

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 667.027.62

МОДИФИКАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА ЦИНКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ

© 2022 г. Б. Р. Таусарова^{1,*}, И. М. Джуриная¹

¹ Алматинский технологический университет, Алматы, Республика Казахстан

*E-mail: birtausarova@mail.ru

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.

После доработки 14.06.2021 г.

Принята к публикации 29.06.2021 г.

Описаны методы синтеза наночастиц (НЧ) оксида цинка в водно-спиртовой среде. С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показано, что образуются НЧ размером 5–49 нм. Разработаны оптимальные условия обработки целлюлозных материалов водными растворами НЧ оксида цинка. Исследования, проведенные методом СЭМ, подтвердили наличие НЧ оксида цинка на поверхности целлюлозных материалов, которые распределены достаточно неравномерно. Антимикробное действие оценивали по степени угнетения роста бактерий (*Escherichia coli*) на обработанных НЧ оксида цинка материалах по сравнению с контрольными образцами. Показано, что целлюлозные материалы, модифицированные НЧ оксида цинка, обладают антибактериальной активностью к бактериям и плесневым грибкам.

DOI: 10.56304/S1992722322030207

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наночастицы (НЧ) оксида цинка широко используются в различных областях благодаря их особым физико-химическим свойствам: разнообразная морфология, большое отношение площади поверхности к объему, мощная антибактериальная активность, превосходная биосовместимость, экологичность, экономичность и низкая токсичность [1–4]. Наночастицы ZnO обладают уникальными оптическими, химическими, полупроводниковыми, фотокаталитическими, электропроводными и пьезоэлектрическими свойствами [5–9]. Широко используются для лечения различных состояний кожи, обладают ранозаживляющей активностью, противораковыми свойствами, проявляют антимикробную активность в отношении различных микроорганизмов, включая грамположительные и грамотрицательные бактерии, а также споры, устойчивые к высокой температуре и высокому давлению [10–15].

Целлюлоза, как один из наиболее распространенных биополимеров, обладает такими достоинствами, как возобновляемость, широкая доступность, биосовместимость, отличные механические свойства, экономическая ценность, низкая стоимость, способность к биологическому разложению, а также пригодность для обработки с использованием множества физических

или химических подходов [16]. Композиционные материалы на основе целлюлозы и НЧ ZnO показали отличные механические, УФ-барьерные и антибактериальные свойства, используются для упаковки пищевых продуктов, антибактериальных волокон, биофармацевтических препаратов, биомедицины и косметики [17–22]. Одну из лидирующих позиций в этом направлении занимает антимикробная обработка текстильных материалов НЧ ZnO. Разработаны простые и высокоэффективные методы модификации хлопчатобумажных тканей НЧ ZnO, придающие такие свойства, как антимикробная активность, УФ-защита, огнестойкость, теплоизоляция и управление влажностью, гидрофобность и электропроводность [23–28]. Модификация текстильных материалов экологически безопасными соединениями – наночастицами ZnO – для придания им эффективных биоцидных свойств (изделиям медицинского и санитарно-гигиенического применения, перевязочным материалам, тканям и текстильным изделиям, различным видам упаковочных материалов и тары) является актуальным направлением.

Цель работы – получение текстильных целлюлозных материалов с антибактериальными свойствами с помощью НЧ оксида цинка.

