

М. К. Халиуллина, Э. А. Гадельшина

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ БАКТЕРИЦИДНЫХ И ФУНГИЦИДНЫХ ДОБАВОК В ПОЛИМЕРАХ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АНТИМИКРОБНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ключевые слова: антимикробные текстильные материалы антимикробные свойства, бактерицидные добавки, фунгицидные добавки, микробиоцидные добавки, серебро, медь.

В статье рассмотрены антимикробные свойства текстильных материалов, а также химические соединения, используемые для бактерицидной обработки текстильных материалов.

Keywords: antimicrobial textiles antimicrobial properties, bactericides, fungicides supplements microbicidal additives, silver, copper.

The article describes the antimicrobial properties of textile materials, as well as compounds used for microbicidal treatment of textile materials.

Производство текстиля и изделий из него (одежда, обувь, головные уборы, предметы домашнего быта и др.) является одной из самых древних технологий, наряду с медициной, сельским хозяйством, технологией приготовления пищи, домостроительством. Эти технологии на все времена, их результаты жизненно необходимы и востребованы всеми и каждодневно. Поэтому эти исключительно мирные области знания и практической деятельности человека развивались и совершенствовались синхронно с развитием цивилизации и, прежде всего фундаментальных и прикладных наук, реализуя их идеи и методы быстро и эффективно. Для всех этих технологий чрезвычайно важную, доминирующую роль всегда играла и будет играть химия.

Производство текстиля состоит из двух очень непохожих по своей сути стадий: механической и химической технологий. На первой, механической технологической фазе осуществляется производство из природных или химических волокон пряжи (прядение), из которой затем изготавливаются ткани (ткачество). Практически никаких химических превращений с волокнами, пряжей и тканью на этой стадии не происходит. Связь с химией состоит лишь в том, что все текстильные волокна (природные, химические) являются разнообразными полимерами с определенным химическим строением и физической структурой. Поэтому для реализации механической стадии технологии необходимы обширные знания физико-механических свойств волокон, которые определяются их химической и физической природой.

Химическая технология текстильных материалов в качестве объекта воздействия имеет дело с суровой тканью (реже пряжей), трикотажем или нетканым материалом. Это еще не конечный продукт, ему предстоит пройти долгий путь, включающий большое число операций физико-химического воздействия или химических превращений [1].

Основными стадиями химической технологии текстильных материалов (отделки) являются очистка текстильных материалов от загрязнений, колорирование (крашение и печатание) и заключительная отделка (придание различных свойств).

В настоящее время существует необходимость создания высокопроизводительных и малооперационных технологических процессов получе-

ния материалов с устойчивыми антимикробными свойствами с использованием новых, эффективных, нетоксичных, дешевых, из отечественного сырья крем-пийорганнчских модификаторов и исследования их влияния па физикомеханические и функциональные свойства материалов [10].

Антимикробные свойства придают путем обработки волокон, полотен, изделий различными препаратами, либо введением антимикробных препаратов в прядильный раствор или расплав при формировании волокон, а также путем взаимодействия бактерицидного или фунгицидного препарата с макромолекулами волокнообразующего полимера [2].

Бактерицидные ткани- различного рода материалы, обладающие антимикробными свойствами. Первые попытки получить ткани, обладающие антимикробными свойствами, относились к середине 19 в., но особый интерес к этой проблеме проявился в период первой и второй мировых войн. В настоящее время во многих странах мира ведутся исследования с целью выработки подобного рода материалов. Получены ткани, резина, линолеум, штукатурка и другие материалы, обладающие антимикробными и антигрибковыми свойствами.

Антимикробные свойства придают тканям серебро, медь, соли ртути (HgCl_2), N-ацетилпиридиний хлорид, 1-хлор-бетанафтол ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OCl}$), гексахлорофен ($\text{C}_{13}\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_2$), пентахлорофенол ($\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$), оксидифенил ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$), бензилхлорфенол ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{OCl}$), тетрациклин ($\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_2$), фенол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) и др. Бактерицид вводят в текстильные материалы импрегнацией или добавлением в прядильный раствор при формировании химического волокна. Антимикробные ткани, полученные импрегнацией, сравнительно легко теряют свои бактерицидные свойства в процессе эксплуатации, в частности при стирке. Большой интерес представляют материалы, изготовленные по второму методу, поскольку они сохраняют антимикробные свойства длительное время; в этом случае материал с препаратом представляет со-полимерное соединение.

