

УДК 546.5.7:614.7

DOI: 10.15372/KhUR20160602

Синтетические волокна с покрытиями из малорастворимых соединений меди и цинка и их бактерицидные свойства

А. Г. БЕЛОБАБА¹, А. И. МАСЛИЙ¹, А. А. ГУСЕВ¹, В. А. БУРМИСТРОВ², Е. Д. ЗАВЬЯЛОВ³¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: belobaba@ngs.ru

²ООО НПЦ “Вектор-Вита”, пос. Кольцово, Новосибирская обл., Россия³SPF-виварий, Институт цитологии и генетики Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

(Поступила 24.12.15; после доработки 16.03.16)

Аннотация

Исследована возможность применения ранее разработанного метода получения бактерицидных Ag-содержащих покрытий на синтетических волокнах для синтеза более доступных и дешевых бактерицидных покрытий на основе Cu и Zn. Установлено, что переход к более активным металлам, склонным к образованию оксидов, существенно затрудняет синтез нужных соединений на металлизированной поверхности волокон и приводит к локализации роста осадка и резкому снижению его массы. Предложен другой вариант синтеза малорастворимых соединений этих металлов, который основан на использовании ионообменных волокон и позволяет увеличить массу синтезируемых покрытий и улучшить равномерность их распределения по поверхности. С использованием катионообменных волокон ФИБАН К-1 (Республика Беларусь) синтезированы покрытия с малорастворимыми соединениями Cu и Zn (карбонат меди и смесь оксида и гидроксида меди; оксид и смесь гидроксида и оксида цинка). Исследован фазовый состав и морфология покрытий. Проведен сравнительный анализ антимикробной активности этих материалов на двух бактериальных тест-культурах: *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*. Показано, что полученные покрытия проявляют разную бактерицидную и бактериостатическую активность в зависимости от типа материала и покрытия, их навески, вида тест-штамма и длительности его контакта с материалом. Во всех случаях более высокие антимикробные свойства демонстрируют материалы на основе ионообменных волокон. Материалы с Cu- и Zn-содержащими покрытиями могут быть перспективны для применения в качестве бактерицидных фильтров в системах очистки воздуха и воды.

Ключевые слова: синтетические волокна, катионообменные волокна, малорастворимые соединения меди и цинка, покрытия, антимикробные свойства

ВВЕДЕНИЕ

Синтетические волокна и нетканые материалы на их основе обладают развитой поверхностью и хорошими физико-механическими свойствами (легкость, прочность, упругость, высокая пористость и др.) и поэтому служат удобной основой для модификации их поверхности различными покрытиями с

целью получения материалов с новыми функциональными свойствами. Так, при нанесении металлических слоев на поверхность нетканых полиэфирных волокон (синтепон) получают эффективный пористый электродный материал [1], который используется для извлечения серебра из отработанных фоторастворов [2] и решения экологических проблем [3]. Металлизированные синтетические волок-

на также перспективны в качестве гибких экранов от электромагнитного излучения в микроволновом диапазоне частот [4].

Благодаря антибактерицидным свойствам Ag, покрытый нанослоем серебра (средняя толщина покрытия 40–50 нм) синтепон эффективен для лечения инфицированных ран [5], в качестве противовирусных вкладышей в медицинские маски [6]. Улучшенными антимикробными свойствами обладают покрытия из малорастворимых соединений серебра [7], которые можно применять в качестве бактерицидных фильтров в системах очистки и кондиционирования воздуха, а также для очистки воды.

Наряду с серебром, бактерицидные свойства проявляют и другие, более дешевые металлы, например медь и цинк. В литературе отмечается высокая эффективность Cu-содержащих препаратов при уничтожении или инактивации различных типов вредных бактерий, грибов, вирусов [8, 9]. В медицине довольно широко используются соединения цинка (например, ZnO) в качестве антисептического и противовоспалительного средства при лечении кожных заболеваний [10]. С этой точки зрения интересно развить подход, использованный нами ранее для Ag-содержащих покрытий, в направлении получения синтетических волокон с малорастворимыми соединениями меди и цинка.

