



EduAkademia.pl

prace naukowe na zlecenie

Praca-inzynierska-112

PROJEKT

INŻYNIERSKI

Osadzanie nanostruktur tlenku cynku na materiałach włókienniczych

Marta Fiedot

Materiał antybakteryjny, tlenek cynku, tkanina

Praca opisuje innowacyjną metodę otrzymywania materiałów włókienniczych o właściwościach antybakteryjnych. Stosowanymi włóknami były włókna poliestrowe, polipropylenowe i poliamidowe, które przed procesem zostały poddane wstępnym obróbkom włókienniczym. Czynnikiem antybakteryjnym były heksagonalne nanoprety tlenku cynku, otrzymanego w wyniku reakcji HMT z wodorotlenkiem organicznym lub nieorganicznym. Gotowa tkanina została poddana serii badań, mających na celu oceny skuteczności osadzania czynnika antybakteryjnego na powierzchni materiałów oraz sprawdzenie skuteczności bakteriostatycznej otrzymanych materiałów.

1

Spis treści

Wstęp

3

1.

Część teoretyczna

3

1.1.

Produkcja materiałów polimerowych stosowanych w przemyśle

włókienniczym

3

1.2.

Modyfikacja plazmowa

5

1.3.

Substancje antybakteryjne

7

1.3.1. Klasyfikacja związków antybakteryjnych

7

1.3.2. Podstawowe substancje antybakteryjne stosowane w przemyśle

włókienniczym

9

2.

Część eksperymentalna

14

2.1.

Stosowane materiały włókiennicze i ich wstępne przygotowanie

14

2.2.

Stosowany czynnik antybakteryjny

16

2.3.

Badane szczepy bakteryjne

16

2.4.

Synteza i odczynniki

17

3.

Rezultaty

20

3.1.

Analiza rentgenowska

20

3.2.

Badania mikrostruktury tkanin

20

3.3.

Badania biologiczne

23
4.
Wnioski i dyskusja
26
Literatura
28

2

Wstęp

Materiały włókiennicze towarzyszą ludzkości od zamierzchłych czasów. Były one znane i używane już przez ludzi pierwotnych jako ochrona przed niesprzyjającymi warunkami zewnętrznymi oraz w takich dziedzinach życia jak zdobywanie pożywienia czy tworzenie schronień przed deszczem. Później wyroby włókiennicze zaczęły pełnić funkcje nie tylko użytkowe ale także ozdobne. Z tego względu zaczęto zwracać większą uwagę na ich walory estetyczne. Spowodowało to potrzebę znalezienia nowych sposobów wykańczania materiałów takich jak barwienie, obróbka mechaniczna, itp. Wraz z rozwojem techniki i medycyny zaczęto dostrzegać potrzebę modyfikacji właściwości materiałów włókienniczych w celu poszerzenia zakresu ich zastosowań.

Kształtując odpowiednio właściwości elektryczne, magnetyczne, antybakteryjne czy ogniotrwałe materiałów włókienniczych znajdują one szereg nowych zastosowań w różnych dziedzinach techniki i medycyny. Dbłość o sterylne warunki pracy w placówkach medycznych jest jednym z priorytetowych problemów tego obszaru działalności ludzi. Tkaniny włókiennicze mające kontakt z raną stanowią idealne środowisko do wzrostu bakterii i grzybów. Dzisiejszy stan wiedzy i rozwój techniki umożliwia wytwarzanie materiałów na których nie ma drobnoustrojów. Służą one np. do produkcji opatrunków, czy fartuchów, które zapewniają bardziej sterylne warunki pracy w szpitalnictwie.

Jednakże, coraz większe zainteresowanie społeczeństwa szeroko pojętym zdrowym trybem życia spowodowało potrzebę zastosowania antybakteryjnych materiałów w życiu codziennym. Zastosowanie tego typu włókien do produkcji tekstyliów codziennego użytku pozwala wytworzyć ubrania zachowujące dłużej czystość i świeżość, a co za tym idzie nieporównywalnie lepszy komfort użytkowania w porównaniu do

standardowych wyrobów. Tego rodzaju wyroby włókiennicze otworzyły całkiem nowe możliwości aplikacyjne nie tylko

w medycynie i przemyśle odzieżowym, ale również w farmacji, inżynierii, rolnictwie oraz przemyśle spożywczym.

Chcąc wytworzyć materiał włókienniczy o dobrych właściwościach bakteriobójczych należy w pierwszym etapie wybrać rodzaj włókien materiału oraz poddać je obróbce mającej na celu nadanie im stabilnej końcowej formy użytkowej. W związku z tym w podrozdziale 1.1 części teoretycznej tej pracy opisano proces produkcji materiałów polimerowych stosowanych w przemyśle włókienniczym. Dodatkową operacją może być modyfikacja plazmowa tkaniny mająca na celu poprawę jej właściwości powierzchniowych. Postawy teoretyczne tego zabiegu zostały przedstawione w podrozdziale 1.2. Kolejnym problemem jaki trzeba rozwiązać podczas opracowywania tego typu tkaniny jest dobór odpowiedniego czynnika antybakteryjnego, co zostało zawarte w rozdziale 1.3. W końcowym efekcie należy wybrać metodę łączenia tkaniny z materiałem antybakteryjnym. Jedną z możliwych metod łączenia tkaniny z materiałem antybakteryjnym opisano w rozdziale 2. Wyniki badań i ich analizę zawarto w rozdziale 3. Wnioski i przydatność wynalazku przedstawiono w rozdziale 4.

1. Część teoretyczna

1.1 Produkcja materiałów polimerowych stosowanych w przemyśle włókienniczym ze względu na potencjalne zastosowanie opracowywanych materiałów z pokryciem

antybakteryjnym do produkcji odzieży zarówno codziennego użytku jak i do celów

3

medycznych, w niniejszym rozdziale opisano głównie włókna syntetyczne, które są najczęściej wykorzystywane w przemyśle włókienniczym.