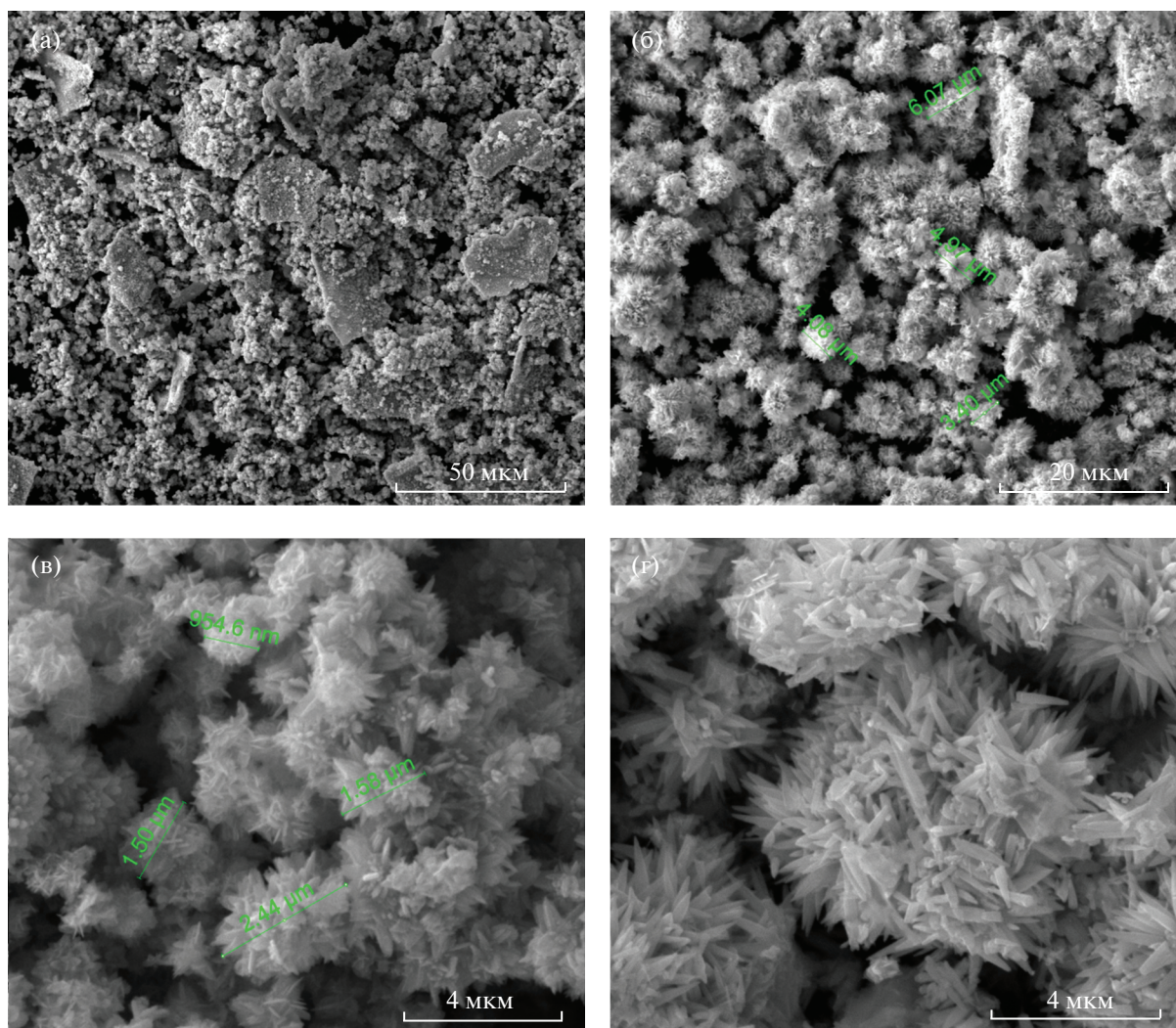


Рис. 1. Микрофотографии наночастиц оксида цинка, полученные методом осаждения из $ZnCl_2$ различного разрешения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали отбеленную, не аппретированную, хлопчатобумажную ткань (арт. 1030). Структурная характеристика хлопчатобумажной ткани: ширина – 220 см, поверхностная плотность – 125 г/м^2 , переплетение – полотняное, состав – хлопок 100%.

Ацетат цинка: белые моноклинные кристаллы, химическая формула $Zn(OOCCCH_3)_2$, молекулярная масса – 183.46, плотность – 1.84 г/см^3 (20°C), температура плавления – 236°C , растворим в воде и органических растворителях (метанол, этанол, гидразин).