Цель данной работы – разработка методов получения таких покрытий и оценка антимикробной активности новых материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Малорастворимые соединения Cu на поверхности синтетических волокон синтезировали двумя путями. Первый аналогичен разработанному ранее способу получения Ag-содержащих покрытий [11] и основан на предварительной металлизации (в данном случае – химическом или электрохимическом переводе осадка Cu в ее труднорастворимые соединения. При этом в качестве основы использовался синтепон (полиэфирное нетканое термоскрепленное полотно производства ООО НПК “Созвездие лотос”, Новосибирск) с объемной плотностью материала 120 г/м². После предвари-

тельного обезжиривания и нанесения подслоя серебра методом химического серебрения [7] синтепон подвергался химическому меднению аналогично [12] в растворе следующего состава: 10 г/л Cu₂SO₄·5H₂O, 50 г/л сегнетовой соли, 10 г/л NaOH, 10 г/л формалина, 2 г/л NiCl₂·6H₂O, 2 г/л Na₂CO₃. Процесс проводился при комнатной температуре в течение 0.5 ч. При этом волокно равномерно покрывалось тонким слоем металлической меди. Отметим также, что по условиям приготовления по первому методу все Cu-содержащие покрытия на синтепоне содержали под медным покрытием тонкий (30–50 нм) подслоем серебра.

Осадок оксихлорида меди CuCl₂·3Cu(OH)₂ на покрытом медью синтепоне синтезировали аналогично [13] химической обработкой образцов раствором CuCl₂ (40 г/л) при комнатной температуре и продувке воздуха через раствор в течение 30 мин, а также электрохимически за счет потенциостатической анодной обработки покрытого медью синтепона в щелочном растворе KCl (0.1 моль/л, pH 11) в течение 30 мин при потенциале 0.5 В относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения. Из-за более высокой электрохимической активности цинка и невозможности химического цинкования синтепона синтез Zn-содержащих покрытий на основе цинкового покрытия на поверхности волокон оказался недоступным.

Другой использованный нами подход к получению Cu- и Zn-содержащих покрытий состоял в том, чтобы в качестве исходной основы использовать активные волокнистые материалы, содержащие отдельные компоненты синтезируемых соединений. Примером таких материалов являются ионообменные волокна, содержащие привитые к исходным полимерам активные катионообменные или анионообменные группы. Ионообменные волокна выпускаются в различных текстильных формах и используются в основном для сорбционной очистки воды, а также в респираторах и фильтрах очистки воздуха [14]. Благодаря малому диаметру нитей (20–40 мкм) и развитой поверхности, скорость сорбционных и ионообменных процессов на 1–2 порядка выше, чем для гранулированных ионитов [15].

Публикаций об использовании ионообменных волокон в качестве “твердых реагентов” для синтеза на их поверхности функциональных слоев мы не обнаружили. В то же время очевидно, что эти материалы очень удобны для такого синтеза. Для этого достаточно, например, сначала перевести катионообменное волокно в форму катиона синтезируемого плохо растворимого соединения и затем обработать раствором, содержащим анион этого соединения. В случае анионообменного волокна, напротив, его нужно перевести в форму требуемого аниона и обработать раствором, содержащим катионы нужного соединения.

В экспериментах по модифицированию ионообменных волокон малорастворимыми соединениями Cu и Zn использовалось катионообменное волокно ФИБАН К-1 (производство ИФОХ НАН Беларуси) [15]. Оно изготовлено из полипропиленового волокна с привитыми сополимерами стирола и дивинилбензола и содержит сильнокислотную функциональную группу SO_3H^+ . Диаметр волокна 40 мкм, обменная емкость 2.6 мг-экв/г, поверхностная плотность 220 г/м², рабочий интервал pH 0–14. Образцы волокна (площадь 30 см², масса 0.66 г) предварительно переводили из исходной H^+ -формы в Cu^{2+} -форму обработкой их в растворе CuSO_4 (концентрация меди 12.6 г/л, объем 300 мл, температура 50 °С, продолжительность 5 ч, перемешивание раствора). Полноту перевода волокна в Cu^{2+} -форму контролировали по величине pH раствора.

