

УДК 677.077.65

DOI 10.47367/0021-3497_2023_3_150

ФОРМИРОВАНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ ПЕЧАТИ*

FORMATION OF ANTIBACTERIAL COATINGS ON TEXTILE MATERIALS BY THE PRINTING METHOD

К.А. ЕРЗУНОВ, А.А. ЛИПИНА, О.И. ОДИНЦОВА, М.Д. ИЛЬИЧЕВА, В.Ю. ПЕТРУШИНА

K.A. ERZUNOV, A.A. LIPINA, O.I. ODINTSOVA, M.D. ILYICHEVA, V.YU. PETRUSHINA

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

(Ivanovo State University of Chemistry and Technology)

E-mail: erzunovk@mail.ru

Настоящая работа посвящена исследованию возможности нанесения наночастиц оксида графена, серебра и оксида цинка на текстильный материал методом печати для придания текстильному материалу антибактериальных свойств. Покрытия формировали на хлопчатобумажной и хлопкополиэфирной тканях. В качестве загустителя использовали 2% и 4% метилцеллюлозу. Установлено, что нанесенные таким образом покрытия являются достаточно равномерными, без наличия непропечатанных участков. Анализ устойчивости окрасок к мокрым обработкам выявил, что наибольшая степень фиксации частиц наблюдается у образцов, напечатанных составами на основе оксида цинка и оксида графена. С применением метода дисков подтверждено проявление антимикробных свойств модифицированных тканей по отношению к грамположительным и грамотрицательным группам бактерий. Показано, что для образцов с покрытием, сформированным препаратами на основе наночастиц оксида цинка и оксида графена, наблюдается бактериостатический эффект, на основе наночастиц серебра, имеющих большую мигрирующую способность, – бактерицидный эффект.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (номер проекта FZZW-2023-0008).

This work is devoted to the study of the possibility of applying nanoparticles of graphene oxide, silver, and zinc oxide to a textile material by printing to impart antibacterial properties to the textile material. Coatings were formed on cotton and cotton-polyester fabrics. As a thickener, 2% and 4% methylcellulose was used. It has been found that the coatings applied in this way are sufficiently uniform without the presence of unprinted areas. An analysis of the color fastness to wet treatments revealed that the highest degree of drug fixation is observed for samples with nanoparticles of zinc oxide and graphene oxide. Using the disk method, the manifestation of antimicrobial properties of motivated tissues in relation to gram-positive and gram-negative groups of bacteria was confirmed. It is shown that a bacteriostatic effect for samples coated with preparations based on zinc oxide and graphene oxide nanoparticles is observed, and a bactericidal effect is observed for silver nanoparticles with a high migrating ability is observed.

Ключевые слова: антибактериальная отделка, наночастицы оксида графена, наночастицы серебра, наночастицы оксида цинка, метод печати, печатные загустители.

Keywords: antibacterial finish, graphene oxide nanoparticles, silver nanoparticles, zinc oxide nanoparticles, printing method, printing thickeners.

Введение

В настоящее время одной из наиболее актуальных и перспективных заключительных отделок является придание текстильным материалам антибактериальных свойств. В течение последних 20 лет патогенные бактерии выработали устойчивость почти ко всем коммерчески доступным антибиотикам [1]. Возникает необходимость поиска новых антибактериальных средств. В связи с этим разработаны современные противомикробные агенты с использованием наноразмерных материалов [2], [3]. Такие материалы по сравнению с антибиотиками менее склонны к формированию резистентности благодаря их многоцелевому механизму действия, высокому соотношению площади поверхности к объему и уникальным химическим и физическим свойствам [4].