Антимикробная активность подобных материалов зависит от типа химической связи между макромолекулой полимера и бактерицидом. При очень прочной связи антимикробный эффект отсутствует (например, присоединение этакридина к производной целлюлозы, содержащей цианохлорид или

аминогруппы). При непрочной связи (например, при введении йода в поливинил-спиртовое волокно) наблюдается высокая бактерицидная активность, которая исчезает после 1-2 стирок. Чтобы создать материалы с высокой и длительной антимикробной активностью, стремятся найти оптимальные типы связей, при которых незначительная десорбция препарата обеспечивает антимикробный эффект. Так, присоединение препаратов ртути, серебра, 5-нитрофурил-2-акролеина к макромолекулам поливинилспиртового волокна придает ему стойкие бактерицидные свойства □[3].

Целлюлозные ткани, содержащие в своей структуре препараты фенольного ряда, обладают выраженной бактерицидностью (гибель золотистого стафилококка и кишечной палочки достигает 80-100%).

Наибольшими бактерицидными свойствами (гибель всех нанесенных стафилококков и кишечной палочки) обладает вискозная ткань, содержащая один из следующих препаратов: 1,7% серебра, 2,6% N-ацетилпиридиния хлорида, 7,5% стрептомицина.

Вискозное волокно, содержащее от 2 до 4% гексахлорофена, задерживает рост стафилококка, протей и грибка рода *Candida*; содержащее 4% гексахлорофена, подавляет также развитие синегнойной палочки и четырех штаммов кишечной палочки.

Бактерицидные свойства ацетатного волокна, в состав которого введен гексахлорофен, снижаются на 20-30% после двадцатикратной стирки (каждый раз в течение 30 мин. в воде, содержащей 0,5% мыла и 0,1 % поверхностноактивного вещества). При аналогичных условиях у вискозного волокна бактерицидные свойства снижаются в большей степени □[4].

Вискозная ткань с гексахлорофеном и медью сохраняет бактерицидные свойства после пятикратного автоклавирования.

Воздействие низкой температуры (-14°) при длительном хранении не изменяет первоначальной антимикробной активности таких тканей.

Ткани, сохраняющие длительное время бактерицидные свойства, могут быть использованы при изготовлении перевязочного материала, салфеток, простыней для операционных; антисептического белья, одежды и матрацев для инфекционных больниц, родильных домов, поликлиник, хирургических отделений больниц □[6].

Антимикробные текстильные материалы и волокна могут быть использованы и в быту при изготовлении чехлов для матрацев, скатертей, полотенец, носовых платков, а также упаковочных материалов для пищевых продуктов. Возможно, такие материалы найдут применение для изготовления носков, чулок и белья для людей, страдающих грибковыми или другими заболеваниями, а также для людей, находящихся в особых условиях, когда невозможна частая смена белья.

Белье, носки, предметы личной гигиены, изготовленные из антимикробных тканей, не оказывают вредного воздействия на людей □[6].

Значительный интерес представляет использование полимеров и сополимеров N-

винилпирролидона в текстильной, парфюмерно-косметической, пищевой промышленности, в производстве бумаги, искусственного волокна, кинофотоматериале, в строительной технике, в сельском хозяйстве

В последние годы в Западной Европе и Америке наблюдается значительный рост использования различных бактерицидных и фунгицидных добавок в полимерах, особенно в медицине и в секторе производства товаров, контактирующих с пищевыми продуктами. Это связано с результатами недавних исследований, показавших, что в пробках, взятых с телефонных трубок, ручек и подлокотников сидений в больницах и прилавков супермаркетов и кафе содержится большое количество потенциально опасных для человека бактерий □[3].

Помимо регулярного мытья рук и дезинфекции существует и другой способ существенно снизить количество бактерий в общественных местах – использовать пластики с бактерицидными и фунгицидными добавками.