Для получения осадка карбоната меди волокно ФИБАН К-1 в Cu^{2+} -форме обрабатывали раствором 0.1 М NaHCO_3 (объем раствора 300 мл, температура 50 °С, время 5 ч, перемешивание раствора). Аналогично для синтеза покрытия из смеси оксида и гидроксида меди использовали обработку катионообменного волокна раствором 0.1 М NaOH . Далее материал промывали дистиллированной водой и высушивали при температуре 50 °С. По этой же методике получали малорастворимые соединения цинка (оксид и смесь оксида и карбоната цинка) на катионообменном волокне ФИБАН К-1 в Zn^{2+} -форме путем его обработки растворами 0.1 М Na_2CO_3 и 0.1 М NaOH соответственно.

Морфологию полученных покрытий изучали с помощью электронного микроскопа JEOL-6610 LA (Япония), снабженного приставкой для определения элементного анализа осадков, а фазовый состав – методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 с CuK_α -излучением. Методика оценки бактерицидных свойств синтезированных материалов подробно описана в тексте статьи. Исследуемые образцы синтетических волокон являются довольно упругим материалом, поэтому для качественной рентгеновской съемки их приклеивали к кювете с помощью липкой ленты (скотча), которая под действием рентгеновских лучей дает собственные интенсивные рефлексы. На дифрактограммах эти рефлексы обозначены словом “скотч”.

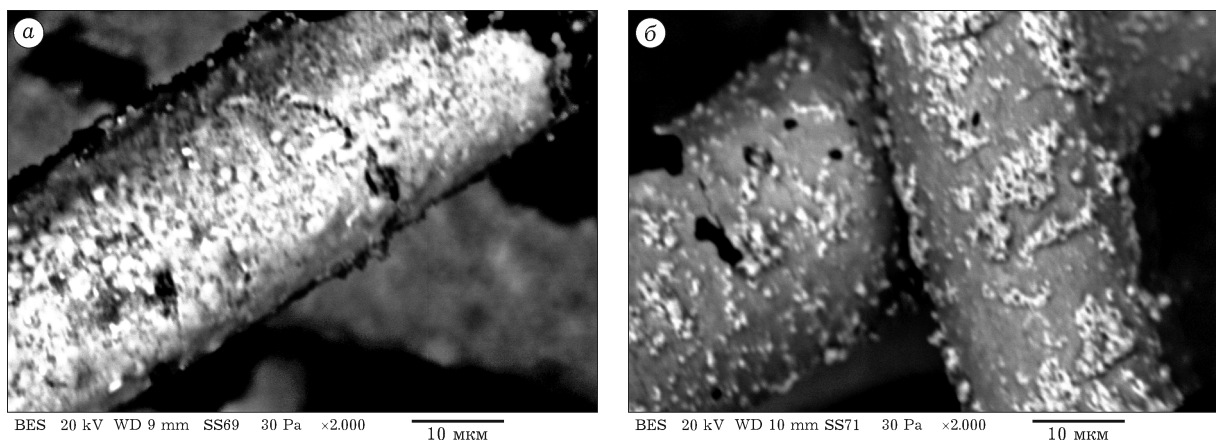


Рис. 1. Морфология осадка оксихлорида меди, синтезированного на поверхности медненного синтепона химическим (а) и электрохимическим (б) способами.

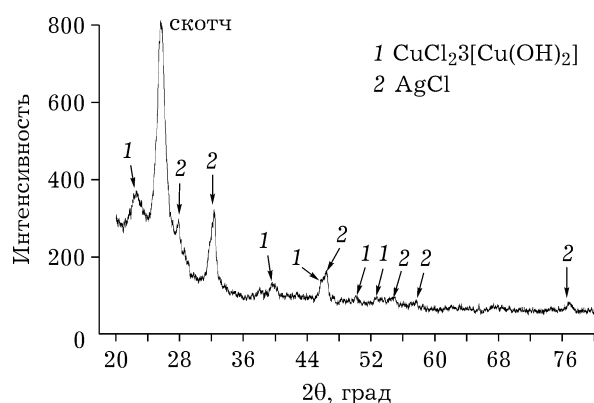


Рис. 2. Дифрактограмма синтепона после его химического меднения по подслою серебра и химического синтеза оксихлорида меди обработкой в растворе CuCl_2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология и состав осадков