Наночастицы серебра (НЧ-Ag) и препараты на их основе обладают наиболее сильным ингибирующим действием по отношению к патогенным бактериям, микроорганизмам и вирусам. Основным механизмом угнетения жизнедеятельности микроорганизмов наночастицами серебра выступает разрушение клеточной стенки бактерий за счет увеличения её проницаемости. Однако полностью механизм бак-

терицидного действия НЧ-Ag до сих пор не изучен, потому что большинство имеющихся данных получено в водных растворах или культуральных средах клеток, которые не отражают сложную среду внутри живых организмов [5]. Серебро используется в медицине в качестве компонента мазей для лечения ожогов, при создании солнцезащитных кремов, материалов стоматологического назначения, для очистки воды [1]. Кроме того, серебро обладает невысокой токсичностью по отношению к клеткам человека и низкой летучестью, что позволяет использовать его в высоких концентрациях [6].

Из оксидов металлов, используемых для обработки тканей, выделяются наноструктуры ZnO (НЧ-ZnO). Они обладают широким спектром свойств, таких, как высокие антибактериальные и УФ-защитные свойства, фотокаталитическая активность, нетоксичность, химическая стабильность [7]. Благодаря этим преимуществам наночастицы ZnO могут применяться для медицины и текстиля, например, для создания самоочищающихся тканей или защитной медицинской одежды [8].

Эффективными наноразмерными модификаторами являются графен и оксид графена (НЧ-GO). Оксид графена обладает

высокими электрическими, механическими и термическими свойствами [9]. Материалы на его основе могут найти применение в медицине, в энергетической отрасли промышленности, в военной сфере и других областях.

На российских отделочных фабриках для бактерицидной отделки текстильных материалов чаще всего используется серия препаратов торговой марки Санитайзед. К их недостаткам относится крайне высокая стоимость, вследствие чего возрастает себестоимость готового изделия. Наибольшую степень защиты поверхности материала от действия нежелательных микроорганизмов обеспечивает препарат Санитайзед Т99-19 на основе четвертичного соединения кремния.

Большинство методов нанесения наночастиц требует сложного дорогостоящего оборудования. В связи с этим представляет большой интерес формирование функциональных покрытий методом текстильной печати. В текстильной промышленности трафаретная печать является наиболее часто применяемым методом отделки текстиля, и на ее долю приходится почти 50% печатной продукции во всем мире [10].

Основными факторами широкого применения данного метода являются высокое качество отпечатков, применимость практически ко всем типам волокон и смешанным тканям, способность выдерживать любые процессы промывки после фиксации, простота, дешевизна и минимальные требования к прямой печати.

Цель исследования заключалась в оценке возможности придания антибактериальных свойств текстильным материалам за счет формирования функциональных наноразмерных покрытий методом печати.

Экспериментальная часть

Покрытия формировали на основе функциональных препаратов. В качестве наномодификаторов выбраны препараты серебра, оксида цинка и оксида графена. Оксид графена с концентрацией 4 г/л предоставлен компанией ООО «Ак-КоЛаб». Наночастицы серебра получены методом химического восстановления серебра из раствора нитрата серебра. Размер

частиц составил 2 нм. Частицы ZnO получали двумя методами с использованием в качестве исходных реагентов для синтеза $ZnCl_2$ и $Zn(CH_3CO_2)_2$. Размер частиц составил от 70 нм до 1 мкм.

Для нанесения наноразмерных модификаторов методом печати исследованы различные печатные загустители: альгинат натрия, хитозан и метилцеллюлоза. Оценивали загущающую способность полиэлектролитов, а также характер их взаимодействия с наноразмерными препаратами. Установлено, что наиболее устойчивая и равномерная система получается при использовании метилцеллюлозы, поэтому для дальнейшего исследования в качестве загустителя выбрали метилцеллюлозу (МЦ). Использовали 2% и 4% составы.

Получены печатные композиции, содержащие наночастицы оксида графена (GO), наночастицы серебра и оксида цинка, который был синтезирован из хлорида цинка (1) и ацетата цинка (2) с последующим прокаливанием при 400°C и измельчением осадка. Составы наносили на хлопкополиэфирную ткань (хлопок – 24%, полиэфир – 76%) и миткаль методом текстильной печати через сетчатый шаблон. Поскольку частицы оксидов цинка и графена не обладают ярко выраженной окраской, дополнительно вносили пигмент в печатную композицию, что позволило визуально оценить вид нанесенного покрытия.

