

УДК 677.027.27

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
АНТИМИКРОБНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА**

**PREPARATION AND INVESTIGATION  
OF ANTIMICROBIAL CELLULOSIC MATERIALS  
BASED ON WATER GLASS USING THE SOL-GEL METHOD**

*К.Ж. ДЮСЕНБИЕВА, Б.Р. ТАУСАРОВА, Г.Е. КРИЧЕВСКИЙ, А.Ж. КУТЖАНОВА  
K.ZH. DYUSSENBIYEVA, B.R. TAUSSAROVA, G.E. KRICHEVSKY, A.ZH. KUTZHANOVA*

**(Алматинский технологический университет, Республика Казахстан,  
Московский государственный университет технологий и управления им. К. Г. Разумовского)  
(Almaty Technological University, Republic of Kazakhstan,  
Moscow State University of Technologies and Management K.G. Razumovsky)  
E-mail: d.kulmairam@mail.ru, birtausarova@mail.ru, kutganova@mail.ru, gek20003@gmail.com**

*Для антимикробной отделки целлюлозных материалов использован золь-гель метод. Обработку осуществляли водным раствором жидкого стекла с добавлением наночастиц ацетата цинка или меди, которым свойственны хорошие антимикробные свойства. Антимикробная активность определена к *S.aureus*, *E. coli*, *C. albicans*. Результаты показали, что*

**обработанные текстильные материалы имеют отличные антимикробные свойства.**

*For the antimicrobial finishing of cellulosic materials used in the sol-gel method. The treatment was carried out with an aqueous solution of sodium silicate with the addition of nanoparticles of zinc acetate or copper that exhibit good antimicrobial properties. The antimicrobial activity is determined by S.aureus, E. coli, C. albicans. The results showed that the treated textiles have excellent antimicrobial properties.*

**Ключевые слова:** золь-гель метод, заключительная отделка текстильных материалов, антимикробная активность, жидкое стекло.

**Keywords:** sol-gel method, the final finishing of textile materials, antimicrobial activity, water glass.

В настоящее время химия наноматериалов получила широкое распространение. Востребованы различные способы получения наноматериалов, и один из них довольно старый, но получивший "вторую жизнь" – золь-гель метод. Золь-гель технология – технология получения пористых или монолитных химических продуктов, в частности, на основе микроаморфных кремнеземов стекол, ксерогелей, порошков, пленок или волокон.

Популярность классического варианта золь-гель метода связана в основном с тем, что получаемые материалы обладают рядом уникальных свойств. В первую очередь, это высокая химическая однородность получаемых продуктов, позволяющая существенно снизить температуру и продолжительность термообработки для получения функциональных материалов [1]. Во многом улучшение функциональных свойств наноматериалов становится возможным благодаря контролю состава и структуры промежуточных продуктов реакции. Из литературных источников золь-гель метод базируется на неорганических оксидах, таких как кремний и алюминий. Еще остаются недостатки традиционного золь-гель метода, такие как использование дорогих алкоксиланов исходных веществ, требующих окисления воды и кислоты. Альтернативный метод приготовления кремнезема с использованием жидкого стекла из веществ, которые намного дешевле, чем силикон алкоксилан [2].

Жидким стеклом можно пропитывать ткани, бумагу, картон для придания им большей плотности и огнестойкости, с его помощью можно защитить деревянные поверхности от появления на них плесени или грибка.

Очень сложно получить материал, который удовлетворял бы всем требованиям, предъявляемым к защитной спецодежде, в производстве медицинских повязок, салфеток, санитарно-гигиенических изделий, нательного и постельного белья, чулочно-носочных изделий. Антимикробные текстильные материалы должны обладать не только устойчивостью к многократным стиркам и воздействию химчисток, но также сохранять свойства в процессах эксплуатации [3].

Анализ литературных данных показывает, что золь-гель технология является перспективным методом получения покрытий с воспроизводимой, контролируемой и упорядоченной структурой. Поэтому исследования, посвященные разработке получения антимикробных текстильных материалов с заданными свойствами по золь - гель методу, а также изучению свойств и наиболее эффективных областей применения указанных материалов, имеют большое научное и практическое значение.

Исследования по модификации целлюлозного текстильного материала с целью получения антимикробных свойств осуществляли на основе жидкого стекла с добавлением наночастиц ацетата цинка или

меди. Объектом исследования в работе служила хлопчатобумажная ткань арт. 1030 бязевой группы, полотняного переплетения, поверхностная плотность 147 г/м<sup>2</sup>.

Для приготовления золя в качестве основного компонента использовали жидкое стекло (концентрация 50...150 мл/л), в качестве растворителя – воду. Роль катализатора жидкого стекла выполняли кислоты 0,05 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1...2 мл/л), HNO<sub>3</sub> (68,4 %) 0,5...1 мл/л, HF (40%) 0,1...0,5 мл/л, CH<sub>3</sub>COOH (50%) 1...2 мл/л. Время приготовления золя 30 мин, температура 40°C. После обработки жидким стеклом образцы пропитывали в растворе ацетата цинка 6 г/л или меди 6 г/л. Образец хлопчатобумажной ткани размером 200×200 мм подвергали пропитке золь-гель композицией на лабораторной двухвальной плюсовке с 90% отжимом, а сушку и термообработку проводили на игольчатых рамках в сушильном шкафу с терморегулятором. Термообработку осуществляли при 125°C в течение 2 мин. После сушки и термообработки образец промывали в дистиллированной воде и высушивали при комнатной температуре.