Внешний вид осадка оксихлорида меди, синтезированного химической и анодной обработкой предварительно покрытого медью синтепона приведен на рис. 1. По морфологии полученные осадки существенно отличаются от слоев AgCl и Ag_2O на покрытом серебром синтепоне [7]. Например, в отличие от сплошных фазовых слоев AgCl и Ag_2O , формирующихся на поверхности серебра, значительная часть поверхности меди (как при химической, так и при анодной обработке) в данном случае оказывается пассивной и слабо участвует в синтезе целевых продуктов. По этой причине кристаллы оксихлорида локализованы на отдельных участках поверхности и не об-

разуют сплошного покрытия. Малая удельная масса продукта отражается и на его дифрактограмме (рис. 2), резко снижая интенсивность характерных рефлексов оксихлорида меди. Видно также, что наряду с целевым продуктом в осадке присутствует хлорид серебра, что указывает на частичное растворение подслоя серебра, например, на дефектах медного покрытия, и на его взаимодействие с хлорид-ионом. Отметим также, что по морфологии и по фазовому составу осадки оксихлорида меди, полученные разными способами, близки между собой. Из-за ограниченного количества испытываемых образцов для проверки бактерицидных свойств в дальнейшем использовали только синтепон с химически синтезированным оксихлоридом меди.

Чем объяснить большие различия в реакционной способности слоев Cu и Ag ? Скорее всего, это связано с высокой склонностью меди к окислению. Образование практически неэлектропроводных оксидов меди препятствует ее анодному растворению, а также ее взаимодействию с раствором CuCl_2 . Следовательно, образование оксидов на поверхности металлизированного синтепона во многом определяет последующий синтез металлосодержащих покрытий. Очевидно, что перспективность использования этого метода для получения покрытий из легко окисляющихся металлов заметно хуже.

На рис. 3 показана морфология осадков Cu -содержащих соединений, полученных без

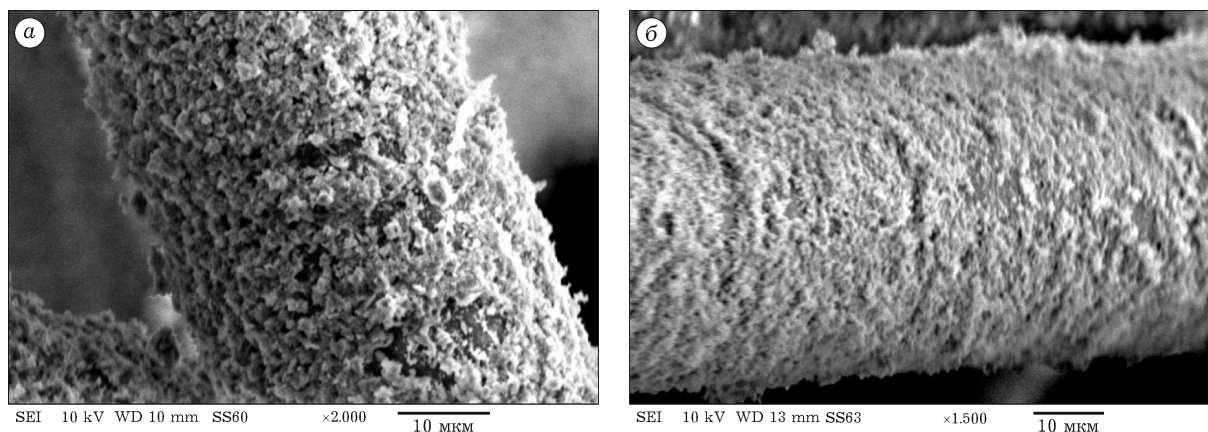


Рис. 3. Морфология Cu -содержащих малорастворимых соединений на катионообменном волокне ФИБАН К-1 в Cu^{2+} -форме после его обработки в растворе бикарбоната натрия (а) и гидроксида натрия (б).

