрацией частиц золя-«подложки» SiO_2 .

Химическая реакция, лежащая в основе второго метода, аналогична описанной выше. Синтез наночастиц серебра проводили при смешении двух обратных микроэмульсий. В водных каплях первой микроэмульсии содержался аммиачный комплекс серебра, в каплях второй — водный раствор восстановителя (глюкозы). При смешении микроэмульсий друг с другом и последующим нагреванием на водяной бане до 60—70 °С в каплях происходит восстановление ионов серебра до металла (см. схему, представленную на рис. 1). Протекание реакции сопровождается изменением окраски смешанной микроэмульсии — от светло-голубой до темно-коричневой, что хорошо заметно визуально.

Возможность восстановления металлического серебра в обратных мицеллах и, соответственно, получение наночастиц с размером, ограниченными размерами капель микроэмульсии, определяется областями существования исходных микроэмульсий.

С целью определения этих областей были построены фазовые диаграммы существования каждой микроэмульсии (микроэмульсии с аммиач-

ным комплексом серебра — микроэмульсия 1 и микроэмульсии с глюкозой — микроэмульсия 2). Голубоватая опалесцирующая область существования микроэмульсий фиксировалась турбидиметрически.

Результаты проведенных исследований представлены на рис. 2. Максимальное содержание водной фазы в микроэмульсиях 1 и 2 может достигать 10% (здесь и далее указываются массовые проценты). Превышение этой концентрации приводит к разрушению микроэмульсий, т.е. быстрому расслоению систем. При оптимальном мольном соотношении компонентов ($[\text{Ag}^+]/[\text{NH}_3] = 1 : 2,75$; $[\text{Ag}^+]/[\text{глюкоза}] = 2 : 1$.) концентрация дисперсии серебра (в пересчете на металлическое серебро) составляла 1—2%.

Системы, полученные по описанным выше методикам, являются наиболее безопасными для человека и могут быть использованы в дальнейшем как в медицине, так и в косметических средствах.

Микрофотографии частиц, полученных разными способами, а также спектр дисперсии модифицированного металлическим серебром гидрозоля SiO_2 , представлены на рис. 3 и 4 соответственно. Размеры наночастиц серебра (рис. 3а) составляют не более 10 нм. При модификации частиц исход-