Гидроксид натрия: бесцветные ромбические кристаллы, химическая формула $NaOH$, молекулярная масса – 39.99, температура плавления – 323°C , температура кипения – 1403°C , плотность –

2.13 кг/м^3 , растворимость в воде – 108.7 г на 100 г H_2O (20°C).

Этиловый спирт: бесцветная летучая жидкость с характерным запахом и жгучим вкусом, химическая формула C_2H_6O , молекулярная масса – 46.07, температура плавления – 114.15°C , температура кипения – 78.39°C .

Таблица 1. Концентрации исходных компонентов

Образец	Концентрация, г/л		
	$Zn(O_2CCH_3)_2$	$NaOH$	C_2H_5OH
1	0.062	0.2	100
2	0.124	0.2	100
3	0.186	0.2	100
4	0.248	0.2	100

Таблица 2. Антимикробные свойства целлюлозных текстильных материалов, модифицированных наночастицами оксида цинка

Образец	Зона задержки роста, <i>E. coli</i> , мм
Контрольный	Сплошной рост
1	Отсутствует
2	1–2
3	1–3
4	1–5

Жидкое стекло: водный щелочной раствор силикатов натрия $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ и (или) калия $\text{K}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$.

Для определения размера и формы образцов нанопорошков ZnO использовали сканирующие электронные микроскопы JEOL JSM-6700F.

Исследование бактерицидности модифицированных материалов проводили в соответствии со следующей методикой. Образцы помещали в чашки Петри, содержащие *Endo*-среду с предварительно высевными бактериями, и термостатировали при 19°C. Зону просветления определяли спустя 24 ч после бактериального посева путем измерения диаметра просветления вокруг обработанного материала. В качестве тест-культур использовали штаммы бактерий *Escherichia coli*.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наночастицы ZnO проявляют различную морфологию и антибактериальную активность в отношении широкого спектра видов бактерий. В [29] для синтеза НЧ ZnO в качестве прекурсора использовали хлорид цинка ZnCl_2 , осадителя – NaOH, процесс осаждения проводили в диапазоне температур от 20 до 60°C, pH раствора 12–13.