Procesy technologiczne stosowane w przemyśle tekstylnym polegają nie tylko na otrzymaniu pojedynczych włókien, ale również na ich bazie gotowego wyrobu tekstylnego. W wyniku kolejnych etapów procesu, na który składają się zarówno czynności o charakterze mechanicznym jak i chemicznym, włókna przyjmują postać końcowych produktów. Czynności mechaniczne to operacje przędzalnicze, tkackie oraz dziewiarskie. Otrzymana surowa tkanina poddawana jest procesom wykończeniowym do których można zaliczyć obróbkę wstępną i bielienie, barwienie, drukowanie, pranie czy suszenie [1].

Proces wytwarzania gotowego produktu tekstylnego z włókien składa się z kilku następujących po sobie czynności.

Pierwszym zabiegiem, jakiemu podlegają włókna jest wytwarzanie z nich przędzy. Polega to na poddaniu masy luźnych włókien operacjom mechanicznym, poprzedzającym proces przędzenia (rozluźnianie, mieszanie i zgrzeblenie włókien) a następnie przędzeniu właściwemu. Przędza stanowi materiał wyjściowy wykorzystywany do produkcji płaskich wyrobów włókienniczych – tkanin i dzianin [1].

Preparatyka przędzy do dalszej przeróbki na krosnach, mająca na celu wytworzenie z niej tkaniny, wymaga

zastosowania operacji wstępnej - klejenia osnów. Proces ten polega na naniesieniu na przędze substancji, które zwi ększają ich wytrzymałości na naprężenia rozciągające na nią podczas procesu tkania. W konsekwencji gwarantuje to odpowiednio wysoką wydajność procesu tkania. W przemyśle stosowane są głównie dwa rodzaje tych odczynników czyli klejów tkackich (klejonek):

kleje tkackie na bazie polisacharydów (skrobia i jej pochodne – np. karboksymetyloskrobia, pochodne celulozy – np. karb oksymetyloceluloza),

kleje tkackie na bazie polimerów syntetycznych (poliol(alkohol winylowy), poli(octan winylu), poliakrylany)[1].

Ponadto, przędza wymaga jeszcze wstępnego przygotowania polegającego na nanoszeniu na nią preparacji poślizgowych. Ten proces prowadzi się w celu zminimalizowania naprężeń występujących w procesie dziania, a powodowanych tarciem pomiędzy przędzą i elementami prowadzącymi maszyny oraz igłami dziewiarskimi. Dla polepszenia efektu stosuje się również z smarowanie igieł dziewiarskich olejami mineralnymi.

Operacjom technologicznym, stanowiącym obróbk ę wstępną, mogą być poddawane wszystkie surowce włókiennicze na ró żnych etapach przetworzenia np. w formie luźnych włókien, prz ędzy oraz tkanin i dzianin. Celem tych operacji jest usunięcie naturalnych zanieczyszczeń włókien oraz wszystkich substancji chemicznych, nanoszonych na wyroby we wcześniejszych etapach produkcji (w procesach przędzenia, tkania, dziania), które mogłyby zaburzyć przebieg dalszych operacji wykończalniczych takich jak: bielenie, barwienie, apreturowanie. Głównymi procesami stosowanymi w obr óbce wst ępnej są pranie i stabilizacja termiczna [1].

Pranie wstępne stosuje się w celu usunięcia z wyrobów tekstylnych i ich półproduktów pomocniczych środków chemicznych nanoszonych na nie we wcześniejszych etapach przetwarzania. Podczas tego procesu usuwane są również ró żne substancje nanoszone na włókna (np. środki antyelektrostatyczne) lub powstające w fazie wytwarzania włókien (niskocząsteczkowe oligomery, monomery) [1].

Stabilizacja termiczna (termostabilizacja) zapewnia tkaninom i dzianinom stabilność kształtu w dalszych etapach wykończenia oraz podczas użytkowania tych wyrobów włókienniczych . Polega ona na obróbce termicznej produktu włókienniczego w środowisku

4

gorącego powietrza w suszarko-stabilizerkach. W urządzeniach tych zapewnione jest prowadzenie wyrobu przez komory grzejne w stanie rozprostowanym, przy całkowitej kontroli szerokości [1].

1.2. Modyfikacja plazmowa

W celu modyfikacji właściwości powierzchniowych włókien syntetycznych można poddawać je modyfikacji plazmowej [2,3,4].

Plazma jest zjonizowanym gazem i często nazywa jest czwartym stanem skupienia. Można ją

podzielić na plazmę wysokotemperaturową, która jest całkowicie zjonizowana i niskotemperaturową, która jest częściowo zjonizowana (tab. 1).

Tab. 1. Rodzaje plazmy i ich główne cechy.

Właściwości

Rodzaje plazmy

plazmy

wysokotemperaturowa

Niskotemperaturowa

(gorąca)

(zimna)

Temperatura

10 mln-1mld K

2 – 30 tys. K

stopień jonizacji

całkowicie zjonizowana

częściowo zjonizowana

Występowanie

tworzy gwiazdy

powstaje podczas wyładowań

atmosferycznych

Do modyfikacji powierzchni polimerowych materiałów włókienniczych stosuje się plazmę niskotemperaturową (zimną). Składa się ona z elektronów, ujemnych i dodatnich jonów, atomów, rodników, fotonów oraz obojętnych molekuł. Składniki te mogą znajdować się w stanie podstawowym lub wzbudzonym, a ich energia nie przekracza kilkunastu elektronowoltów [5]. Ponieważ plazma zimna zawiera zarówno naładowane jak i obojętne cząsteczki dlatego przewodzi prąd elektryczny. Jednakże zimna plazma, ze względu na tworzenie się chwilowych niejednorodności w przestrzennym rozmieszczeniu ładunków, jest elektrycznie quasi-obojętna.

