

Алматинский технологический университет

УДК 677.027; 677: 658.562

На правах рукописи

**ДЮСЕНБИЕВА КУЛЬМАЙРАМ ЖАМАНБАЕВНА**

**Разработка новых модифицированных текстильных материалов с  
антимикробными свойствами на основе золь-гель технологии**

6D073300 - Технология и проектирование текстильных материалов

Диссертация на соискание степени  
доктора философии (PhD)

Научные консультанты  
Таусарова Б. Р., д.х.н., профессор  
Кричевский Г.Е., д.т.н., профессор

Республика Казахстан  
Алматы, 2016

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ</b> .....	5
<b>ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ</b> .....	6
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	7
1 Обзор современного состояния химических технологий придания текстильным материалам антимикробных свойств .....	11
1.1 Современные способы придания антибактериальных свойств целлюлозным волокнистым материалам .....	11
1.2 Золь-гель технология как нанотехнология.....	18
1.2.1 Ассортимент материалов получаемых золь-гель методом.....	21
1.2.2 Физико-химические процессы, протекающие в золе.....	23
1.2.3 Алкоксидный метод золь-гель синтеза .....	27
1.2.4 Коллоидный метод золь-гель синтеза .....	31
1.2.5 Формирование и термическая обработка пленок.....	33
1.2.6 Модификация текстильных материалов золь-гель методом.....	35
1.2.7 Использование золь-гель метода для получения антимикробных материалов.....	44
1.2.8 Температурно-временные режимы золь-гель технологии.....	47
<b>2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ</b> .....	53
2.1 Объекты исследования.....	53
2.2 Исходные вещества.....	53
2.3 Методика эксперимента.....	55
2.4 Методы исследования.....	58
2.4.1 Метод сканирующей растровой электронной микроскопии.....	58
2.4.2 Электронно-микроскопические исследования модифицированных целлюлозных текстильных волокон.....	58
2.4.3 Методы исследования антимикробных свойств целлюлозных текстильных материалов.....	59
2.4.4 Методы исследования физико-механических свойств текстильных материалов.....	61
2.4.5 Испытание устойчивости антимикробного покрытия к различным механическим и физико-химическим обработкам.....	63
2.4.6 Определение оптимальных условий проведения технологического процесса.....	63
<b>3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ</b> .....	64
3.1 Разработка модифицирующей композиции на основе тетраэтоксисилана для антимикробной отделки целлюлозных текстильных материалов.....	64
3.1.1 Исследование морфологии целлюлозных текстильных волокон, модифицированных ацетатом цинка и меди.....	67
3.1.2 Исследование антимикробных свойств целлюлозных текстильных материалов, обработанных в водно-спиртовом растворе тетраэтоксисилана с добавлением ацетата цинка и меди.....	73