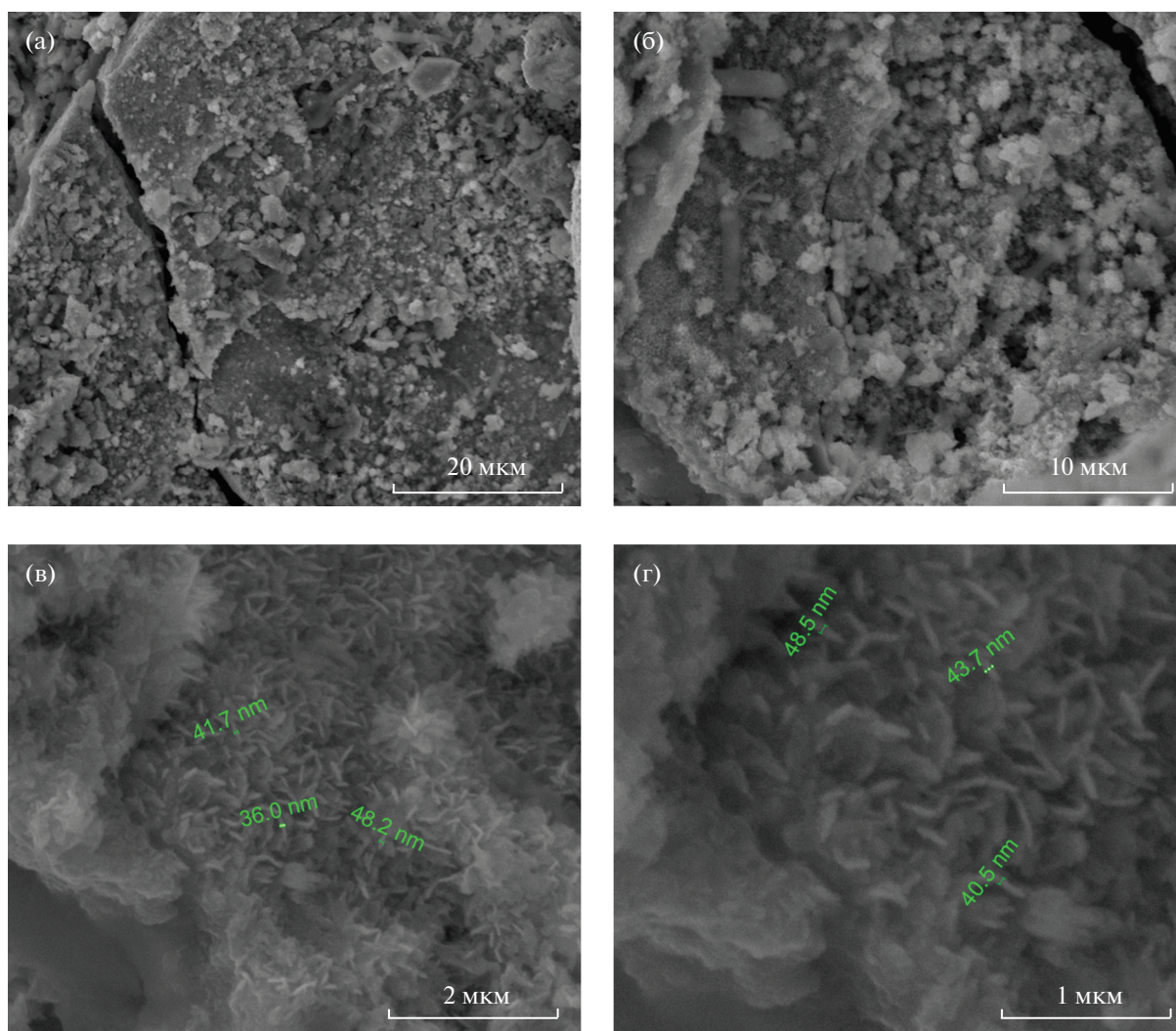


Рис. 2. Микрофотографии наночастиц оксида цинка образца 1 различного разрешения.