Результаты и обсуждение

Одной из важнейших характеристик функциональных покрытий, сформированных на поверхности текстильных материалов, является их устойчивость к мокрым обработкам. Для оценки степени фиксации покрытия на ткани проведено испытание полученных образцов к стирке №1 (табл. 1).

Покрытия наносятся достаточно равномерно, без наличия непечатанных участков. Для препаратов на основе оксида графена и оксида цинка наблюдаются вкрапления частиц на поверхности ткани. Отпечаток композиции с наночастицами серебра более яркий и четкий, что может быть связано с большей однородностью синтезированных частиц. При увеличении концентрации метилцеллюлозы в составе

загустки с двух до четырех процентов возрастает жесткость напечатанных образцов. Для покрытий, сформированных на основе композиции с большей концентрацией загустителя, устойчивость окраски тканей к

стирке снижается, что свидетельствует о нанесении избыточного количества полимера на поверхность материала, удаляющегося во время испытания.

Таблица 1

Состав печатной композиции	Светлота напечатанного образца L_1	Светлота образца после стирки №1 L_2	Изменение светлоты образца после стирки №1, %
МЦ, 4%; НЧ-Ag	80,29	85,6	6,61
МЦ, 2%; НЧ-GO+зелёный пигмент	90,10	89,7	-0,44
МЦ 2%; НЧ-ZnO (1)+розовый пигмент	87,70	88,9	1,36
МЦ, 4%; НЧ-ZnO (1) + розовый пигмент	81,23	87,3	7,47
МЦ, 4%; НЧ-ZnO (2) + розовый пигмент	51,80	55,85	7,82

Показано, что наибольшая степень фиксации препаратов наблюдается для покрытий, содержащих наночастицы оксида графена ($\Delta L = -0,44\%$) и частицы оксида цинка, при загущении композиции 2-процентным раствором МЦ ($\Delta L = 1,36\%$). Это может быть связано с наличием функциональных гидроксигрупп, способных взаимодействовать с активными группами целлюлозы волокна, а также групп самого загущающего по-

лимера. Значительное удаление наночастиц серебра связано с мигрирующей способностью препарата и недостаточной степенью иммобилизации его на ткани.

Полученные печатные композиции были также нанесены на хлопчатобумажную ткань – миткаль (табл. 2 – состав и характеристика печатных композиций на хлопчатобумажной ткани).

Таблица 2

Состав печатной композиции	Светлота напечатанного образца	Светлота образца после стирки №1	Изменение светлоты после стирки №1, %
МЦ, 4%; НЧ-Ag	82,09	85,1	3,62
МЦ, 2%; НЧ-GO+зелёный пигмент	87,87	89,01	1,3
МЦ, 4 %; НЧ-ZnO (1) + розовый пигмент	76,95	85,1	9,57
МЦ, 4 %; НЧ-ZnO (2) + розовый пигмент	69,19	80,17	15,87

Поскольку синтетические волокна являются достаточно упорядоченными, покрытия на хлопкополиэфирный материал наносились гораздо равномернее и более прочно удерживались на хлопкополиэфирной ткани, чем на хлопчатобумажном материале. Большая степень фиксации покрытия на ткани дополнительно подтверждается значениями цветовых характеристик образцов.