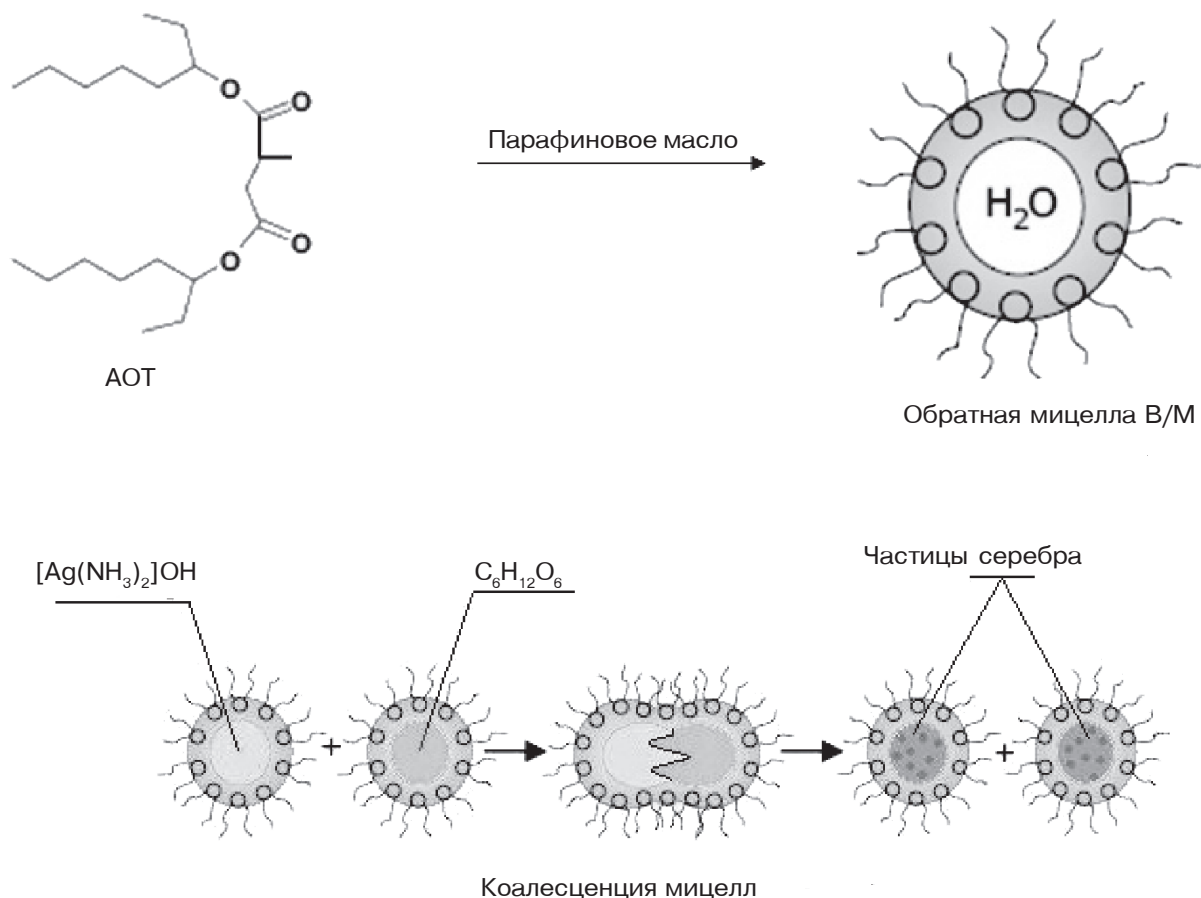


Рис. 1. Схема получения нанодисперсий металлического серебра в обратных микроэмульсиях