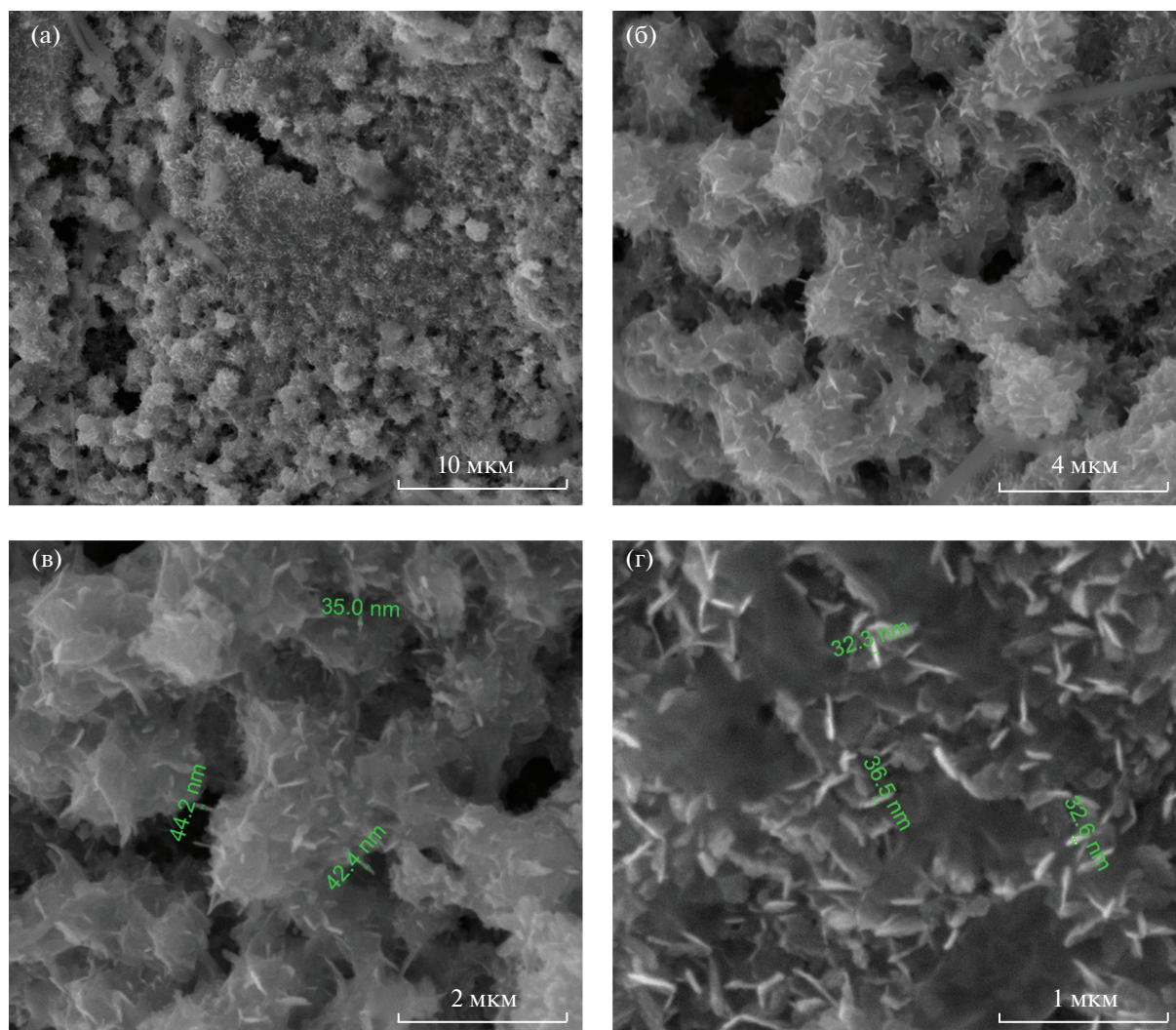


Рис. 3. Микрофотографии наночастиц оксида цинка образца 2, различного разрешения.

Исследования показали, что образуются наноструктуры ZnO цветочноподобной формы размером в пределах 0.954–6.07 мкм (рис. 1). Известно, что ZnO проявляет значительную антимикробную активность, когда размер частиц уменьшается до нанодиапазона, тогда наноразмерный ZnO может взаимодействовать с поверхностью бактерии или с бактериальным ядром, когда он попадает внутрь клетки и впоследствии проявляет различные бактерицидные свойства [30].

Наиболее перспективным методом получения НЧ ZnO является химическая реакция замещения, осуществляемая в спиртовых растворах, не являющихся в отличие от большинства органических растворителей токсичными и опасными [31]. Такой подход не требует сложного технического оформления и экономических затрат, а также позволяет контролировать размер, состав и морфологию получаемых частиц. Дисперсию НЧ ZnO получали путем реакции ацетата цинка и

гидроксида натрия в среде этанола. Ацетат цинка полностью растворяли в воде, к раствору добавили 25 мл охлажденного этанола. Гидроксид натрия также растворяли в этаноловом спирте (0.05 М) и охладили на ледяной бане, а затем к раствору по каплям добавляли водный раствор ацетата цинка при постоянном перемешивании. Строение и размер НЧ в большой степени зависят от условий реакции и концентрации ацетата цинка. Для определения оптимальных концентраций исходных компонентов проведены серии опытов (табл. 1). Исследования показали, что образуются НЧ с широким распределением по размерам, диаметром 5–49 нм, имеющие форму, близкую к сферической, и стержнеобразной формы (рис. 2), стабильные, не осаждающиеся и не меняющие окраску в течение нескольких дней. Увеличение концентрации исходных реагентов приводит к образованию частиц стержнеобразной и иглообразной формы (рис. 3).