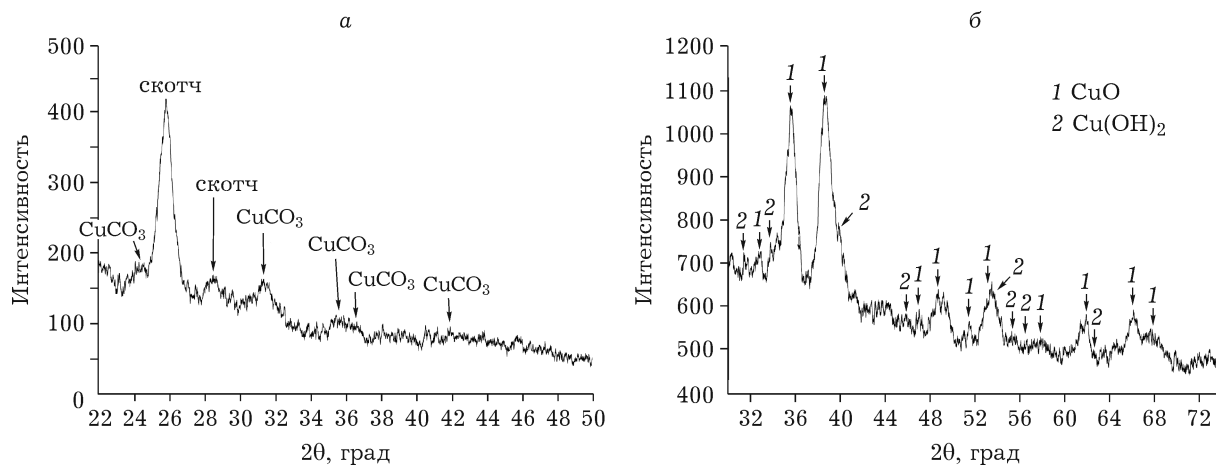


Рис. 4. Дифрактограммы осадков на катионообменном волокне ФИБАН К-1 в Cu^{2+} -форме после его обработки в растворе соды (а) и щелочи (б).

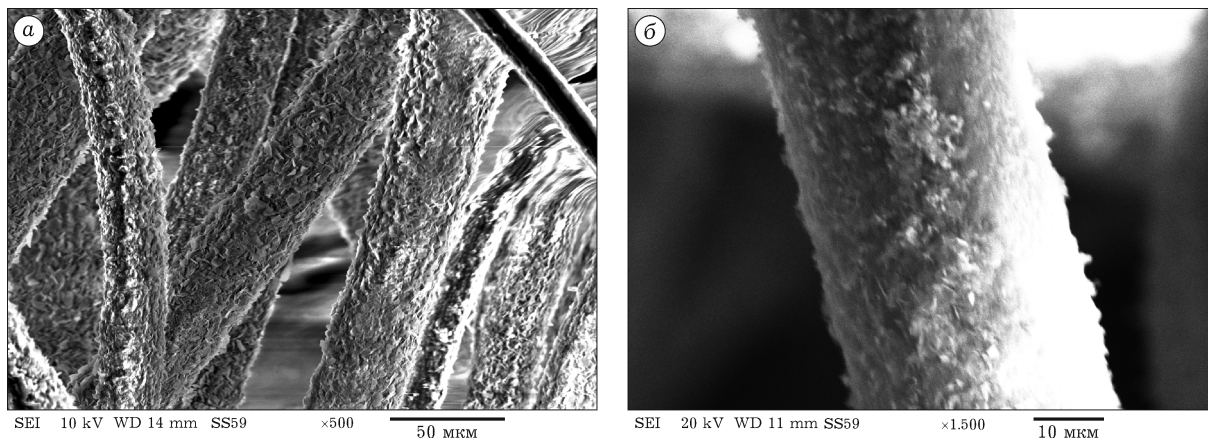


Рис. 5. Морфология Zn-содержащих малорастворимых соединений на катионообменном волокне ФИБАН К-1 в Zn^{2+} -форме после его обработки в растворе соды (а) и в растворе щелочи (б).