Для определения разрывных характеристик использовали разрывную машину РТ-250М (ГОСТ 3813–72). Показатели воздухопроницаемости ткани определяли в соответствии с ГОСТом Р ИСО 9237–99 на приборе МТ-160 (ЗАО "Метротекс", Россия). Поверхность и структуру, наличие веществ, содержащихся на волокнах обработанных образцов, исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа Quanta 3D 200i Dual system, FEI, JSM-6490LA (Япония).

С целью изучения элементного состава и морфологии, а также распределения наночастиц цинка и меди проведены исследования трех пленкообразующих растворов с различным содержанием жидкого стекла 5, 10 и 15% с помощью растрового электронного сканирующего микроскопа Quanta 3D 200i Dual system, FEI. Элементный состав для 5%-ного содержания жидкого стекла составил: Na – 0,81%, Si – 18,92%, Zn – 7,71%, Cu – 4,59%. Второй раствор с 10%-ным

содержанием жидкого стекла; Na – 1,92%, Si – 13,34%, Zn – 9,12%, Cu – 5,26%. Элементный состав для 15%-ного содержания жидкого стекла составил: Na – 2,36%, Si – 16,29%, Zn – 21,35%, Cu – 8,13%. Присутствие в составе Na и Si объясняется тем, что они входят в состав жидкого стекла. Также в золь-гель растворе были обнаружены кислород, присутствие Al объясняется нанесением раствора на алюминиевую подложку. Результат показал увеличение поглощения количества ионов цинка или меди текстильным материалом во время пропитки. Образец обработанный 15%-ным жидким стеклом получил содержание ионов цинка или меди выше, чем образцы, обработанные 10 и 5%-ным жидким стеклом. Из полученных данных видно, что различное содержание жидкого стекла обеспечивает закрепление наночастиц ацетата цинка и меди на поверхности ворсинок целлюлозной ткани.

В качестве теста микроорганизмов использовали культуры *S.aureus*, *E. coli*, *C. albicans*. Для контрольных образцов количество выросших колоний составило *S.aureus* – 1,4·10<sup>4</sup>, *E. coli* – 1,5·10<sup>4</sup>, *C. albicans* – 2,0·10<sup>4</sup>. Эффективность после аппретирования ацетатом цинка составила для трех тест-штаммов от 47,8 до 88,5%, для концентрации жидкого стекла от 5 до 15% соответственно. Бактерицидные свойства после аппретирования ацетатом меди составили от 52,8 до 90,7%.

Из рис. 1 (антимикробная активность, необработанный образец (0), обработанные образцы (1, 2, 3, 4, 5, 6), против *S.aureus*), рис. 2 (то же, против *E. coli*) и рис. 3 (то же, против *C. albicans*) и табл. 1 следует, что высокие антимикробные свойства обработанной ткани достигаются при применении состава 3 и 6. Аппретирование целлюлозных материалов этими составами привело к самым высоким показателям, по сравнению с остальными композициями с концентрацией силиката натрия 5 и 10%. Установлено, что произошло снижение размножения микроорганизмов на модифицированном образце по отношению к

контрольному образцу на 78,8 и 82,8% и выше, а при снижении от 25 до 50%

проявляются свойства достоверной бактерицидности ткани.

Т а б л и ц а 1

Номер композиции	Концентрация препарата, г/л	Вид микрофлоры	Эффективность, %	Номер композиции	Концентрация препарата, г/л	Вид микрофлоры	Эффективность, %
1	Ацетат цинка 6 г/л	S.aureus	47,8	4	Ацетат меди 6 г/л	S.aureus	52,8
		E. coli	52,6			E. coli	61,3
	5%-ное содержание жидкого стекла	C. albicans	57,1		C. albicans	60,5	
2	Ацетат цинка 6 г/л	S.aureus	70,0	5	Ацетат меди 6 г/л	S.aureus	74,2
		E. coli	56,0			E. coli	66,0
	10%-ное содержание жидкого стекла	C. albicans	67,2		C. albicans	73,9	
3	Ацетат цинка 6 г/л	S.aureus	88,5	6	Ацетат меди 6 г/л	S.aureus	90,7
		E. coli	64			E. coli	76
	15%-ное содержание жидкого стекла	C. albicans	78,4		C. albicans	84,0	