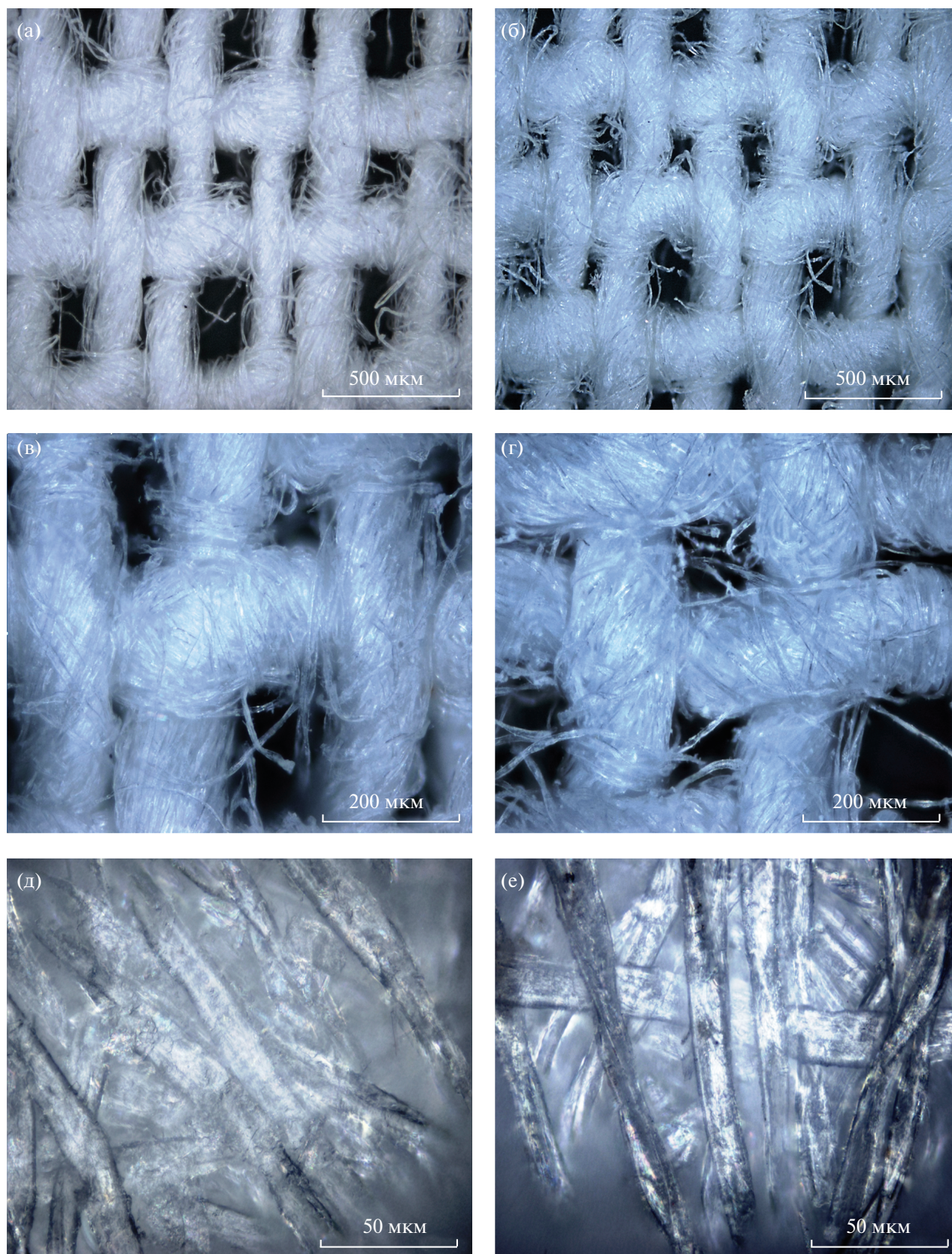


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки поверхности волокон необработанного (а, в, д) и обработанного (б, г, е) раствором наночастиц оксида цинка образца 2.