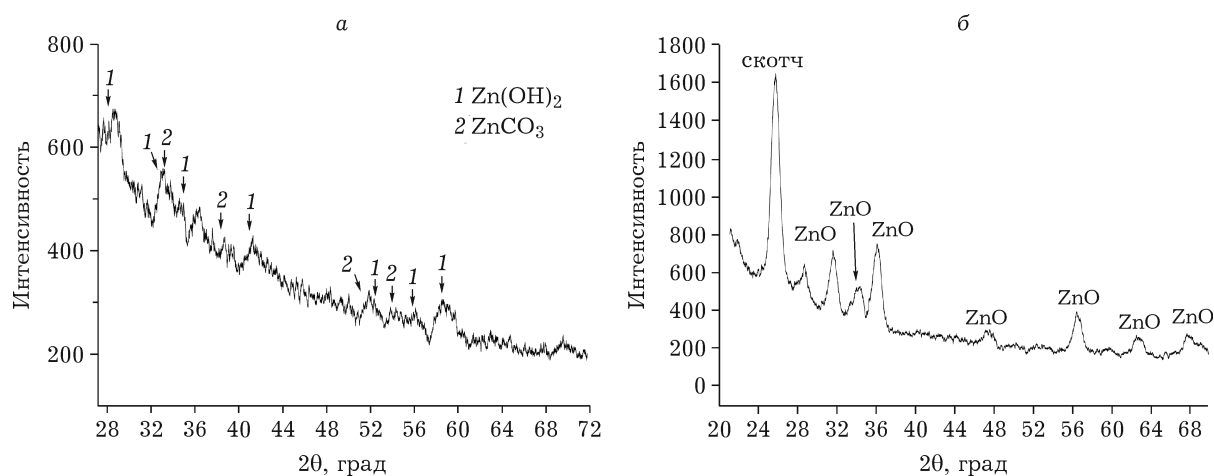


Рис. 6. Дифрактограмма осадков на катионообменном волокне ФИБАН К-1 в Zn^{2+} -форме после его обработки в растворе Na_2CO_3 (а) и NaOH (б).

использования промежуточных слоев меди на поверхности катионообменных волокон ФИБАН К-1 в медной форме после обработки в растворе NaHCO_3 и NaOH . Видно, что по сравнению с осадками на медненном синтепоне (см. рис. 1) масса покрытия и равномерность его распределения по поверхности волокна заметно больше. Судя по дифрактограмме осадка после обработки катионообменного волокна раствором NaHCO_3 (рис. 4, а), он состоит из чистого карбоната меди CuCO_3 . В осадке, полученном после щелочной обработки, фиксируются пики смеси оксида и гидроксида меди (см. рис. 4, б).

На рис. 5 показана морфология Zn-содержащих покрытий, полученных обработкой катионообменного волокна ФИБАН К-1 в цинковой форме раствором Na_2CO_3 и NaOH . Видно, что по форме и распределению кристаллов Zn- и Cu-содержащие осадки на волокне ФИБАН К-1 схожи. По данным РФА (рис. 6, а) осадок, полученный после обработки раствором соды, состоит из смеси гидроксида и карбоната цинка. В составе покрытия, полученного обработкой волокна в растворе щелочи,

фиксируется практически чистый оксид цинка (см. рис. 6, б).

Бактерицидные свойства модифицированных волокон

Испытания бактерицидной активности пяти образцов волокнистых материалов, модифицированных малорастворимыми соединениями Cu и Zn, проведены в лаборатории ООО НПЦ “Вектор-Вита” на двух бактериальных культурах *Staphylococcus aureus* (грамположительная неспороносная бактерия) и *Escherichia coli* (грамотрицательная неспороносная бактерия). Антимикробную активность материалов определяли путем подсчета количества жизнеспособных бактерий в колониеобразующих единицах (КОЕ/мл) при культивировании тест-штамма на жидкой питательной среде в присутствии образцов исследуемого материала. В качестве контроля использовали суспензию соответствующих тест-штаммов без добавления испытываемых материалов (контроль питательной среды).

Для определения антимикробной активности образцов использовали суспензии бактериальных

ТАБЛИЦА 1

Антимикробная активность ионообменных волокон и синтепона, модифицированных соединениями меди и цинка