Антибактериальную активность для напечатанных покрытий, содержащих наночастицы оксида графена, оксида цинка и наночастицы серебра, исследовали методом дисков. Оценку проводили по отношению к грамположительным и грамотрицательным типам бактерий. В качестве тест-культур использовали кишечную палочку (*E. coli*) и сапрофитный стафилококк (*Staphylococcus saprophyticus*). Результат оценивали по пятибалльной шкале, где 1 –

образец полностью зарастает бактериями; 2 – присутствуют образования бактерий под образцом; 3 – образец не зарастает микробами (бактериостатический эффект); 4 – зона задержки роста бактерий вокруг образца 0,5-2 мм; 5 – зона задержки роста бактерий вокруг образца более 2 мм. Сравнительная характеристика антимикробной активности образцов представлена

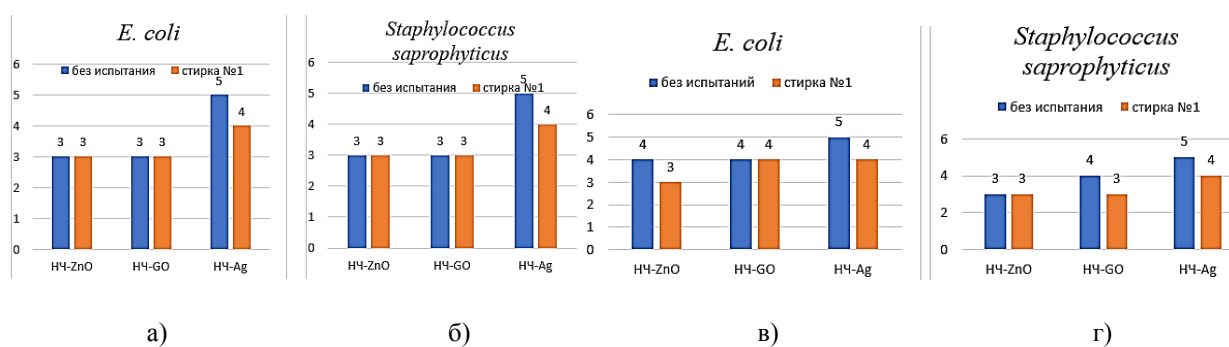


Рис. 1

Показано, что ткань с нанесенной печатной композицией на основе наночастиц оксида графена и оксида цинка проявляет бактериостатический эффект по отношению к грамположительным и грамотрицательным группам микроорганизмов, то есть не наблюдается роста бактерий под образцами. При испытании образцов с покрытиями на основе наночастиц оксида графена и оксида цинка к действию кишечной палочки появляется небольшая зона задержки роста микроорганизмов (0,5-1 мм), величина которой практически не изменяется после испытания образцов к стирке №1.

Для покрытий, содержащих наночастицы серебра, зона задержки роста бактерий вокруг образцов составила 3-5 мм. Большая антибактериальная активность проявляется у серебросодержащих образцов по отношению к грамотрицательным бактериям. Достигнутый бактерицидный эффект является устойчивым к стирке, однако при этом зона задержки роста бактерий вокруг образцов значительно уменьшается.

Образцы хлопкополиэфирного текстильного материала оказались менее подвержены влиянию микроорганизмов, что, вероятно, связано с большей инертностью

в виде диаграмм (рис. 1 – антибактериальная активность образцов, модифицированных наночастицами ZnO, GO и наночастицами Ag: I – покрытия на хлопчатобумажной ткани: а) кишечная палочка, б) сапрофитный стафилококк; II – покрытия на хлопкополиэфирной ткани: в) кишечная палочка, г) сапрофитный стафилококк).

волокна по сравнению с хлопчатобумажной тканью. Изменение концентрации метилцеллюлозы в композиции не оказывает влияния на антимикробную активность материала.

ВЫВОДЫ

Разработана технология иммобилизации наночастиц оксида графена, серебра и оксида цинка на текстильных материалах методом печати. Установлены вид загустителя и характер сформированных покрытий на хлопчатобумажных и хлопкополиэфирных тканях, а также проведен анализ степени иммобилизации частиц в зависимости от концентрации загустителя и волокнистого состава ткани. Доказан бактериостатический эффект для тканей, модифицированных оксидом цинка и оксидом графена, а бактерицидный – для частиц серебра. Средняя величина зоны задержки роста бактерий составила 4 мм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rai M., Yadav A., Gade A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials *Biotechnol // Adv.* 2009. N 27. P. 76...83.