В основном бактерицидные добавки применяются при изготовлении бинтов и пластырей, перчаток, катетеров, постельного белья и одежды в медицине, ковровых покрытий, обивки мебели, мешков для мусора, корпусов телефонов и ручек, а также оборудования ванн и туалетных комнат в общественных местах.

Основной задачей антимикробных добавок является снижение количества микробов в массе изделия и на его поверхности. Очень часто рост микроорганизмов бывает незаметен (без видимых пятен или изменения цвета), но приводит к появлению запаха и увеличивает риск переноса инфекции. Предотвращение появления запаха особенно актуально в таких изделиях, как одежда и мешки для пищевых отходов. В некоторых случаях важно лишь предотвратить обрастание пластиковых изделий грибами и водорослями, которые выглядят очень неэстетично, особенно в пластиковых бассейнах и на пляжных сооружениях и баках □[4].

К настоящему времени разработаны антимикробные добавки для широкого спектра полимеров – полиолефинов, полистирола и его сополимеров, полиамида и смесей ПК/АБС. По механизму действия антимикробные добавки можно разделить на 2 группы – микробиостатические и микробиоцидные.

Микробиостатические добавки замедляют процесс размножения микроорганизмов, но клетки не погибают, а только замедляется их рост. В зависимости от предназначения такие добавки подразделяются на бактериостатические и фунгистатические.

Микробиоцидные добавки уничтожают микроорганизмы полностью, значительно снижая их количество сразу же после контакта. В зависимости от предназначения такие добавки подразделяются на бактерицидные и фунгицидные □[3].

Активность антимикробных соединений зависит от следующих параметров: концентрация активного компонента, pH, температура, тип полимера, метод ввода (с пластификатором или в расплаве) и время их контакта с полимером. Также следует

учитывать такой немаловажный фактор, как чувствительность микроорганизмов. В большинстве случаев грамотрицательные бактерии менее чувствительны к антимикробным добавкам, чем грамположительные, так как обладают дополнительной мембраной, которая замедляет проникновение антимикробной добавки.

Взаимодействие микроорганизмов с пластиками может происходить тремя различными путями:

1. прямое разрушение, когда микроорганизмы используют пластик (или его компоненты – пластификаторы, добавки) в качестве питательной среды

2. разрушение или изменение внешнего вида изделия под действием продуктов метаболизма микроорганизмов (кислоты, ферменты, пигменты и т.п.)

3. образование колоний микроорганизмов на поверхности изделия, не наносящее видимого вреда изделию

В большинстве случаев пластики повреждаются грибами, но и бактерии также вносят свой вклад, в основном питаясь различными органическими добавками, содержащимися в изделиях. Более всего воздействию микроорганизмов подвержены пластифицированный ПВХ, так как бактерии используют пластификатор в качестве источника питания и вспененные полиуретаны, из-за большого количества пор в которых накапливается пыль, влага и споры грибов [3].

Полиолефины в целом менее подвержены действию микроорганизмов, по сравнению с ПВХ и полиуретанами. Наиболее склонен к биоразложению низкомолекулярный полиэтилен (молекулярная масса менее 10000) и полимеры с небольшим количеством разветвлений (ПЭВП, ЛПЭНП). Также воздействию микроорганизмов подвержены пластики, полученные из капролактама. Но, тем не менее, в результате исследований различных синтетических волокон и тканей было выяснено, что на поверхности полиэфирных, полипропиленовых и полиамидных волокон прекрасно развиваются стрептококки.

Взаимодействие микроорганизмов с полимерами может проявляться следующим образом:

– появление пятен или изменение цвета происходит в результате воздействия внутриклеточных пигментов (в основном плесени – пенициллин и аспергилла) или внеклеточных красителей (продукты метаболизма бактерий);

– изменение электрических свойств (проводимости) и ухудшение изоляционных свойств происходит в основном из-за колоний микроорганизмов на поверхности изделия, которые не повреждают сам материал, но выделяют в процессе жизнедеятельности полисахариды;

– изменение механических свойств в результате поедания бактериями функциональных добавок – пластификаторов и стабилизаторов. Это наиболее серьезное проявление биоразложения пластиков;

– загрязнение поверхности вследствие образования колоний микроорганизмов, которые создают микрошероховатости, на которых задерживается пыль;

– повышенная проницаемость к газам и растворителям также возникает в результате повреждения поверхности изделия;

– запах обусловлен выделением продуктов метаболизма микроорганизмов – аминов, аммиака и сероводорода.