W ostatnich latach ta forma modyfikacji zaczęła się cieszyć ogromną popularnością ze względu na jej takie zalety jak:

duża uniwersalność,

duża szybkość modyfikacji, duża czystość

ekologiczny proces [5].

Dodatkowo, bardzo istotną zaletą modyfikacji plazmowej jest fakt, iż umożliwia ona otworzenie z tego

samego polimeru dowolnej ilości materiałów różniących się właściwościami powierzchniowymi. Główną wadą modyfikacji plazmowej jest trudność w kontrolowaniu procesu i wielokrotnie nieprzewidywalny efekt końcowy procesu. Wynik modyfikacji plazmowej zależy od wielu czynników takich jak:

struktura modyfikowanego materiału, geometria reaktora,

warunki wewnątrz reaktora, a głównie skład jonizowanej atmosfery gazowej.

Istnieje wiele sposobów na wytwarzanie plazmy niskotemperaturowej. Między innymi można ją wytwarzać podczas:

wyładowań elektrycznych,

stosowania elektronów lub jonów, działania światłem laserowym, działania wysoką temperaturą,

5

stosując ciche wyładowania (plazma barierowa) [6].

Najczęściej do otrzymywania plazmy niskotemperaturowej stosowane są elektryczne wyładowania jarzeniowe. Wyładowania te zachodzą w gazach, które znajdując się pod niskim ciśnieniem wykazują stosunkowo małą gęstość prądu. Proces ten zachodzi samoistnie (brak potrzeby stosowania zewnętrznego czynnika jonizującego) i jest ciągły dzięki powstawaniu wtórnych elektronów. Powstają one na skutek bombardowania powierzchni elektrod dodatnimi jonami, w wyniku zderzeń elektronów z cząsteczkami gazu lub emisji promieniowania UV [6].

Modyfikacja plazmowa materiałów włókienniczych z zastosowaniem wyładowań jarzeniowych jest jednak kłopotliwa ze względu na konieczność prowadzenia procesu pod zmniejszonym ciśnieniem, co wydłuża jej przebieg i generuje dodatkowe koszty. Z tego względu szuka się nowych technik wytwarzania plazmy niskotemperaturowej, które mogłyby zastąpić metodę wyładowań jarzeniowych.

Do modyfikacji powierzchni materiałów polimerowych takich jak włókna, w przemyśle tekstylnym stosowana jest modyfikacja w atmosferze gazów niepolimeryzujących. Celem tego procesu jest modyfikacja wierzchniej warstwy polimeru, aby poprawie uległy jego właściwości takie jak:

wytrzymałość mechaniczna, energia powierzchniowa, adhezja,
trwałość,
biokompatybilność,
przewodnictwo powierzchniowe.

Podczas tego procesu powierzchnia materiału jest oczyszczana, trawiona i sieciowana. Bardzo często ten typ modyfikacji stosowany jest przed dalszą obróbką wykończeniową taką jak barwienie, drukowanie, laminowanie czy metalizowanie. Prowadząc proces modyfikacji

w różnych gazach można uzyskać materiały o różnych właściwościach powierzchniowych, wymaganych w konkretnych zastosowaniach. Najczęściej modyfikację tą metodą prowadzi się w argonie, azocie, tlenie, fluorze, dwutlenku węgla lub parze wodnej. Przykładowo, prowadząc modyfikację w plazmie fluorowej, następuje zmniejszanie energii powierzchniowej i wzrost odporności chemicznej. Natomiast wzrost energii powierzchniowej modyfikowanych materiałów zachodzi gdy poddaje się je działaniu plazmy tlenowej.

Prowadząc modyfikację w innych gazach można np. wytworzyć na powierzchni modyfikowanego materiału różne grupy funkcyjne, dzięki którym powierzchnia stanie się hydrofobowa.

Do zalet modyfikacji plazmowej należy zaliczyć [6]:

oddziaływanie tylko z powierzchnią materiału (wnika na głębokość kilkunastu Å) nie modyfikując jego właściwości objętościowe,

fakt, iż tą metodą można modyfikować wszystkie znane polimery,

dobór stosowanego gazu decyduje o końcowych właściwościach powierzchni, podczas tego rodzaju modyfikacji materiały nie pęcznieją,

plazma nie pozostawia zanieczyszczeń na powierzchni materiału modyfikowanego, modyfikacja zachodzi równomiernie na całej powierzchni.

6

Natomiast do wad tej metody należy zaliczyć [6]:

konieczność zastosowania próżni (większe koszty procesu), parametry procesu silnie zależne od stosowanej aparatury,

trudności z przeniesieniem tego procesu na skalę produkcyjną,

trudna kontrola procesu gdyż skomplikowany jest mechanizm oddziaływania plazmy na materiał,

trudna kontrola ilościowa procesu.

1.3 Substancje antybakteryjne

Wykonując tekstylia bioaktywne w pierwszej kolejności należy dokonać wyboru czynnika antybakteryjnego, który nada tkaninie pożądaną właściwość. Przy tym należy pamiętać, że ważna jest tylko aktywność czynnika antybakteryjnego, ale również jego oddziaływanie na organizm ludzki i wpływ na środowisko. Nie właściwy wybór substancji aktywnej biologicznie może spowodować liczne choroby u użytkowników naszej odzieży lub w istotny sposób zanieczyścić środowisko, jeśli będzie wchodził w reakcję z wodą i detergentami podczas procesu prania. Kolejnym niepożądanym efektem ubocznym może być negatywny wpływ środka bakteriobójczego na mikroflorę wody, co mogłoby zachwiać równowagę biologiczną w zbiornikach wodnych, do których trafiają ścieki z gospodarstw domowych. W celu dobrego wyboru substancji aktywnej biologicznie należy zapoznać się z podstawowymi kryteriami rozróżniania tego typu substancji oraz poznać ich właściwości [7].