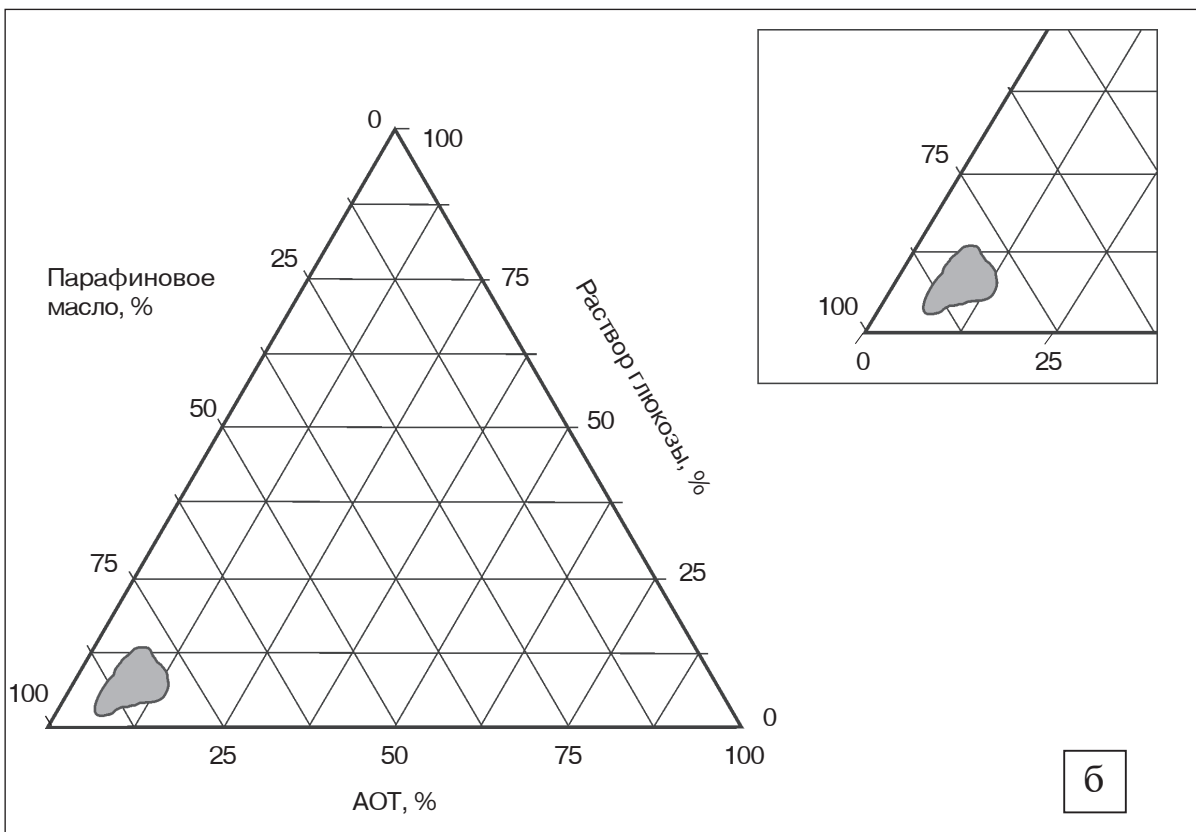
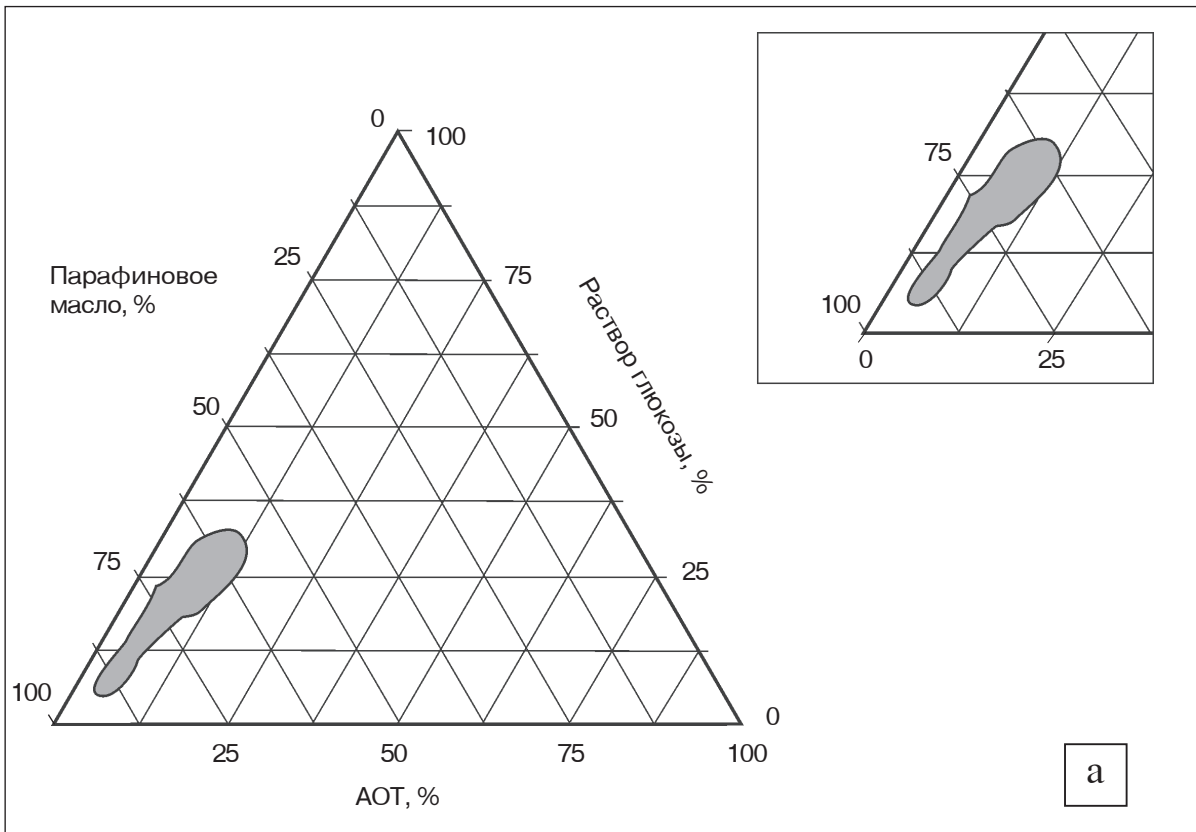