Придание текстильным материалам антимикробных свойств преследует две основные цели: защиту от действия микроорганизмов и защиту от действия патогенной микрофлоры объектов, соприкасающихся с текстильными материалами.

В первом случае речь идет о придании волокнистым материалам биостойкости, а следовательно, о пассивной защите; во втором случае – о создании условий для превентивной атаки со стороны текстильного материала на болезнетворные бактерии и грибы для предохранения от их действия защищаемого объекта.

Основным методом повышения биостойкости текстильных материалов является применение антимикробных препаратов (биоцидов). Требования к "идеальному" биоциду следующие:

– эффективность воздействия против наиболее распространенных микроорганизмов при минимальной концентрации и максимальном сроке действия;

– нетоксичность применяемых концентраций для людей;

– отсутствие цвета и запаха;

– низкая стоимость и удобство употребления;

– отсутствие ухудшения физико-механических, гигиенических и других свойств изделия;

– сочетаемость с другими отделочными препаратами и текстильно-вспомогательными веществами;

– светостойкость, атмосферостойкость.

Практически каждый класс химических соединений был использован в то или иное время для придания антибактериальной или противогрибковой активности текстильным изделиям.

Применяемые в отечественной и зарубежной промышленности способы придания текстильным материалам биостойкости можно сгруппировать следующим образом:

– пропитка биоцидами, химическая и физическая модификация волокон и нитей, формируемых затем в текстильный материал;

– пропитка текстильного полотна растворами или эмульсиями антимикробного препарата, его химическая модификация;

– введение антимикробных препаратов в связующее вещество (при производстве материалов химическим способом);

– придание антимикробных свойств текстильным материалам в процессе их крашения и заключительной отделки;

– применение дезинфицирующих веществ при химической чистке или стирке текстильных изделий [5].

Пропитка волокон и самих текстильных полотен, однако, не обеспечивает прочного закрепления реагентов, вследствие этого антимикробное

действие таких материалов непродолжительно. Наиболее эффективными способами придания текстильным материалам биоцидных свойств являются те, которые обеспечивают образование химической связи, т.е. способы химической модификации. К методам химической модификации волокнистых материалов относятся обработки, приводящие к возникновению соединений включения, как, например, введение биологически активных препаратов в прядильные расплавы или растворы.

На стадии полимеризации при получении капрона добавляют антибактериальный препарат *Permachem*, представляющий собой оловоорганическое соединение (окись или гидроокись трибутилолова), что обеспечивает сохранение антибактериального эффекта после многократных стирок. Разработаны способы придания антимикробных свойств текстильным материалам за счет введения нитрофурановых препаратов в прядильные расплавы с последующим закреплением их при формовании в тонкой структуре волокон по типу соединений включения [7].

В патентной литературе имеются данные о придании антимикробных свойств синтетическим волокнам в процессе замасливания. Перед вытягиванием волокна обрабатывают соединениями на основе производных оксихинолина, ароматическими аминами или нитрофурановыми производными. Такие волокна обладают длительным антимикробным действием.

Физическая модификация волокон или нитей - это направленное изменение их состава (без новых химических образований и превращений), структуры (надмолекулярной и текстильной), свойств, технологии производства и переработки. Совершенствование структуры и повышение степени кристалличности волокна приводит к повышению биостойкости. Однако физическая модификация, в отличие от химической, антимикробных свойств волокнам не придает, но может повышать биостойкость.

Далеко не всегда требуется иметь текстильные материалы, изготовленные целиком из антимикробных волокон. Даже небольшая доля высокоактивного антимикробного волокна (например, $\frac{1}{2}$ или даже $\frac{1}{4}$ часть) в состоянии обеспечить всему материалу достаточную биостойкость. Как показали исследования, антимикробные волокна оказались не только сами защищенными от повреждения микроорганизмами, но и способными экранировать от их действия волокна растительного происхождения.