Волокно/покрытие	Концентрация бактерий, КОЕ/мл				
	Исходная (посевная доза)	После совместного культивирования волокна и тест-штамма на навеске образца, мг			
		100±2		100±2	
		при продолжительности процесса, ч			
		4	24	4	24
Staphylococcus aureus					
Синтепон/Ag/Cu/оксихлорид меди	$8.5 \cdot 10^3$	$2.3 \cdot 10^4$	$7.5 \cdot 10^7$	$1.5 \cdot 10^4$	$4.2 \cdot 10^7$
ФИБАН К-1 (Cu^{2+} -форма)	$8.5 \cdot 10^3$	$2.5 \cdot 10^3$	$8.5 \cdot 10^1$	0	0
ФИБАН К-1/ $(\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{CuO})$	$8.5 \cdot 10^3$	$4.8 \cdot 10^3$	$2.4 \cdot 10^2$	0	0
ФИБАН К-1/ $(\text{ZnCO}_3 + \text{Zn}(\text{OH})_2)$	$8.5 \cdot 10^3$	$5.5 \cdot 10^3$	$1.5 \cdot 10^3$	$5.0 \cdot 10^3$	$9.0 \cdot 10^2$
ФИБАН К-1/ZnO	$8.5 \cdot 10^3$	$9.1 \cdot 10^3$	$1.4 \cdot 10^3$	$5.5 \cdot 10^3$	$8.5 \cdot 10^2$
Контроль среды	$8.5 \cdot 10^3$	$2.0 \cdot 10^5$	$3.4 \cdot 10^8$	$2.0 \cdot 10^5$	$3.4 \cdot 10^8$
Escherichia coli					
Синтепон/Ag/Cu/оксихлорид меди	$5.0 \cdot 10^3$	$2.7 \cdot 10^2$	$3.8 \cdot 10^8$	$5.0 \cdot 10^1$	$6.0 \cdot 10^7$
ФИБАН К-1 (Cu^{2+} -форма)	$5.0 \cdot 10^3$	0	0	0	0
ФИБАН К-1/ $(\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{CuO})$	$5.0 \cdot 10^3$	$5.3 \cdot 10^2$	0	0	0
ФИБАН К-1/ $(\text{ZnCO}_3 + \text{Zn}(\text{OH})_2)$	$5.0 \cdot 10^3$	0	0	0	0
ФИБАН К-1/ZnO	$5.0 \cdot 10^3$	0	0	0	0
Контроль среды	$5.0 \cdot 10^3$	$6.4 \cdot 10^4$	$2.0 \cdot 10^8$	$6.4 \cdot 10^4$	$2.0 \cdot 10^8$

тест-культур с концентрацией 10^2 – 10^3 КОЕ/мл, которые получали разведением свежеприготовленной “ночной” культуры в L-бульоне. В пробирки с 10 мл суспензии бактерий добавляли определенное количество испытываемого материала (50 или 100 мг) и инкубировали в термостате на качалке (180 мин^{-1}) при температуре 37°C . Через 4 и 24 ч отбирали пробы суспензии для подсчета концентрации жизнеспособных бактерий. Все эксперименты повторялись дважды, результаты усреднялись. Сравнительные данные по антимикробной активности испытанных материалов представлены в табл. 1.

Видно, что антимикробные свойства испытанных материалов существенно зависят как от природы тест-штамма, так и от природы металлосодержащего покрытия и даже от способа его приготовления. Максимальная антимикробная активность наблюдается для материалов на основе ионообменного волокна на тест-штамме *Escherichia coli*. Все четыре испытанных модифицированных материала, за исключением образца ФИБАН К-1/ $(\text{CuO} + \text{Cu}(\text{OH})_2)$, при малой удельной массе (5 мг/мл) и малом времени контакта показали очень высокую бактерицидную способность. Обращает на себя внимание тот факт, что катионообменное волокно, находясь в Cu^{2+} -форме, также проявляет бактерицидную активность. Это можно объяснить переходом в раствор из ионообменных волокон ионов меди, обладающих сильными антимикробными свойствами. Напротив, материал на основе медленного синтепона с покрытием, близким по составу к оксихлориду меди, характеризуется слабым бактериостатическим действием.

На тест-штамме *Staphylococcus aureus* антимикробная активность проявляется слабее, особенно для Zn-содержащих материалов. В этом случае наблюдается только бактериостатический эффект, хотя и весьма значительный (снижение концентрации жизнеспособных бактерий на 5–6 порядков при времени контакта 24 ч). Для Cu-содержащих катионообменных волокон при малой навеске материала наблюдается сильное снижение концентрации бактерий (от 2 до 6 порядков при времени контакта 4 и 24 ч), а при увеличении навески до 10 мг/мл – полный бактерицидный эффект. Образец на основе металлизированного синтепона и в этом случае по-

ТАБЛИЦА 2

Антимикробные свойства синтетических волокон с медьсодержащим покрытием при очистке воздуха

Материал/покрытие	Микроорганизмы, ОСЕ
ФИБАН К-1/ $(\text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2)$	0
ФИБАН К-1/ $(\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{CuO})$	1
Синтепон/Ag/Cu	0
Синтепон/Ag/Cu/оксихлорид меди	0
Контроль	56

казал слабое бактериостатическое действие (снижение концентрации бактерий примерно на один порядок). Как уже отмечалось выше при обсуждении морфологии и состава покрытий, слабая антимикробная активность этого материала может быть обусловлена малым количеством целевого продукта (оксихлорид меди) на поверхности волокон.