3.1.3	Исследование устойчивости антимикробных свойств модифицированных целлюлозных текстильных материалов к мокрым обработкам.....	78
3.1.4	Исследование эксплуатационно-гигиенических свойств модифицированных целлюлозных текстильных материалов.....	82
3.1.5	Определение регрессионной зависимости концентраций компонентов нанокolloидного раствора и условий обработки на качество модифицированной ткани.....	85
3.1.6	Проведение планирования по полному факторному эксперименту (ПФЭ) для оптимизации процесса модификации ткани золь-гель методом на основе ТЭОСа.....	86
3.2	Разработка состава модифицирующей композиции на основе водного раствора жидкого стекла с добавлением ацетата цинка и меди.....	92
3.2.1	Оценка антимикробных свойств целлюлозных текстильных материалов, обработанных в водном растворе жидкого стекла с добавлением ацетата цинка и меди.....	98
3.2.2	Исследование устойчивости антимикробных свойств модифицированных текстильных материалов к мокрым обработкам.....	102
3.2.3	Оценка эксплуатационно-гигиенических свойств модифицированных целлюлозных текстильных материалов.....	105
3.2.4	Определение регрессионной зависимости концентраций компонентов нанокolloидного раствора и условий обработки на качество модифицированной ткани.....	107
3.2.5	Проведение планирования по полному факторному эксперименту (ПФЭ) для оптимизации процесса модификации ткани золь-гель методом на основе жидкого стекла.....	108
	<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	115
	<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ</b> .....	117
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А</b> - Исходные данные и расчеты для определения оптимальных параметров антимикробной отделки для ТЭОСа.....	129
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б</b> - Исходные данные и расчеты для определения оптимальных параметров антимикробной отделки для жидкого стекла.....	135
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ В</b> - Протокол испытаний, проведенных в сертификационном испытательном центре ТОО «ЦСПУ».....	142
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Г</b> - Протокол испытаний микробиологических исследований для ТЭОСа.....	144
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Д</b> - Протокол испытаний микробиологических исследований после влажно-тепловых обработок для ТЭОСа.....	149
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Е</b> - Протокол испытаний микробиологических исследований для жидкого стекла.....	153
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Ж</b> - Протокол испытаний микробиологических исследований после влажно-тепловых обработок для жидкого стекла.....	158
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ И</b> - Документы, подтверждающие апробацию практических результатов.....	162

<b>ПРИЛОЖЕНИЕ К</b> - Документ, о регистрации заявления для выдачи патента .....	171
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Л</b> - Документ, подтверждающий проведение НИР.....	175
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ М</b> - Документ, подтверждающий участие в международной конференции .....	176

## НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 9.060–75 «Методы лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению»;

ГОСТ 9.048-89 Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов;

СТ РК ISO 20743-2012 «Текстиль. Определение антибактериальной активности изделий с антибактериальной обработкой»;

ГОСТ 3813–72 «Методы определения разрывных характеристик при растяжении»;

ГОСТ 12088–77 «Методы определения воздухопроницаемости»;

ГОСТ 19204–73 «Методы определения несминаемости»;

ГОСТ 12.4.049–78 «Ткани хлопчатобумажные и смешанные для спецодежды. Метод определения устойчивости к стирке».

Санитарные правила № 338 от 15.04.2015 г. «Санитарно-эпидемиологические требования к лабораториям, использующим потенциально опасные химические и биологические вещества»;

Санитарные правила №127 от 24.02.2015г. «Санитарно-эпидемиологические требования к объектам здравоохранения»

МУ №42 от 06.03.2013г. пункт 2 Методические указания «Санитарно-бактериологические исследования методом смывов».

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

Арт. -	артикул
АТУ -	Алматинский технологический университет
НИР -	научно-исследовательская работа
ТМ -	текстильный материал
ТЭОС –	тетраэтоксисилан
ТМОС-	тетраметоксисилан
ПОР-	пленкообразующийся раствор
СЭМ -	сканирующий электронный микроскоп
ТВВ -	текстильно-вспомогательные вещества
ИК –	инфракрасная спектроскопия
СВЧ-	сверхвысокочастотное излучение
УФ -	ультрафиолетовое облучение
ЭДС –	энерго-дисперсионная система
ППП-	пакет прикладных программ
ПФЭ-	полный факторный эксперимент
АТСС -	Американская коллекция типовых культур (США)
КОЕ –	колониообразующая единица
МПА-	мясо-пептонный бульон
ЖСА-	желточно-солевой агар
СМС-	синтетические моющие средства
TiO <sub>2</sub> ˉ	диоксид титана
SiO <sub>2</sub> ˉ	диоксид кремния
Si–	кремний
нм –	нанометр
мкм –	микрометр
а/а	антимикробный агент

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы**

В настоящее время находят широкое применение текстильные материалы с функциональными свойствами, обеспечивающими защиту человека от вредных веществ [1]. Одним из перспективных направлений является создание текстильных материалов, обладающих антимикробными свойствами. Известно, что модификация текстильных материалов чаще всего осуществляется за счет адгезии молекул полимера в виде пленки на волокнах ткани. Простота такой модификации ткани сопровождается существенным недостатком - сравнительно низкая устойчивость модифицирующих веществ на поверхности тканевых волокон к воздействию последующих чисток и стирок.