1.3.1 Klasyfikacja związków antybakteryjnych

W literaturze przedmiotu istnieje wiele opisów różnego rodzaju środków nadających włóknom właściwości bakteriobójcze. Czynniki te różnią się między sobą takimi głównymi czynnikami jak efektywność działania, mechanizm działania, czy odporność na pranie. Ogólnie środki nadające włóknom właściwości bakteriobójcze dzieli się na dwie grupy:

biocydy,
biostatyki [8,9,10,11].

Biocydy to substancje, które zwalczają mikroorganizmy, natomiast biostatyki zapobiegają namnażaniu się mikroorganizmów (tab. 2).

Tab. 2. Środki bakteriobójcze i ich główne cechy [7].

Cechy

Środki bakteriobójcze
charakterystyczne

Biocydy
Biostatyki
rodzaj działania

zwalczają bakterie
zapobiegają namnażaniu się

bakterii

Stężenie

charakteryzują się minimalnym
charakteryzują się minimalnym

stężeniem środka aktywnego
stężeniem środka aktywnego

(MBC- minimum biocidal
(MIC- minimum inhibitory

concentration)
concentration)

częstotliwość

częściej stosowane w przemyśle
rzadziej stosowane w przemyśle
stosowania

Sposób działania
środków nadających włóknom
właściwości bakteriobójcze jest

bezpośrednio związany z rodzajem i stężeniem środka aktywnego w wyrobie włókienniczym. Biostatyki charakteryzują się minimalnym poziomem środka inhibitującego wzrost

7

mikroorganizmów (MIC – minimum inhibitory concentration), natomiast biocydy wykazują minimalne stężenie czynnika aktywnego (MBC – minimum biocidal concentration) (tab. 2).

Inny kryterium klasyfikacji środków nadających włóknom właściwości antybakteryjnych jest rodzaj ich połączenia z materiałem (tab. 3)[10].

Tab. 3. Klasyfikacja środków bakteriobójczych i ich cechy charakterystyczne [11].

Cechy
Środki bakteriobójcze

charakterystyczne

rodzaj połączenia z
trwale związane z materiałem
wydzielane przez materiał do

materiałem

środowiska

częstotliwość

rzadziej stosowane w przemyśle

częściej stosowane w przemyśle

stosowania

rodzaj aktywności

mają właściwości barierowe

substancja aktywna wydzielana jest

(nie zwalczają bakterii w otoczeniu)

stopniowo pod wpływem wilgoci

rodzaj wiązania

związane wiązaniami chemicznymi

spadek stężenia czynnika aktywnego

za pomocą grup funkcyjnych włókna

poniżej MIC podczas użytkowania,

i materiału (kowalencyjne, jonowe)

możliwość regeneracji

Odporność

są odporne na pranie

nie są odporne na pranie, nie są

odporne na osadzanie się brudu

Zdecydowana większość substancji nadających włóknom właściwości antybakteryjnych stosowanych przez przemysł tekstylny, to substancje kontrolowanego wydzielania się, które nie są związane z materiałem trwałymi wiązaniami chemicznymi (tab. 3)[11]. Tego rodzaju substancje aktywne są stopniowo wydzielane do otoczenia w obecności wilgoci. Substancje te są truciznami dla szerokiej gamy mikroorganizmów. Materiały włókiennicze tak zmodyfikowane nie są jednak najlepsze, ponieważ z powodu stopniowego zmniejszania się stężenia modyfikatora, ich właściwości bakteriobójcze zmieniają się w czasie. Po pewnym czasie koncentracja czynnika aktywnego jest mniejsza niż MIC, mikroorganizmy uodparniają się na substancję aktywną i wyrób traci swoje unikalne właściwości. Mimo to modyfikacja tego rodzaju cieszy się ogromną popularnością w przemyśle tekstylnym ponieważ materiały mogą być poddawane regeneracji i dalej spełniać swoją rolę.

Drugi rodzaj środków antybakteryjnych to substancje trwale związane z powierzchnią włókna (tab. 3). Wykazują one właściwości barierowe tzn. chronią tkaninę przed bakteriami, natomiast ich skuteczność w zwalczaniu mikroorganizmów znajdujących się w otoczeniu nie jest zbyt duża. Czynniki antybakteryjne tego typu mogą być związane z włóknami silnymi wiązaniami chemicznymi kowalencyjnym lub jonowymi. Rodzaj powstającego wiązania zależy od rodzaju materiału włókna i rodzaju substancji aktywnej, to znaczy czy posiadają one odpowiednie grupy funkcyjne zdolne do utworzenia wiązania chemicznego oraz czy warunki stosowania czynnika aktywnego są sprzyjające do zajścia danej reakcji. Ze względu na chemiczny charakter wiązania się tkaniny z substancją modyfikującą do kontroli procesu modyfikacji i zajścia procesu niezbędna jest znajomość kinetyki, potrzebnych katalizatorów oraz warunków procesu modyfikacji. Jednak wyroby włókiennicze tak modyfikowane mają znacznie większą odporność na pranie w porównaniu z wcześniej wymienionymi środkami wykorzystującymi mechanizm kontrolowanego wydzielania. Tekstylia tego typu nie są jednak odporne na działanie czynników zewnętrznych takich jak stopniowe osadzanie się brudu, osadzanie się pozostałości po obumarłych mikroorganizmach lub interakcja czynnika bakteriobójczego z detergentem stosowanym w pralkach. Wyżej wymienione procesy

8

sprawiają, że właściwości antybakteryjne tego typu wyrobów włókienniczych zanikają wraz z okresem użytkowania tkaniny [10].