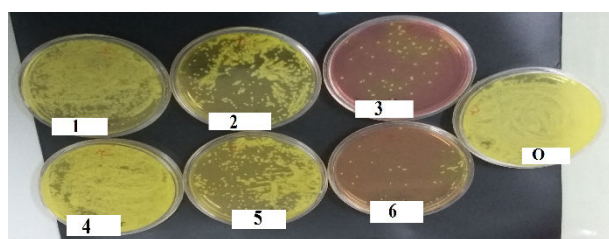


Рис. 1

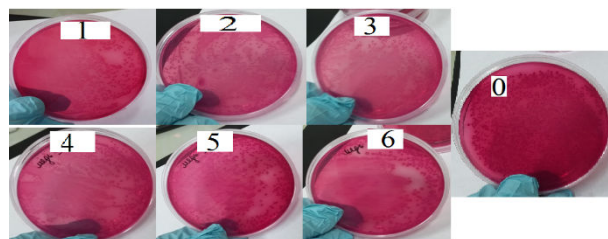


Рис. 2

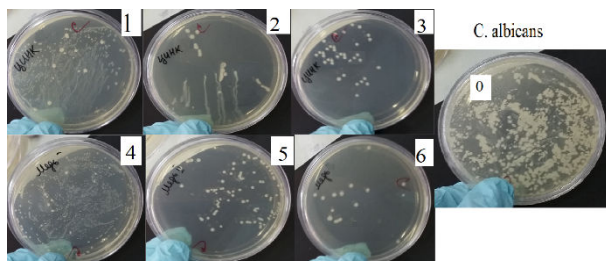


Рис. 3

В ходе исследований по определению разрывной нагрузки и удлинения при разрыве наблюдается увеличение прочностных свойств образцов ткани в табл. 2.

Данный показатель необработанной ткани составил 170,62 Н, а после аппретирования золь-гель раствором 185,53 Н. Показатели воздухопроницаемости практически остаются неизменными по сравнению с необработанной тканью. Из полученных результатов видно что, технология антимикробной отделки текстильных материалов позволяет максимально сохранить воздухопроницаемость текстильного материала, его эстетические и эксплуатационно-гигиенические показатели (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Композиционный состав	Разрывная нагрузка, Н		Воздухопроницаемость, дм <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·с, не менее	
	Контрольный образец	170,62		172,5
5%-ное содержание жидкого стекла	ацетат цинка	ацетат меди	ацетат цинка	ацетат меди
	169,03	165,94	166,1	169,9
10%-ное содержание жидкого стекла	179,57	174,45	170,8	170,4
15%-ное содержание жидкого стекла	185,53	179,57	165,7	168,5

1. Модификация целлюлозных текстильных материалов золь-гель методом на основе применения жидкого стекла с добавлением наночастиц ацетата цинка и меди придает им антибактериальные свойства широкого спектра действия по отношению к микроорганизмам тест культур *S.aureus*, *E. coli*, *C. albicans*.

2. С помощью электронно-сканирующей микроскопии исследованы элементный состав пленкообразующих растворов с различным содержанием жидкого стекла: 5,10,15%, в результате которых выявлено различное закрепление наночастиц ацетата цинка и меди 5% – ZnК – 7,71%, CuК – 4,59%, 10% – ZnК – 9,12%, CuК – 5,26%, 15% – ZnК – 21,35%, CuК – 8,13%.

3. Установлено, что наблюдается увеличение прочностных свойств, разрывная нагрузка необработанной ткани составила 170,62 Н, а после аппретирования золь-гель раствором 185,53 Н. Показатели воздухопроницаемости остаются неизменными по сравнению с необработанной тканью 172,5  $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ , после обработки 165,7  $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ . Предложенная технология антимикробной отделки текстильных материалов позволяет сохранить воздухопроницаемость целлюлозных текстильных материалов.

1. Шабанова Н.А., Сергеев М.Н. Закономерности изменения коллоидно-химических свойств гидрозоль кремнезема при введении гидроксидов щелочных металлов // ЖПХ. – 2009. Т. 82. Вып. 5. С. 778...781.

2. Xing YJ, Yang XJ, Dai JJ. Antimicrobial finishing of cotton textile based on water glass by sol-gel method // J sol-gel Sci Technol. – 2007, 43. P.187...192.

3. Дюсенбиева К.Ж., Кричевский Г.Е., Таусарова Б.Р., Кутжанова А.Ж. Антимикробная обработка целлюлозных материалов текстильных материалов золь-гель методом // Новости науки Казахстана. – 2015, №2(50). С. 92...99.

## REFERENCES

1. Shabanova N.A., Sergeev M.N. Zakonomernosti izmenenija kolloidno-himicheskikh svojstv gidrozolej kremnezema pri vvedenii gidroksidov shhelochnyh metallov // ZhPH. – 2009. T. 82. Vyp. 5. S. 778...781.

2. Xing YJ, Yang XJ, Dai JJ. Antimicrobial finishing of cotton textile based on water glass by sol-gel method // J sol-gel Sci Technol. – 2007, 43. P.187...192.

3. Djusenbieva K.Zh., Krichevskij G.E., Tausarova B.R., Kutzhanova A.Zh. Antimikrobnaja obrabotka celljuloznych materialov tekstil'nyh materialov zol'-gel' metodom // Novosti nauki Kazahstana. – 2015, №2(50). S. 92...99.

Рекомендована кафедрой технологии текстильного производства АТУ. Поступила 28.09.16.