Современные передовые технологии производства текстиля включают в себя применение инновационных полимеров, область использования которых не ограничивается исключительно текстильной и швейной промышленностями, но также быстро распространилась в другие сектора, такие как медицина, строительство, сельское хозяйство. Нанотехнологические процессы, применяемые при производстве фиброгенных полимеров и химической отделке текстиля, приводят к созданию продуктов с новыми или улучшенными свойствами с высокой ценностью [2].

Особое место среди нанотехнологических процессов занимает золь-гель технология, которая позволяет создавать нанокompозитную полимерную пленку на поверхности волокон, придающую текстильным материалам новые механические, оптические, электрические, гидрофобные, антимикробные, огнезащитные и другие свойства.

В связи с этим, актуальной задачей является разработка метода модификации целлюлозных текстильных материалов антимикробными препаратами с их химическим закреплением на поверхности, который позволит значительно повысить устойчивость модифицирующих эффектов, а также изучение свойств и наиболее эффективных областей применения указанных материалов с применением золь-гель технологии.

**Степень изученности проблемы.** Значительный вклад в развитие научных основ золь-гель синтеза внесли видные ученые: Бринкер К. Д., Шерер Г.В., Torsten Textor., Boris Mahling., Гребенщиков И.В., Шабанова Н.А., Саркисов П.Д., Нигматуллин Э.Н., Акчурин Х.И., Ленченкова Л.Е. Фиговский О.Л., Кудрявцев П.Г.

**Цель диссертационной работы.** Целью настоящей работы является разработка модифицированных целлюлозных текстильных материалов с антимикробными свойствами с применением золь-гель метода.

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие задачи:

- разработка золь-гель композиции для модификации целлюлозных текстильных материалов на основе тетраэтоксисилана и силиката натрия;

- изучение антимикробной активности модифицированных целлюлозных текстильных материалов по отношению к грамотрицательным и грамположительным бактериям;
- определение оптимальных технологических параметров, составов для приготовления золь-гель композиции и условий проведения синтеза, влияние рН среды, молярного соотношения компонентов, модуля, концентрации тетраэтоксисилана и силиката натрия на процесс гелеобразования золь - гель процесса;
- изучение морфологии и элементного состава пленкообразующих растворов;
- изучение механизма взаимодействия компонентов с целлюлозным волокном с применением электронно-микроскопических методов исследования;
- изучение влияния золь-гель композиции на физико-механические и эксплуатационные свойства, а также устойчивость к различным обработкам сформированных пленок на поверхности целлюлозных материалов.

**Объект исследования.** Хлопчатобумажная ткань арт. 1030 бязевой группы и текстильно-вспомогательные вещества: тетраэтоксисилан, силикат натрия (жидкое стекло, ГОСТ 13078-81), ацетат цинка, ацетат меди.

**Методы исследования.** В диссертационной работе для решения поставленных задач использовались современные методы исследования:

- исследование морфологии и элементного анализа поверхности пленок проводилось с использованием автоэмиссионного сканирующего растрового электронного микроскопа Quanta 3D 200i Dual system, FEI сверхвысокого разрешения производства фирмы «JEOL» с системой INCA (Япония);
- электронно – микроскопический – для изучения морфологических особенностей целлюлозных текстильных материалов и элементного анализа структуры поверхности волокна после антимикробной отделки, с применением автоэмиссионного сканирующего растрового электронного микроскопа JSM-6490LA (Япония);
- физико-механические – с применением МТ-022, МТ-150, МТ-160, для определения малосминаемости, прочностных характеристик, воздухопроницаемости обработанной хлопчатобумажной ткани;
- микробиологические – для исследования антимикробной активности целлюлозных текстильных материалов;

Оптимальные параметры процесса антимикробной отделки целлюлозных текстильных материалов были достигнуты с применением пакета прикладных программ «Matlab».