1.3.2 Podstawowe substancje antybakteryjne stosowanych w przemyśle włókienniczym Biorąc pod uwagę powyższe informacje dotyczące wymagań oraz podziału substancji

nadających tkaninom właściwości bakteriobójczych można stwierdzić, że istnieje wiele substancji bakteriobójczych, które stopniowo w sposób kontrolowany mogą wydzielać substancje biobójcze. Jednak ze względu na ochronę środowiska, która w dzisiejszych czasach jest bardzo ważnym czynnikiem wpływającym

na zaakceptowanie lub dyskwalifikację związku chemicznego, korzystniejsze są związki trwale związane z powierzchnią włókna. Jak już wspomniano nie wydzielają się one do wody podczas prania, co może zapobiec zanieczyszczeniu środowiska. Dobrymi przykładami substancji spełniających powyższe kryteria są:

chitozan,

czterorzędowe sole amoniowe, halogenowane fenole,

nanocząstki metali szlachetnych, nanocząstki tlenków metali [7].

Chitozan to deacetylowana pochodna chityny, która powstaje w wyniku deacetylacji tego związku (rys.1). Chitozan otrzymywany jest z pancerzyków morskich skorupiaków.

Rys. 1. Schemat otrzymywania chitozanu [12].

Bardzo ważną cechą chitozanu jest to, że związek ten posiada właściwości bakteriobójcze, a ponadto jest biodegradowalny, nietoksyczny i biogodny [13]. Dodawany jest on do roztworu przędzalniczego lub stosowany jako środek wykończeniowy gotowej tkaniny w celu nadania jej własności antybakteryjnych. Mechanizm działania chitozanu polega na interakcji jego dodatnio naładowanych cząsteczek z błoną komórkową drobnoustrojów, a następnie oddziaływaniem z DNA bakterii uniemożliwiając syntezę białek. Ze względu na swoją budowę chitozan charakteryzuje się bardzo dobrą aktywnością w stosunku do wielu mikroorganizmów. Jedyną wadą tego polisacharydu jest jego słaba adhezja do włókien celulozowych. Z tego powodu zachodzi powolne wymywanie tego odczynnika podczas prania tkanin, co w konsekwencji prowadzi do utraty ich właściwości antybakteryjnych. W celu minimalizacji tego niepożądanego zjawiska stosuje się różnego rodzaju środki sieciujące zwiększające trwałość układu chitozan – włókno.

9

Czwartorzędowe sole amoniowe (CSA) są związkami powierzchniowo czynnymi zaliczanymi do grupy biocydów. Związki te to pochodne amoniowe o charakterze amfifilowym o ogólnym wzorze (2):

[R1 R2 R3] N+ R4 X-
(2)

gdzie: R4 - długi hydrofobowy łańcuch alkilowy o różnej liczbie atomów węgla, R1,R2,R3 – grupy alkilowe, X- - anion chlorkowy lub bromkowy [14].

Dodatnio naładowany atom azotu czwartorzędowych soli amoniowych wraz z grupami alkilowymi stanowi hydrofilową część związku, natomiast łańcuch alkilowy stanowi część hydrofobową. Związki te wykazują dobrą aktywność bakteriobójczą i grzybobójczą, dlatego związki te stosowane są na szeroką skalę jako środki dezynfekcyjne, szampony czy odżywki

do włosów. Wykazują dobre właściwości biobójcze w stosunku zarówno do bakterii Gram-dodatnich jak i Gram-ujemnych. Dodatkowo działają one biobójczo tak że na wirusy z otoczką lipidową takie jak wirus HIV. Jeśli wirus nie zawiera tego rodzaju błony to czwartorzędowe soli amoniowych nie wykazują właściwości biobójczych w stosunku do nich.

Czwartorzędowe sole amoniowe, jak już wyżej wspomniano, to kationowe detergenty

odznaczają się dużą aktywnością powierzchniową. Łatwo dysocjują w środowisku wodnym w wyniku czego powstają jony kompleksowe i ujemnie naładowane jony chlorowca, który wspomaga właściwości bakteriobójcze. Grypa kationowa powoduje, że substancje te obniżają napięcie powierzchniowe ułatwiając adsorpcję kationu na powierzchni komórki oraz wnikanie do błon lipidowych reszt hydrofobowych o właściwościach bakteriobójczych. Uważa się, że w komórkach mikroorganizmów, które mają kontakt z kationowymi surfaktantami zachodzą następujące zjawiska:

adsorpcja i wnikanie czynnika przez ścianę komórkową,
reakcja ze składnikami błony w skutek czego następuje jej dezintegracja,

wydostawanie się na powierzchnię komórki małych ąstečkových składników wewnątrzkomórkowych,

degradacja kwasów nukleinowych i białek,

rozpad ściany komórkowej wywołany działaniem autolitycznych enzymów[14]. Przykładem związku należącego do grupy czwartorzędowych soli amoniowych może być

chlorek benzalkoniowy (rys. 2.), który tworzy na powierzchni komórki nieprzepuszczalną warstwę utrudniającą wymianę substancji między mikroorganizmem a otoczeniem, co zaburza metabolizm, w konsekwencji prowadząc do obumarcia organizmu.

H
N+
C_nH_{2n+1} Cl-

H

n=8,10,12,14,16,18

Rys. 2. Budowa strukturalna chlorku benzalkoniowego.

Niestety niektóre mikroorganizmy uodporniają się na tego typu środki, co jest ich bardzo dużą wadą. Przykładem takiego mikroorganizmu może być bakteria *Staphylococcus aureus* (gronkowiec złocisty), która zawiera plazmid zawierający geny qacA i qacB. Geny te kodują odporność na czterorzędowe związki

amoniowe oraz akryflawinę [14].

10

Halogenowane fenole to bardzo skuteczne i stosowane na szeroką skalę środki antybakteryjne i antygrzybiczne. Do grupy tych związków należą między innymi: triclosan (rys. 3), krezol (rys. 4), chloroksilenol (rys. 5) czy triclocarban (rys. 6) [15].