Для испытания бактерицидных свойств волокнистых материалов с синтезированными Cu-содержащими покрытиями в воздушной среде проведены микробиологические исследования. Стерильные пробирки закрывали фильтром из одного слоя испытываемого материала и оставляли на 1 сут для контакта с загрязненной микроорганизмами окружающей средой. Контрольные стерильные пробирки оставляли в тех же условиях открытыми. Через сутки после начала эксперимента количество живых микроорганизмов, прошедших через фильтр, оценивали с помощью люминометра System SURE II (Testo AG, Германия) на внутренней поверхности пробирок. Результаты этих измерений представлены в табл. 2 в относительных световых единицах (ОСЕ). По калибровке 1 ОСЕ соответствует 10^{-15} моль аденозинтрифосфата. Видно, что все испытанные материалы создают практически непреодолимую преграду в течение 1 сут для проникновения микроорганизмов на внутреннюю поверхность пробирки, т. е. являются эффективными антимикробными воздушными фильтрами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из полученных результатов следует, что переход от стойкого к окислению серебра к

меди и цинку, более склонным к образованию оксидов, существенно затрудняет синтез нужных соединений на металлизированной поверхности волокон и приводит к сильной локализации мест роста осадка и снижению его массы. Предложен другой вариант синтеза малорастворимых соединений этих металлов, основанный на использовании ионообменных волокон и позволяющий увеличить массу синтезируемых покрытий и равномерность их распределения по поверхности. По результатам испытаний именно эти материалы проявляют более высокую антимикробную активность и поэтому более перспективны для применения в качестве бактерицидных фильтров в системах очистки воздуха и воды.

Работа выполнена в соответствии с Программой фундаментальных исследований СО РАН (проект № V.45.2.4).

Авторы благодарят В.И. Кензину (АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС») за помощь в проведении исследований с помощью электронной микроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Пат. 2 178 017 РФ, 2002.
- 2 Маслий А. И., Вайс А. А. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1999. Т. 7, № 1. С. 47–50.
- 3 Маслий А. И., Белобаба А. Г., Бочкарев Г. Р., Пушкарёва Г. И., Коваленко К. А. // Химия уст. разв. 2012. Т. 20, № 3. С. 351.
- 4 Унру Н. Э., Маслий А. И., Вайс А. А., Медведев А. Ж. // Вопр. радиоэлектроники. Сер. Радиопром-сть. 2012. Вып. 1. С. 83–90.
- 5 Пат. 2 342 120 РФ, 2006.
- 6 Пат. 2 437 707 РФ, 2011.
- 7 Александрова Т. П., Вайс А. А., Маслий А. И., Бурмистров В. А., Гусев А. А., Багавиева С. К. // Химия уст. разв. 2014. Т. 22, № 4. С. 423–428.
- 8 Harold T. Michaels. // Сантехника. 2005. № 4. С. 14–19.
- 9 Гутенев В. В., Хасанов М. Б., Монтила О. И., Ажигевич А. И. // Вода и экология. 2001. № 3. С. 21–27.
- 10 Современная медицинская энциклопедия. Пер. с англ. / Под общ. ред. Г. Федосеева. С.-Петербург: Норинт, 2006. 1264 с.
- 11 Пат. 2 550 338 РФ, 2015.
- 12 Мелашенко Н. П. Гальванические покрытия диэлектриков: Спр. Минск: Беларусь, 1987. 176 с.
- 13 Позин М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и солей), ч. 1. Изд. 4-е, испр. Л.: Химия, 1974. 792 с.
- 14 Зубакова Л. Б., Тевлина А. С., Даванков А. Б. Синтетические ионообменные материалы. М.: Химия, 1978. 184 с.
- 15 Soldatov V. S. // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2008. Vol. 26, Issue 5. P. 457–513.