Представляет интерес изготовление антимикробных материалов введением в материал активных ингредиентов в микрокапсулированном виде. Эта технология была разработана и запатентована фирмой *EarthHoldings* (США). Микрокапсулы могут содержать твердые частицы или микрокапли антимикробных веществ, которые высвобождаются при определенных условиях (например, под действием трения, под давлением, путем растворения оболочек капсул или их биоразрушения).

На биостойкость волокнистых материалов может оказать большое влияние выбор красителя. Известны красители, обладающие антимикробной

активностью на волокне - производные салициловой кислоты, способные фиксировать медь, трифенилметановые, акридиновые, тиазоновые и т.д. Хромсодержащие красители, например, обладают антибактериальным действием, но устойчивости к действию плесневых грибов они волокнам не придают [8].

Известно, что синтетические волокна, окрашенные дисперсными красителями, разрушаются микроорганизмами более интенсивно. Предполагается, что эти красители делают поверхность волокон более доступной для бактерий и грибов.

В России и за рубежом делаются попытки однованного крашения и биозащитной отделки текстильных материалов. Совмещение этих процессов представляет не только теоретический интерес, но и является перспективным в технико-экономическом отношении.

Обработка текстильных материалов силиконами также сообщает этим полотнам антимикробный эффект. Некоторые авторы утверждают, что аппретирование текстильных материалов гидрофобизирующими препаратами сообщает им достаточно высокую антимикробную активность. Гидрофобизирование материалов может ослаблять вредное воздействие микроорганизмов, так как уменьшается количество адсорбированной влаги. Однако сама по себе гидрофобная отделка не может полностью устранить вредного воздействия микроорганизмов. Поэтому антимикробные свойства, сообщаемые некоторым текстильным материалам в процессе обработки их силиконами, можно отнести за счет применения в качестве катализаторов солей металлов, таких, как медь, хром, алюминий [6].

Применение дезинфицирующих веществ, например, при стирке изделий, возможно непосредственно самим потребителем. Известен метод применения saniрующих веществ для ковровых изделий - опрыскивание или распыление дезинфицирующего вещества на поверхности напольных покрытий в процессе эксплуатации. Приемлемые уровни обеззараживания могут быть достигнуты при стирке текстильных изделий такими стиральными средствами, которые могут создавать остаточную фунги- и бактериостатическую активность.

В настоящий момент на рынке биостабилизаторов бесспорное лидерство за соединениями мышьяка, а точнее 10, 10-оксифеноксиарсином (ОВРА). За этим соединением остаётся около 70% рынка, что обусловлено оптимальным соотношением цена/качество. Тем не менее, в настоящее время появляется тенденция к использованию минимально токсичных соединений, и всё больше применяются антимикробные агенты, не содержащие мышьяка - например, изотиазолины (более эффективны, чем ОВРА), трихлорметилфталамиды или неорганические соединения серебра и цинка (в основном, цеолиты).

В качестве неорганических антимикробных систем в настоящий момент используются в основном соединения серебра и цинка. Такие соединения практически инертны и начинают выделять ионы серебра (которые с древних времен известны как

прекрасное антибактериальное средство) только при взаимодействии с влагой. Ионы серебра способны изменять метаболизм микроорганизмов, в основном взаимодействуя с ферментами. Основными преимуществами таких соединений является высокая термостабильность (до 500 °С) и очень низкий уровень токсичности – допущены к использованию в косметических продуктах и прямому контакту с пищевыми продуктами. Высокая термостабильность позволяет использовать такие материалы для изготовления изделий из конструкционных термопластов.

Исследование показывает, что у антимикробной одежды нет нежелательных побочных эффектов [11].

Ткани из волокон с бактерицидными свойствами не вредны для кожи: они не влияют на естественную флору кожи даже при длительной носке. К этому результату пришло исследование института в Хоэнштайне (Hohenstein) [9].

Кроме того, исследователи не смогли установить у испытуемых изменений микроклимата кожи при ношении футболок из антимикробных волокон, которые содержат серебряные ионы. Серебро предотвращает запах пота, вызываемый бактериями, попадающими в процессе потоотделения в ткань, а также распространение патогенной флоры. Учёные пришли к выводу: гигиенические свойства антибактериального текстиля не вызывают сомнений.