Рис. 2. Фазовые диаграммы микроэмульсионных систем:
а) микроэмульсия с глюкозой; б) микроэмульсия с аммиачным комплексом серебра

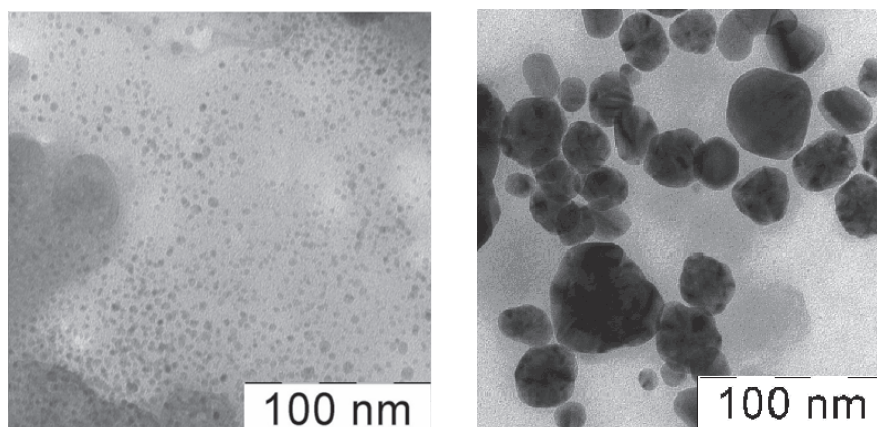


Рис. 3. Микрофотографии частиц серебра, полученных в обратной микроэмульсии (а) и частиц SiO_2 , модифицированных серебром (б)

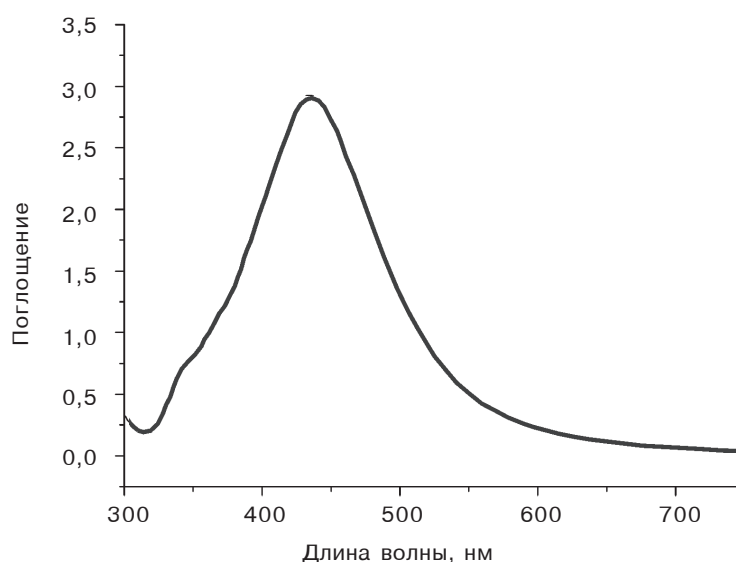


Рис. 4. Электронный спектр поглощения микроэмульсии, содержащей металлическое серебро

ного золя диоксида кремния (рис. 3б) происходит их укрупнение.

Максимум поглощения, представленный на спектре, соответствует металлическому серебру (430–440 нм), что хорошо согласуется с литературными данными (Panasek et al., 2006).