Для инновационной обработки текстильных материалов в настоящее время широко используется золь-гель-технология. Золь-гель-методом можно придать текстильным материалам различные свойства: гидрофобные, оптические, огнезащитные, антистатические, антимикробные и другие [30, 32–34]. Использование водорастворимых силикатов (жидкое стекло) в качестве пленкообразующей основы отвечает экологическим требованиям. Силикатное покрытие не способствует развитию микроорганизмов, обладает высокой воздухопроницаемостью, устойчивостью к УФ-излучению и не имеет запаха. Обработку исходных материалов осуществляли в два этапа. Сначала образцы материалов пропитывали в ванне с силикатом натрия в течение 1 мин, отжим составил 90%, далее следовала сушка при температуре 75–85°C в течение 8–10 мин. На втором этапе после обработки жидким стеклом образцы хлопчатобумажной ткани (4 шт.) размером 100 × 100 мм пропитывали свежеприготовленным раствором НЧ ZnO выбранной концентрации в течение 30 мин, высушивали при комнатной температуре. После ткань отжимали до привеса 90%, сушили при температуре 80°C в течение 6 мин и проводили термообработку при 100°C в течение 2 мин с последующей промывкой теплой водой. Исследования, проведенные методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 4), подтвердили наличие НЧ в структуре материала в виде отдельных кластеров НЧ оксида цинка. С увеличением концентрации НЧ ZnO на поверхности обработанной ткани количество адсорбированных НЧ возрастает. Распределение частиц по поверхности было неравномерным.

Антимикробное действие оценивали по степени угнетения роста бактерий через разное время инкубации по сравнению с контрольными образцами. Результаты исследований показали, что в контрольных образцах наблюдается высокий рост микроорганизмов. В обработанных образцах хлопчатобумажной ткани растворами НЧ ZnO с концентрацией 0.062–0.248 г/л зона задержки роста микроорганизмов *E. coli* повышается до 80.0%. С увеличением концентрации НЧ ZnO антибактериальные свойства целлюлозных текстильных материалов возрастают.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы наночастицы оксида цинка размером в пределах 5–49 нм. Строение и размер НЧ зависят от условий реакции и концентрации ацетата цинка. Результаты проведенных исследований показали, что разработанная антимикробная композиция на основе НЧ ZnO для целлюлозных материалов придает устойчивый антимикробный эффект, а также улучшает их физико-механические и гигиенические свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jiang J., Pi J., Cai J. // *Bioinorg. Chem. Appl.* 2018. V. 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/1062562>
2. Alavi M., Nokhodchi A. // *Carbohydr. Polym.* 2020. V. 227. P. 115349. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115349>
3. Singh Th.A., Das J., Sil P.C. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020. V. 286. 102317. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102317>
4. Mirzaei H., Darroudi M. // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. 907. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.051>
5. Singh V.P., Sandeep K., Kushwaha H.S. et al. // *Constr. Build. Mater.* 2018. V. 158. P. 285. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.035>
6. Khalafi T., Foad Buazar F., Ghanemi K. // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43368-3>
7. Ponnamma D., Cabibihan J.-J., Rajan M. et al. // *Mater. Sci. Eng. C.* 2019. V. 98. P. 1210. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.08>
8. Emmanuel O., Ogunsona E.O., Muthuraj R. et al. // *Appl. Mater. Today.* 2020. V. 18. 100473. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100473>
9. Wojnarowicz J., Chudoba T., Lajkowski W. // *Nanomaterials.* 2020. V. 10. P. 1086. <https://doi.org/10.3390/nano10061086>
10. Kalpana V.N., Rajeswari V.D. // *Bioinorg. Chem. Appl.* 2018. V. 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/3569758>
11. Siddiqi K.S., Rahman A., Tajuddin, Husen A. // *Nanoscale Res. Lett.* 2018. V. 13. P. 141. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2532-3>
12. Silva B.L., Caetano B.L., Chiari-Andreo B.G. // *Colloids Surf. B.* 2019. V. 117. P. 440. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.02.013>
13. Król A., Pomastowski P., Rafińska K. et al. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2017. V. 249. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.07.033>
14. Maruthupandy M., Muneeswaran T., Rajivgandhi G. et al. // *Mater. Today Commun.* 2020. V. 22. 100766. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100766>
15. Agarwal H., Menon S., Kumar S.V., Rajeshkumar S. // *Chemico-Biological Interactions.* 2018. V. 286. P. 60. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2018.03.008>
16. Biliuta G., Coseri S. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 383. P. 155. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.01.007>
17. Kargarzadeh H., Mariano M., Gopakumar D. et al. // *Cellulose.* 2018. V. 25. P. 2151. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1723-5>
18. Farooq A., Patoary M.K., Zhang M. et al. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. V. 154. P. 1050. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.16316>
19. Ali A., Ambreen S., Maqbool Q. et al. // *J. Phys. Chem. Solids.* 2016. V. 98. P. 174. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.07.007>
20. Ma J., Zhu W., Min D. et al. // *Cellulose.* 2016. V. 23. P. 3199. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0999-6>