Несомненно, интерес к антимикробным тканям значительно увеличился. Они не дают бактериям расселяться в одежде, исходя из чего, можно проводить профилактику инфекций, например, в медицинских учреждениях. Но применять антибактериальную одежду можно и против более банальной проблемы: неприятного запаха, так как его придают поту только бактерии.

Так называемый эффект "антизапаха" ("AntiSmell") антибактериальной спортивной одежды убивает бактерии и останавливает процесс их распространения.

Большая часть одежды с антимикробным эффектом, которой сейчас изобилует рынок, обязана своими свойствами ионам серебра, присутствующим в её волокнах. Эти заряженные частицы уничтожают бактерии. Серебро – драгоценный металл, известный своей хорошей переносимостью, очень редко вызывает аллергии. "Серебряные украшения, например, имеют гораздо больше ионов серебра, чем антибактериальный текстиль", – отметил Хельмут Муха (Helmut Mucha), один из ученых, участвовавших в эксперименте [9].

И всё же, когда заходит речь об антибактериальной одежде, мнение потребителей бывает довольно скептическим. К тому же, вопрос о том, насколько безопасна продукция, особенно, в отношении возможного нарушения микрофлоры и микроклимата кожи, не был глубоко изучен и стал предметом данного научного исследования. В нём при-

няли участие 60 здоровых людей. Были выпущены специальные футболки, одна сторона которых состояла из антибактериальных волокон, а вторая половина была контрольной. Участники носили их в течение четырех недель, каждый день не менее восьми часов.

Еженедельно ученые изучали данные о микроорганизмах на коже и микроклимат тонкого слоя между поверхностью кожи и тканью, в котором образуется определенная влажность, система воздушных потоков и собственная температура.

По словам учёных, исследования не показали никакой разницы между результатами обеих половин футболок: под материалом, содержащим серебро, флора кожи и микроклимат остались неизменными. Следовательно, антимикробная одежда не может вызвать негативные побочные эффекты.

Литература

1. Кулезнёв В.Н. Основы физики и химии полимеров. – М.: Высшая школа, 1977 г. – 248 с.
2. Вирник А.Д., Пененжик М.А., Кондрашова Г.С. Новое в области получения антимикробных волокнистых материалов и их использование. – М.: ЦНИИ Легпрома, 1980 г. – 56 с.
3. Калонтаров И.Я., Ливерант В.Л. Придание текстильным материалам биоцидных свойств и устойчивости к микроорганизмам. – Душанбе: Донши, 1981 г. – 202 с.
4. Вирник А.Д. Придание волокнистым материалам антимикробных свойств. – М.: ЦНИИ ТЭИ Легпрома, 1972 г. – 64 с.
5. Горленко М.В. Микроорганизмы и низшие растения разрушители материалов и изделий. "Сб. статей"/АН СССР, Секция хим.-технол. и биол. наук, Науч. совет по биоповреждениям; "Отв. ред. М.В. Горленко". – М.: Наука, 1979 г. – 254 с., ил.
6. Воеводин А. П. Перспективы применения медно-серебряных биметаллических устройств в медицине//Материалы межрегиональной научно-практической конференции с международным участием «Новые химические системы и процессы в медицине». – Новосибирск: СибУПК, 2002 г. – 123 с.
7. Афиногенов Г.Е., Панарин Е.Ф. Антимикробные полимеры. – СПб: Гиппократ, 1993 г. – 264 с.
8. Козинда З.Ю. Методы получения текстильных материалов со специальными свойствами (антимикробными и огнезащитными). – М.: Легкая промышленность и бытовое обслуживание. 1988 г. – 112 с.
9. Физика и химия полимеров [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://chemmarket.info/ru/>, свободный.
10. Сафина Л.А., Тухбатуллина Л.М., Нуртдинова Г.А.. Предпроектный анализ химических средств и конструктивно-морфологических преобразований, определяющих защитные свойства одежды специального назначения // Вестник технологического университета. – 2014. т.17. – №5. – С.51-54.
11. Тимошкина Ю.А., Сергеева Е.А. Обзор современных методов получения текстильных материалов с антибактериальными свойствами // Вестник технологического университета. – 2014. т.17. №2. – С.94-97.