

УДК 677.027.625
ГРНТИ 64.29.09

РАЗРАБОТКА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА

Б.Р. ТАУСАРОВА¹, Г.А. БАЙМАХАНОВ¹, С.О. АБИЛКАСОВА¹

(¹Алматынський технологический университет, Қазақстан, Алматы)

E-mail: sandy_ao@mail.ru

В статье описаны методы синтеза наночастиц оксида цинка в водной среде в присутствии стабилизатора поливинилового спирта. При применении электронно-сканирующей микроскопии показано, что формируются наночастицы оксида цинка различной структуры. Разработаны оптимальные условия обработки целлюлозных материалов наночастицами оксида цинка. Исследованы антибактериальные свойства целлюлозных материалов, модифицированных наночастицами оксида цинка. Показано, что целлюлозные материалы, модифицированные наночастицами оксида цинка, обладают антибактериальной активностью к бактериям и плесневым грибкам.

Ключевые слова: наночастицы оксида цинка, целлюлозные материалы, поливиниловый спирт, антимикробная отделка.

БАКТЕРИЯҒА ҚАРСЫ ӘСЕРІ БАР МЫРЫШ ОКСИДІ НАНОБӨЛШЕГІ ҚОСЫЛҒАН ЦЕЛЛЮЗДЫ МАТЕРИАЛДЫ ӘЗІРЛЕУ

Б.Р. ТАУСАРОВА¹, Г.А. БАЙМАХАНОВ¹, С.О. АБИЛКАСОВА¹

(¹Алматы технологиялық университеті, Қазақстан, Алматы)

E-mail: sandy_ao@mail.ru

Мақалада поливинил спиртiнiң тұрақтандырғышының қатысуымен сулы ортадағы мырыш оксидiнiң нанобөлшектерiн синтездеу әдiстерi сипатталған. Электрондық сканирлеу микроскопиясының көмегiмен әр түрлi құрылымдағы мырыш оксидi нанобөлшектерi түзiлетiндiгi көрсетiлдi. Мырыш оксидiнiң нанобөлшектерiмен целлюлоза материалдарын өңдеу үшiн оңтайлы жағдайлар жасалды. Мырыш оксидi нанобөлшектерiмен түрлендiрiлген целлюлоза материалдарының бактерияға қарсы қасиеттерi зерттелдi. Мырыш оксидi нанобөлшектерiмен модификацияланған целлюлоза материалдарының бактериялар мен зеңдi саңырауқұлақтарға антибактериялды белсендiлiгi бар екендiгi көрсетiлдi.

Негiзгi сөздер: мырыш тотығы нанобөлшектерi, целлюлоза материалы, поливинил спиртi, антимикробтық қабат.

DEVELOPMENT OF CELLULOSE MATERIALS WITH ANTIBACTERIAL PROPERTIES USING ZINC OXIDE NANOPARTICLES

B.R.TAUSAROVA¹, G.A. BAIMAHANOV¹, S.O.ABILKASSOVA¹

(¹Almaty Technological University, Kazakhstan, Almaty)

E-mail: sandy_ao@mail.ru

The article describes the methods of zinc oxide nanoparticles synthesis in an aqueous medium in the presence of a stabilizer of polyvinyl alcohol. Using electron scanning microscopy, it has been shown that there can be formations of zinc oxide nanoparticles of various structures. Optimal conditions have been developed for the treatment of cellulosic materials with zinc oxide nanoparticles. The antibacterial properties of cellulose materials modified with zinc oxide nanoparticles have been

investigated. It was also shown that cellulose materials modified with zinc oxide nanoparticles have antibacterial activity against bacteria and molds.

Keywords: zinc oxide nanoparticles, cellose material, polyvinyl alcohol, antimicrobial finish.

Введение

Неорганические наночастицы, в настоящее время структуры которых обладают значительно новыми и улучшенными физическими, химическими и биологическими свойствами из-за их наноразмера, вызвали большой интерес. В последнее время внимание исследователей привлекают наноконпозиты на основе наночастиц оксида цинка, которые обладают полезными оптическими, механическими, полупроводниковыми, ферроэлектрическими, пьезоэлектрическими и антибактериальными свойствами [1-4]. Главным преимуществом наночастиц оксида цинка, в отличие от наночастиц серебра, является их небольшая цена и быстрая деградация в условиях окружающей среды, что снижает нагрузку на экосистему. Наноматериалы, содержащие наночастицы оксида цинка, проявляют биоцидную активность широкого спектра действия по отношению к различным бактериям, грибкам и вирусам и имеют явное преимущество перед обычными химическими противомикробными агентами [5-8]. Целлюлоза – самый распространенный, биоразлагаемый, нетоксичный биополимер, является очень важным возобновляемым ресурсом для разработки экологически чистых, биосовместимых и функциональных материалов, широко используется в различных областях жизнедеятельности человека. Применение наночастиц оксида цинка для модификации текстильных материалов постоянно расширяется за счет их высоких бактерицидных свойств [9-11]. Поиск путей модификации существующих материалов из целлюлозы с целью придания им новых потребительских свойств является актуальной проблемой.