O H
C I

O

a) Cl Cl b)

Rys. 3. Wzór: a) strukturalny; b) struktura przestrzenna triclosanu.

OH

OH OH

CH3

CH3 CH3

Rys. 4. Wzór strukturalny o-krezolu, m-krezolu, p-krezolu oraz ich struktura przestrzenna.

HO

H3C CH3
Cl

Rys. 5. Wzór strukturalny i struktura przestrzenna chloroksilenolu.

Cl
NH NH

Cl
O

Cl

Rys. 6. Wzór strukturalny i struktura przestrzenna Triclocarbonu.

Związki te są szeroko stosowane w wielu dziedzinach takich jak: medycyna, produkcja mydeł, past do zębów, kremów antybakteryjnych i innych kosmetyków. Tego typu związki są truciznami protoplazmatycznymi, które uszkadzają tkanki. Charakteryzują się przykrym

zapachem i działaniem drażniącym. Jeśli ich stężenie jest małe to powodują zmiany w przepuszczalności błony cytoplazmatycznej, wyciek składników komórki

oraz zmiany zawartości tlenu w komórce. Przy wyższych ich stężeniach wywołują agulację i denaturację białek co jest wynikiem obecności grupy hydroksylowej w ich strukturze. Ponadto, związki te bardzo łatwo wnikają do części mikroorganizmów bogatych w lipidy

[15]. Przykładem związku halogenowanych fenoli jest triclosan, którego mechanizm działania na mikroorganizmy polega na:

niszczeniu błony komórkowej i cytoplazmy mikroorganizmów przy stosowaniu triclosanu w dużych stężeniach (rzędu kilku procent),

przy małym stężeniu (0,05%) triclosan działa bakteriostatycznie inhibując syntezę kwasów tłuszczowych, potrzebnych do tworzenia błony komórkowej w procesach reprodukcji.

11

Szerokie stosowanie halogenowanych fenoli przyczyniło się do wykształcenia się szczepów bakterii odpornych na te związki. Przykładem mikroorganizmów, które uodporniły się na halogenowane fenole są pałeczki Gram-ujemne należące do rodzajów *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Achromobactes* oraz *Xantomonas*. Mikroorganizmy te posiadają plazmidy kataboliczne zawierające specjalne geny, które mają zdolność rozkładania i wykorzystywania fenoli [15].

Nanocząstki metali zbudowane są z około 100 atomów każdego, zawieszane w roztworze koloidalnym wykazują silne działanie grzybo- i bakteriobójcze. Ponieważ w nanocząstkach metal nie występuje w postaci kationu oraz nie zawierają one chemicznie dołączonych grup anionowych, dlatego nanocząstki metali mają charakter niejonowy. Cząstki koloidalne metali zazwyczaj zbudowane są z dwóch faz: amorficznej i krystalicznej, które mogą występować jako mieszanina lub mogą występować oddzielnie. Przewodnictwo elektryczne koloidów metali jest zdecydowanie wyższe od przewodnictwa czystej fazy dyspergującej. Powodem wyższego przewodnictwa takich roztworów koloidalnych jest występowanie w nich tunelowego efektu przenoszenia ładunku elektrycznego. Bardzo duża powierzchnia czynna nanocząstek metali w roztworach koloidalnych powoduje, że zbliżając się one do siebie na odległość kilku angstromów. Dodatkowym efektem obserwowanym w układach koloidalnych nanocząstek jest to, że pozostają w nieustannym ruchu (ruchy Browna). W czasie tych ciągłych zmian położenia nanostruktury uzyskują niewielki dodatni ładunek elektryczny, przez co odpychają się wzajemnie oraz z łatwością wnikają do wnętrza bakterii i komórek, które zawsze mają ładunki ujemne. Z tego powodu metale nanokoloidalne określane są jako układy aktywne. Ze

względu na niejonowy typ ładunku tych cząstek, nie wchodzi one w reakcje chemiczne z substancjami o jonowej budowie znajdującymi się w ich otoczeniu. By nanocząstki metali tworzące roztwory koloidalne wykazywały jak najlepsze właściwości bakteriobójcze lub antygrzybicze to średnica ich powinna być jak najmniejsza. Biorąc pod uwagę fakt, że wymiary bakterii wynoszą od 350 do 1000 nm, to rozmiar nanocząstek metali powinien wynosić od kilku do kilkunastu nanometrów. Nanocząstki metali o takich rozmiarach łatwo wnikają do wnętrza mikroorganizmów zaburzając ich metabolizm. Nanocząstki metali są bardzo dobrymi utleniaczami substancji znajdujących się w ich otoczeniu. Mechanizm ich działania antybakteryjnego polega na upośledzeniu działania enzymów wykorzystywanych przez mikroby podczas przyswajania tlenu, tym samym powodując ich śmierć. Bardzo ważną zaletą koloidalnych nanocząstek metali jest fakt, iż mikroorganizmy nie mogą się na nie uodpornić [16].

Roztwory koloidalne o bardzo dobrych właściwościach bakteriobójczych i grzybobójczych zawierają nanocząstki takich metali jak miedź, srebro czy złoto [17,18,19,20,21,22]. Nanocząstki tych metali stosowane są na szeroką skalę w kosmetyce jako dodatek do kremów

maści o właściwościach bakteriobójczych. Wykorzystywane są także w medycynie do dezynfekcji urządzeń oraz podczas prania fartuchów. W farmacji natomiast są składnikami wielu leków antygrzybiczych i antybakteryjnych.