Предварительные опыты показали, что полученные двумя способами наночастицы серебра проявляют ингибирующее действие к множеству ви-

дов бактерий и грибковых инфекций, что подтверждает литературные данные и позволяет использовать эти дисперсии в качестве активных компонентов косметических продуктов.

Полученные двумя методами дисперсии серебра были включены в модельные косметические рецептуры геля и крема, которые приведены в таблицах 1 и 2, в качестве антибактериального агента и консерванта соответственно. Концентрация ме-

Таблица 1. Модельная рецептура геля косметического (разработано в соответствии с ГОСТ Р 52952-2008)

Фаза	Наименование компонента	Массовое содержание, %
А	Ultragel® 300	1,0
В	Вода дистиллированная	98,9
С	Водная дисперсия наночастиц серебра (1% водн. раствор)	0,01
	Отдушка	0,3

Таблица 2. Модельная рецептура крема косметического
(разработано в соответствии с ГОСТ 29189–91 «Кремы косметические»)

Фаза	Наименование компонента	Массовое содержание, %
А	Глицерин	2,0
	Вода дистиллированная	73,6
В	Eumulgin® SG (эмульгатор)	2
	Muritol® 312 (эмолент)	12
	Lanette® О (структурообразователь)	5
С	Наночастицы серебра в парафиновом масле (концентрация металлического серебра 0,01%)	5
	Отдушка	0,4

таллического серебра была выбрана на основе данных об эффективных концентрациях наночастиц серебра, описанных в литературе (Shahrokh, Emtiazi, 2009; Irwin et al., 2010).

ВЫВОДЫ

1. Отработаны методики синтеза наночастиц серебра различного размера, пригодные для применения в косметологии: получение модифицированных серебром частиц SiO₂ типа «ядро/оболочка» и способ образования наночастиц серебра в обратных мицеллах.

2. Определены некоторые коллоидно-химические характеристики полученных дисперсий — фазовый состав и размер частиц, области существования микроэмульсионной фазы и концентрации дисперсий.

3. На базе полученных дисперсий получены косметические средства с антибактериальными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

Егорова Е.М., Ревина А.А., Ростовщикова Т.Н., Киселева О.И. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42, № 5. С. 332–338.

Chen H., Gao F., He R., Cui D. Chemiluminescence of luminol catalyzed by silver nanoparticles // J Colloid Interface Sci. 2007, 315(1):158–163.

Courrol L.C., de Oliveira Silva F.R., Gomes L. A simple method to synthesize silver nanoparticles by photo-reduction // Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Asp. 2007, 305:54–57.

Irwin P., Martin J., Nguyen L.H., He Y., Gehring A., Chen C.Y. Antimicrobial activity of spherical silver nanoparticles prepared using a biocompatible macromolecular capping agent: evidence for induction of a greatly prolonged bacterial lag phase // J Nanobiotechnology. 2010, 8(34):1–12.

Karpo A., Korovin S., Orlov A., Pustovoyet V. Dynamic light scattering by charged silicon nanoparticles in colloid // Laser Phys. 2009, 19(6):1377–1381.

Luo Y. // J Colloid Chem. 2008, 70(5):718.

Pal A., Shah S., Devi S. Synthesis of Au, Ag and Au-Ag alloy nanoparticles in aqueous polymer solution // Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Asp. 2007, 302:51–57.

Panacek A., Kvitek L., Prucek R., Kolar M., Vecerova R., Pizurova N., Sharma V.K., Nevecna T., Zboril R. Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity // J Phys Chem. 2006, 110(33):16248–16253.

Shahrokh S., Emtiazi G. Toxicity and unusual biological behavior of nanosilver on gram positive and negative bacteria assayed by microtiter-plate // Europ J Biol Sci. 2009, 1(3):28–31.

Varner K. State of the Science Literature Review: Everything Nanosilver and More. US EPA Report, EPA/600/R-10/89. Washington DC, 2010. 221 p.