**Научная новизна** результатов исследования, выполненного автором, заключается в следующем:

- разработаны новые способы получения антимикробных целлюлозных текстильных материалов на основе водно-спиртового раствора

тетроэтоксисилана и водного раствора силиката натрия, с добавлением частиц цинка или меди в SiO<sub>2</sub>-волоконную матрицу;

- изучена антимикробная активность целлюлозных текстильных материалов, обработанных золь-гель композициями. Показано, что исследованные образцы ткани имеют устойчивый антимикробный эффект, образуя стойкую, химически фиксированную ультракремнеземную пленку;

- разработаны оптимальные составы золь-гель систем и условий проведения синтеза;

- проведены электронно-микроскопические исследования модифицированных текстильных волокон, установлено присутствие веществ Si, Na, Zn, Cu, содержащихся на волокнах;

- изучено влияние золь-гель композиции на физико-механические свойства модифицированных целлюлозных текстильных материалов;

- на основании токсикологических исследований доказана безопасность тканей, обработанных предлагаемыми веществами.

**Практическая значимость.** Разработанные способы придания антимикробных свойств целлюлозным текстильным материалам золь-гель методом обеспечивают устойчивый антимикробный эффект к многократным влажно-тепловым обработкам, с оптимальными физико-механическими и гигиеническими свойствами.

**Автор защищает** теоретически и экспериментально обоснованную эффективную технологию придания целлюлозным текстильным материалам антимикробных свойств путем применения золь-гель технологии.

**Личный вклад автора** в получение изложенных в диссертации результатов является значительным на стадиях планирования, проведения и обсуждения эксперимента, при написании литературного обзора и обработке экспериментальных данных, обсуждении и обобщении результатов научных исследований.

**Апробация работы.** Основные положения диссертационной работы доложены на Международных, зарубежных и республиканских научно-практических конференциях: Республиканский круглый стол «Экологическая безопасность: от идеи к результатам», посвященный 5-летию Института магистратуры и PhD докторантуры КАЗНПУ имени Абая, 18 апреля 2014 г; Республиканская конференция молодых ученых «Наука. Образование. Молодежь», посвященная 20-летию независимости Республики Казахстан, 16-17 апреля 2015, 21-22 апреля 2016 г; Международная научно - практическая конференция «Инновации в науке», г. Новосибирск, октябрь 2015 г.; Республиканская научно-практическая конференция «Современные проблемы развития текстильной и легкой промышленности», г. Семей, 27 ноября, 2015 года; Материалы Республиканской студенческой научной конференции «Вклад молодежной науки в реализацию Стратегии «Казахстан-2050», г. Караганда, 14-15 апреля, 2016 года; Международная научно-практическая конференция «Инновационные подходы и технологии для повышения эффективности

производств в условиях глобальной конкуренции», г.Семей, 1 марта, 2016 года, VI Всероссийская научная конференция с международным участием, III Всероссийская школа молодых ученых «Физикохимия процессов переработки полимеров», г.Иваново, 3-7 октября 2016г, шестнадцатая Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии - 2016» -г. Пущино, 10-15 октября 2016 г.

**Публикации.** По результатам выполненных исследований опубликованы 22 работы, в том числе 1 статья в зарубежном издании, входящем в базу Scopus, 7 статей в научных изданиях, рекомендованных Комитетом, 13 докладов в материалах международных и республиканских конференций, в том числе 3 - в зарубежных, получено заключение о выдаче патента «Способ антимикробной отделки целлюлозного текстильного материала с применением золь-гель технологии», подана заявка на изобретение «Способ получения покрытий с антимикробными свойствами золь-гель методом».

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, трех разделов, заключения, списка использованных источников из 159 наименований и приложений. Основные результаты работы изложены на 128 страницах текста, содержат 64 рисунков, 31 таблицу.