Koloidalne roztwory zawierające nanocząstki tlenków metali pod względem budowy i zachowania w roztworze, są strukturami bardzo podobnymi do koloidalnych roztworów nanocząstek metali. Wykazują one jednak zupełnie odmienny mechanizm działania bakteriobójczego. Wykazują one właściwości półprzewodnikowe, a w odpowiednich warunkach, mogą wykazywać efekt fotokatalityczny. Przykładami tego typu substancji mogą być tlenek srebra (AgO , Ag_2O) [22], tlenek cynku (ZnO) [23,24,25,26], tlenek cyny (SnO_2) [17] i dwutlenek tytanu (TiO_2) [27,28]. Szerokość energetycznej przerwy wzbronionej tlenku cynku wynosi 3,37 eV, a dla tlenku tytanu(IV) 3,2 eV, co odpowiada energii światła ultrafioletowego (UV). Światło o energii równiej lub większej niż szerokość energetycznej przerwy wzbronio-

12

nej wyżej wymienionych półprzewodników, powoduje wybijanie elektronów z pasma przewodnictwa i przenoszenie ich do pasma walencyjnego (rys. 7) [16,24,27].

UV

Tlen O₂

Chwilowy kontakt

tlenu z

półprzewodnikiem

Pasmo walencyjne

e-

h+

O₂ -

Reakcja elektronów e⁻ z O₂ i utworzenie aktywnego tlenu O₂⁻

-

Reakcja dziur h⁺ z wodą i utworzenie rodników .HO

Pasma przewodnictwa

.HO

Adsorbowanie się wilgoci

na półprzewodniku

wilgoć H₂O/OH⁻

Rys. 7. Schemat działania promieniowania UV na nanometryczne tlenki metali.

W wyniku tego zjawiska do powierzchni materiału migrują elektrony (e⁻), które tam łączą się z tlenem. W wyniku powstają cząstki aktywnego tlenu (O₂⁻) oraz dziury elektronowe (h⁺). Aktywny tlen (O₂⁻) jest silnym reduktorem. Dziury elektronowe z kolei wchodzi w reakcję

z cząsteczkami wody. W wyniku tej reakcji powstają rodniki wodorotlenowe (OH). Rodniki wodorotlenowe (OH) są mocnymi utleniaczami zdolnymi do utleniania i rozkładania różnego rodzaju nieczystości organicznych takich jak, np.: ptasie odchody, tłuszcze, oleje, spaliny oraz mikroorganizmów. W wyniku tych reakcji zabrudzenia same odpadają lub łatwo dają się usunąć np. za pomocą wody deszczowej z oczyszczanej powierzchni. Dodatkowym czynnikiem wspomagającym oczyszczanie powierzchni wymienionych półprzewodników jest wysoka hydrofilowość ich powierzchni, spowodowana ich dużym powinowactwem do wody. W wyniku opisanego mechanizmu samooczyszczenia zanieczyszczenia rozkładane są do wody i dwutlenku węgla [24,27].

Do zajęcia procesu fotokatalizy potrzebny jest pewien czas aktywacji, podczas którego kwant energii świetlnej dociera do półprzewodnika, wzbudza elektrony i wywołuje w nim separację ładunków elektrycznych. Zazwyczaj ten wstępny proces aktywacji półprzewodnika trwa około kilkadziesiąt godzin. Po pierwszym okresie aktywacji proces fotokatalizy zachodzi również w nocy, gdyż zgromadzona w ciągu dnia energia oddawana jest w nocy. Fotokataliza z udziałem ZnO lub TiO₂ zachodzi również przy braku bezpośredniego nasłonecznienia czy podczas pochmurnej pogody, gdyż promieniowanie UV przenika przez chmury.

Powłoki fotokatalityczne z tlenku cynku lub dwutlenku tytanu mają właściwości:

samoczyszczące, superhydrofilowe, bakteriobójcze, antystatyczne,
dezodoryzujące,
oczyszczające powietrze,
pochłaniają promieniowanie UV [24,27].

2. Część eksperymentalna

2.1 Stosowane materiały włókiennicze i ich wstępne przygotowanie

Podczas realizacji niniejszej pracy inżynierskiej w badaniach stosowano trzy rodzaje tkanin polimerowych:

poliestrowe - PES, poliamidowe - PA6, polipropylenowe - PP.

Pierwsze dwa rodzaje materiałów to tkaniny produkowane na dużą skalę przez Kaliskie Zakłady Jedwabnicze WISTIL S.A. w Kaliszu, odpowiednio pod symbolami produkcyjnymi Art.5235 oraz Art.5707. Tkanina PP została specjalnie wyprodukowana na potrzeby badań prowadzonych przez Politechnikę Łódzką, ze względu na całkowite zaprzestanie wytwarzania tkanin z włókien polipropylenowych.

Wybór tkanin jako materiału badawczego, a nie innych rodzajów tekstyliów, spowodowany był:

ich dużą stabilnością kształtu - odpornością na odkształcenia i regularnością struktur - konstrukcji,

możliwością uzyskania wyrobów jednosurowcowych, łatwą i ciągłą dostępnością tych materiałów. Ze względu na dużą odporność na odkształcenia, wszystkie trzy rodzaje tkanin charakteryzowały się podobną strukturą. Wszystkie były wykonane w splocie płóciennym 1/1. Zapewniało to utrzymywanie niezbędnej stabilności materiału badawczego. Podczas realizacji pracy bardzo istotne było zapewnienie ciągłego dostarczania materiałów wykonanych z jednego rodzaju włókien, a nie powszechnie występujących mieszanek oraz ich stałego pochodzenia. Tkaniny po wyprodukowaniu poddawano procesowi modyfikacji wstępnej: praniu i stabilizacji termicznej. Charakterystyką i sposób przygotowania włókien wykorzystywanych podczas realizacji pracy przedstawiono w tabeli 4.

Tab. 4. Charakterystyka tkanin modyfikowanych w podczas realizacji pracy.