Целью работы является получение наночастиц оксида цинка заданных размеров и формы, модификация целлюлозных материалов с целью придания им антибактериальных свойств.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования использовалась отбеленная, не аппретированная, хлопчатобумажная ткань арт. – 1030.

Структурная характеристика хлопчатобумажной ткани: ширина ткани 220 см, поверхностная плотность 125 г/м², переплетение – полотняное, состав 100% хлопок.

Хлорид цинка, белые гигроскопичные кристаллы. Химическая формула ZnCl₂. Молекулярная масса (в а.е.м.): 136,29. Температура плавления: 318°C. Температура кипения: 732°C. Растворимость в воде при 20°C: 79,8%. Плотность: 2,91 кг/м³ (25°C).

Поливиниловый спирт – твердый полимер белого цвета, без вкуса и запаха; нетоксичен, содержит микрокристаллические образования, растворяется в воде, диметилформамиде, многоатомных спиртах; устойчив к действию масел, жиров, алифатических и ароматических углеводородов. Плотность-1,19 - 1,31 г/см, температура плавления -220-230 °C, температура разложения-230 °C

Гидроксид натрия. Бесцветные ромбические кристаллы, химическая формула NaOH, молекулярная масса: 39,99, температура плавления: 323°C, температура кипения: 1403°C, плотность: 2,13 кг/м³. Растворимость в воде: 108,7 г на 100 г H₂O (20°C)

В качестве исходных прекурсоров использованы хлорид цинка ZnCl₂, осадителя - NaOH. Процесс осаждения наночастиц ZnO проводили в диапазоне температур от 20 до 60°C в термостате, при изменении концентрации: ZnCl₂ (0,05 -0,4 М) и осадителя NaOH (1-8М), значение рН раствора 12-13, продолжительность синтеза два часа. Образовавшийся осадок был отделен центрифугированием и промыт дистиллированной водой, а затем был высушен при комнатной температуре.

Для определения размера и формы образцов нанопорошков ZnO был использован сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-6510LV.

Результаты и обсуждения

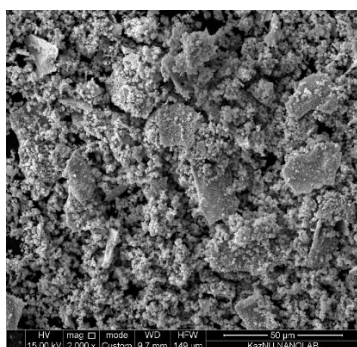
Строение и размер наночастиц в большой степени зависит от условий реакции и концентрации ацетата цинка. Для определения оптимальных концентраций исходных компонентов проведены серии опытов (табл.1).

Таблица 1 - Концентрации исходных компонентов

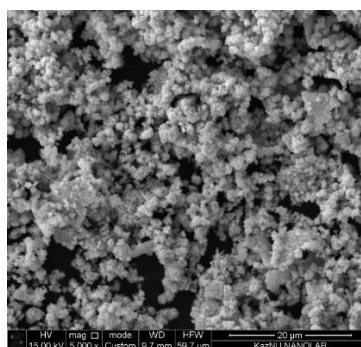
Номер образца	Концентрация, г/М	
	ZnCl ₂	NaOH
1	5.44 (0,4М)	16 (4М)
2	8.16 (0,6М)	16 (4М)
3	10.88 (0,8М)	16 (4М)
4	13.6 (1М)	16 (4М)

Исследования показали, что образуются наночастицы, имеющие форму, близкую к сферической, и стержнеобразной формы (рис 1), стабильны, не осаждаются и не меняют ок-

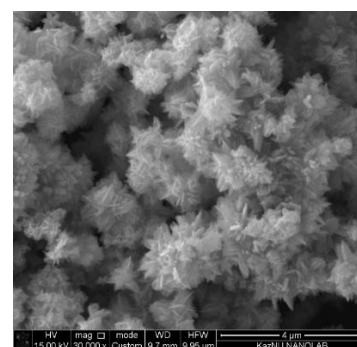
раску в течение нескольких дней. Увеличение концентрации исходных реагентов приводит к образованию частиц, как стержнеобразной формы, так и иглообразной, и произвольной форм.