2. Киселев А.М., Румянцев Е.В., Одинцова О.И. и др. Современные технологии получения текстильных материалов со специальными свойствами и области их применения // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2022. № 2 (398). С. 121...133.

3. Хамматова В.В., Гайнутдинов Р.Ф. Методы наномодифицирования коллоидным раствором наночастиц серебра текстильных материалов для специальной одежды // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2022. № 1 (397). С. 201...205.

4. Geoprincy G., Saravanan P., Gandhi N.N. et al. A novel approach for studying the combined antimicrobial effects of silver nanoparticles and antibiotics through agar over layer method and disk diffusion method // Dig. J. Nanomater. Biostruct. 2011. N 6. P. 1557...65.

5. Jia, Q. M. Shan S.Y., Jiang L.H. et al. Synergistic antimicrobial effects of polyaniline combined with silver nanoparticles // Appl. Polym. Sci. 2012. N 125. P. 3560...6.

6. Marambio-Jones K., Hoek E.M.V.C. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment // J. Nanopart Res. 2010. N 12. P. 1531...51.

7. Ozgur U., Alivov Y. I., Liu C. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices // Journal of Applied Physics. 2005, N 4. V. 98. P 041301...041404.

8. Lee S. Developing UV-protective textiles based on electrospun zinc oxide nanocomposite fibers // Fibers and Polymers. 2009. N 3. V. 10. P. 295...301.

9. Allen M.J. Honeycomb carbon: a review of graphene // Chem. Rev. 2010. N 110. P. 132...45.

10. Abou Elmaaty T., El-Nagareb Kh., Raoufa S. et al. One-step green approach for functional printing and finishing of textiles using silver and gold NPs // RSC Adv. 2018. N 8. P. 25546...25557.

REFERENCES

1. Rai M., Yadav A., Gade A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials Biotechnol // Adv. 2009. N 27. P. 76...83.

2. Kiselev A.M., Rumyantsev E.V., Odintsova O.I. et al. Modern technologies for obtaining textile materials with special properties and areas of their application // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2022. N2 (398). P. 121...133.

3. Khammatova V.V., Gainutdinov R.F. Methods of nano-modification of textile materials for special clothing with a colloidal solution of silver nanoparticles // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2022. N 1 (397). P. 201...205.

4. Geoprincy G., Saravanan P., Gandhi N. N. et al. A novel approach for studying the combined antimicrobial effects of silver nanoparticles and antibiotics through agar over layer method and disk diffusion method // Dig. J. Nanomater. Biostruct. 2011. N 6. P. 1557...65.

5. Jia, Q. M. Shan S.Y., Jiang L.H. et al. Synergistic antimicrobial effects of polyaniline combined with silver nanoparticles // Appl. Polym. Sci. 2012. N 125. P. 3560...66.

6. Marambio-Jones K., Hoek E. M. V. C. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment // J. Nanopart Res. 2010. N 12. P. 1531...51.

7. Ozgur U., Alivov Y. I., Liu C. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices // Journal of Applied Physics. 2005. N 4. V. 98. P 041301...041404.

8. Lee S. Developing UV-protective textiles based on electrospun zinc oxide nanocomposite fibers // Fibers and Polymers. 2009. N 3. V. 10. P 295...301.

9. Allen M.J. Honeycomb carbon: a review of graphene // Chem. Rev. 2010. N 110. P. 132...45.

10. Abou Elmaaty T., El-Nagareb Kh., Raoufa S. et al. One-step green approach for functional printing and finishing of textiles using silver and gold NPs // RSC Adv. 2018. N 8. P. 25546...557.

Рекомендована кафедрой химической технологии волокнистых материалов ИГХТУ. Поступила 04.04.23.