21. *Zhao S.-W., Guo C.-R., Hu Y.-Z. et al.* // *Open Chem.* 2018. V. 16. P. 9.
<https://doi.org/10.1515/chem-2018-0006>
22. *Wahid F., Duan Y.-X., Hu X.-H. et al.* // *Int. J. Biol. Macromol.* 2019. V. 132. P. 692.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.2400141-8130>
23. *Pal S., Mondal S., Maity J.* // *Mater. Technol.* 2018. V. 33. P. 884.
<https://doi.org/10.1080/10667857.2018.1521592>
24. *Hassabo A.G., El-Naggar M.E., Mohamed A.L., Hebeish A.A.* // *Carbohydr. Polym.* 2019. V. 210. P. 144.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.066>
25. *Wahid F., Duan Y.-X., Hu X.-H. et al.* // *Int. J. Biol. Macromol.* 2019. V. 132. P. 692.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.2400141-8130>
26. *Varaprasad K., Raghavendra G.M., Jayaramudu T., Seo J.* // *Carbohydr. Polym.* 2016. V. 135. P. 349.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.078>
27. *Verbi A., Gorjanc M., Simon B.* // *Coatings.* 2019. V. 9. P. 550.
<https://doi.org/10.3390/coatings9090550>
28. *Tian X., Li Y., Wan S. et al.* // *J. Nanomater.* 2017. V. 10.
<https://doi.org/10.1155/2017/9689035>
29. *Таусарова Б.Р., Баймаханов Г.А., Абилкасова С.О.* // *Вестник Алмагитинского технологического университета.* 2020. № 1 (126). С. 32.
30. *Pintaric M., Skoc M.S., Bilic V.L. et al.* // *Polymers.* 2020. V. 12. P. 1210.
<https://doi.org/10.3390/polym12061210>
31. *Zhang S.C., Li X.G.* // *Colloids Surf. A.* 2003. V. 226. P. 35.
[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(03\)00383-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00383-2)
32. *Ismail W.N.W.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2016. V. 78. P. 698.
<https://doi.org/10.1007/s10971-016-4027-y>
33. *Khan M.F., Ansari A.H., Hameedullah M. et al.* // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 27689.
<https://doi.org/10.1038/srep27689-34>
34. *Goncalves M.C.* // *Molecules* 2018. V. 23. P. 2021.
<https://doi.org/10.3390/molecules23082021>