а – 50 μm



б – 20 μm



в – 4 μm

Рисунок 1. Фотографии наночастиц оксида цинка, полученные с помощью СЭМ различного разрешения

Образцы хлопчатобумажной ткани (4 шт.) размером 100×100 мм подвергались пропитке свежеприготовленным раствором выбранной концентрации в течение 30 минут, высушивали при комнатной температуре.

После ткань отжимают до привеса 90%, сушат при температуре 80°C в течение 6 мин и термообработывают при температуре 100°C в течение 2 мин с последующей промывкой теплой водой. Исследования, проведенные

методом электронно-сканирующей микроскопии, подтвердили наличие наноразмерных частиц в структуре материала по сравнению с необработанным материалом (рис. 2а). С возрастанием концентрации наночастиц оксида цинка на поверхности обработанной ткани количество адсорбированных наночастиц возрастает. Распределение частиц на поверхности не являлось равномерным.

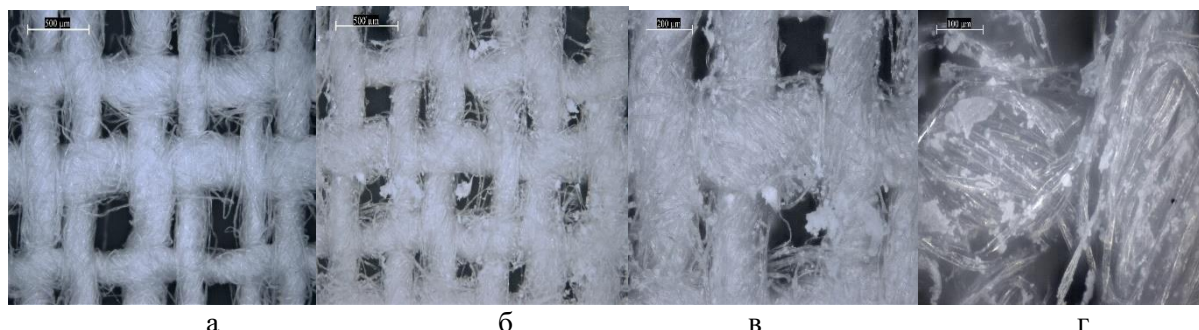


Рисунок 2. Фотографии поверхности необработанного текстильного материала: а-обработанного наночастицами оксида цинка различного разрешения: б-500нм; в-200нм; г-100нм.

Антимикробное действие оценивали по стандарту СТ РК ISO 20743-2012 и по степени угнетения роста бактерий через

разное время инкубации по сравнению с контрольными образцами. Условия проведения испытания: температура - 19°C, влаж-

ность-70%. Антибактериальную активность определили методом расчета колонии. Грам-отрицательные *Escherichia coli* (*E.coli*) в основном выбираются в качестве модельных бактерий для оценки антибактериальной активности наночастиц ZnO. Антимикробное действие оценивали по степени угнетения роста бактерий через разное время инкубации по сравнению с контрольными образцами.

Результаты исследований (рис.3) показали, что в контрольных образцах наблюдается высокий рост микроорганизмов. В обработанных растворами наночастиц оксида цинка (рис. 3б,в,г,д) с концентрацией 0,4- 1.0М рост микроорганизмов уменьшается. С возрастанием концентрации наночастиц оксида цинка антибактериальные свойства текстильных материалов возрастают.

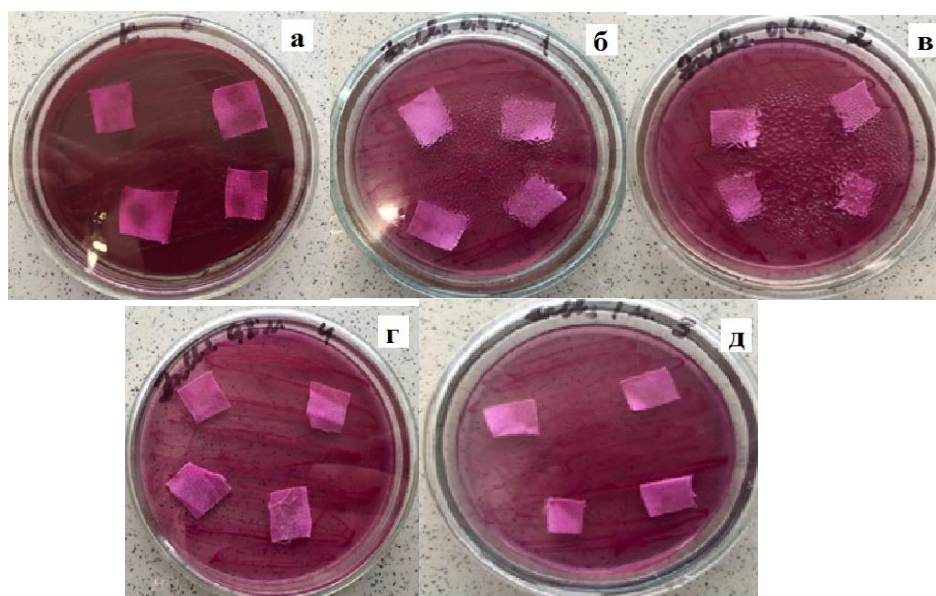


Рис. 3. Рост грибов *Escherichia coli* (*E.coli*) на образцах ткани: контрольный образец (а) и обработанный разными концентрациями наночастиц оксида цинка: б- 0,4М ; в-0,6М; г-0,8М; д-1М

Заключение

Разработан синтез наночастиц оксида цинка в присутствии стабилизатора поливинилового спирта. Подобраны оптимальные условия обработки целлюлозных материалов наночастицами оксида цинка. Установлено, что обработка предложенными составами придает антимикробные свойства текстильным материалам, улучшает показатели физико-механических характеристик.

Результаты исследований показали, что в контрольных образцах наблюдается высокий рост микроорганизмов, а в обработанных образцах растворами наночастиц оксида цинка рост микроорганизмов значительно снижается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mirzaei H., Darroudi M. Zinc oxide nanoparticles: Biological synthesis and biomedical applications.// *Ceramics International*, 2017.-V.43. -P.907-914.
2. Sakir B.A., Budama L., Topel O., Hoda N. Synthesis of ZnO nanoparticles using PS-b-PAA reverse micelle cores for UV protective, self-cleaning and antibacterial textile applications.// *Colloids and*

Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2012, 414.- P. 132–139.

3. Ali A., Ambreen S., Maqbool Q. et al. Zinc impregnated cellulose nanocomposites: Synthesis, characterization and applications.// *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2016. - V.98. -P.174-182.

4. Singh.V.P., Sandeep K., Kushwaha H.S., Satvasheel Powar S., Vaish R. Photocatalytic, hydrophobic and antimicrobial characteristics of ZnO nano needle embedded cement composites.// *Construction and Building Materials* 158, 2018.-158. - P. 285–294.

5. Sirelkhatim A., Mahmud S., Seeni A. et al. Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism.// *Nano-Micro Lett.* 2015. - 7(3) P. 219–242.

6. Vrinceanu N. Tanasa D., Hristodor C.M. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2013. - V.111 - P.1107-1119.

7. Varaprasad K. Raghavendra G.M. Jayaramudu T. Seo J. Nano zinc oxide–sodium alginate antibacterial cellulose fibres.// *Carbohydrate Polymers*, 2016. -V.135. - P. 349-355.

8. Hou-Yong Yu, Guo-Yin Chen, Yi-Bo Wang, Ju-Ming Yao. A facile one-pot route for

preparing cellulose nanocrystal/zinc oxide nanohybrids with high antibacterial and photocatalytic activity. //Cellulose, 2015. - V. 22. - P.261–27.

9. Shankar S., Oun A.A., Rhim J.W. Preparation of antimicrobial hybrid nano-materials using regene-rated cellulose and metallic nanoparticles.// International Journal of Biological Macromole-cules, 2018. - V.107. - P.17-27.

10. Khatri V., Halász K. et al. ZnO-modified cellulose fiber sheets for antibody immobilization. // Carbohydrate Polymers, 2014. - 109. - P. 139–147.

11. Ma J., Zhu W., Min D. et al. Preparation of antibacterial self-reinforced zinc oxide–cellulose composite by the synthesis of ZnO in partially dissolved cellulose //Cellulose, 2016. - V.23. - P.3199-3208.