Osnowa
Wątek
Masa pow. tkanin
Sposób

Rodzaj

Liczność
Charakter
Liczność
[g/m²]
przygotowania

włókien
Charakter

przędzy

tkaniny do

(polimeru)

nitek/10

nitek/10c

przędzy

aktywacji

cm

m

84 dtex f48

150 dtex f216

pranie,

PES
bezskrętowy
390

320
79
stabil.

szczepiany

bezskrętowy

termiczna 20s.

punktowo

190oC

pranie,

PA

72 dtex f17

380

160 dtex f144

310

81

stabil.

termiczna 20s.

185oC

PP

84 dtex f33

460

84 dtex f33

330

Wszystkie tkaniny wykonane zostały w splocie płóciennym 1/1. Ich grubość wynosi ok. 0,20 mm. Tkaniny te charakteryzują się bardzo zwartą strukturą i wysokim wypełnieniem, jak też małymi prześwitami międzynytkowymi - makroporowością - przy czym średnia wielkość porów wynosi od 30 do 70 μm (rys. 8).

a) b) c)

Rys.8. Widok tkanin: a) poliestrowej; b) poliamidowej; c) polipropylenowej. Zdjęcia wykonano z przy użyciu mikroskopu optycznego NIKON ECLIPSE 50 I; powiększenie 20x.

Opisane wyżej materiały włókiennicze dodatkowo modyfikowano plazmą tlenową niskotemperaturową. Modyfikację wyrobów włókienniczych przeprowadzono za pomocą urządzenia do generowania wyładowań koronowych, zaprojektowanego i wykonanego przez

Instytut Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych „Metalche m” w Toruniu. Aktywację tkanin prowadzono w różnych warunkach procesowych. Warunki były tak dobrane,

aby pozwalały na uzyskanie odpowiedniego stopnia modyfikacji aktywowanych tkanin nie powodując ich uszkodzeń. Aktywację PES prowadzono przy jednostkowej energii aktywacji, która wynosiła 75,6 J/cm²; aktywację PA prowadzono przy jednostkowej energii aktywacji 18,9 J/cm²; aktywację PP – 22,68 J/cm².

W wyniku modyfikacji niskotemperaturową plazmą tlenową stosowanych materiałów włókienniczych, stwierdzono wzrost zawartości tlenu na powierzchni tkanin. Zawartości tlenu na powierzchni tkanin określono za pomocą mikroanalizy rentgenowskiej (EDX), analizując stosunek atomów tlenu do atomów węgla (O/C). Największy stopień utlenienia powierzchni

15

stwierdzono w przypadku tkaniny polipropylenowej PP, a najmniejszy w przypadku tkaniny poliestrowej PES. Maksymalny względny wzrost O/C (liczony w stosunku do O/C próbki nie poddanej modyfikacji) wyniósł ok.

6% dla tkaniny PE S, ok. 10% dla tkaniny PA i ok. 216% dla tkaniny PP.

2.2 Stosowany czynnik antybakteryjny

Po analizie dostępnych i powszechnie używanych substancji bakteriobójczych, zdecydowano, że do modyfikacji wybranych materiałów włókienniczych zostanie zastosowany tlenek cynku. Związek ten posiada wiele zalet:

stabilny chemicznie, aktywny biologicznie, nietoksyczny,

nie stanowi zagrożenia dla środowiska, nie jest drogi.

Tlenek cynku jest trwałym związkiem cynku, który powstaje po wygrzaniu wodorotlenku cynku. Wodorotlenek $Zn(OH)_2$ powstaje w reakcji strącania jonów Zn^{2+} zasadą organiczną, taką jak wodorotlenek tetrametyloamoniowy (TMAH) lub nieorganiczną, typu wodorotlenek sodu. Reakcja ta zachodzi bardzo łatwo już w temperaturze pokojowej. Natomiast rozkład wodorotlenku cynku do tlenku wymaga zastosowania podwyższonej temperatury procesu (prażenie w $400^\circ C$) [29]

Mechanizm działania antybakteryjnego przedstawiono w rozdziale 1.2. dotyczącym różnych substancji o właściwościach biobójczych.

2.3 Badane szczepy bakteryjne

W ramach niniejszej pracy ocenę właściwości biobójczych opracowanych materiałów prowadzono z wykorzystaniem dwóch gatunków bakterii: pałeczki okrężnicy (*Escherichia coli*) oraz gronkowca złocistego (*Staphylococcus aureus*).

Escherichia coli (pałeczka okrężnicy) to gram-ujemna bakteria wchodząca w skład flory bakteryjnej jelita grubego człowieka oraz zwierząt stałocieplnych (rys. 9 a). Bakteria ta bierze udział w rozkładzie pokarmu, a także przyczynia się do produkcji witamin z grupy B

iK [30]. Przejściowo może ona występować na skórze i błonach śluzowych człowieka. Wówczas bakteria ta jest oportunistycznym chorobotwórczym patogenem dla człowieka, wywołując głównie schorzenia układu pokarmowego i moczowego. U noworodków pałeczka okrężnicy może także powodować zapalenie opon mózgowych, zapalenie płuc i ucha środkowego.

Staphylococcus aureus (gronkowiec złocisty) to bardzo powszechnie występująca bakteria gram-dodatnia (rys. 9. b). Stanowi ona część naturalnej flory bakteryjnej skóry i przedstonka nosa człowieka. Nosicielstwo występuje szczególnie często wśród personelu szpitalnego (około 90%), co jest istotne dla szerzenia się zakażeń wewnątrzszpitalnych. Zakażenie to jest przyczyną wielu miejscowych infekcji mogących dotyczyć praktycznie wszystkich tkanek i narządów człowieka. Najczęstszymi chorobami wywoływanymi przez ten mikroorganizm są ropne stany zapalne skóry i tkanek miękkich, takie jak czyraki, liszaje, jęczmień, ropnie, zapalenie szpiku kostnego i zapalenie płuc. Gronkowiec złocisty może namnażać się w produktach spożywczych tworząc przy tym bardzo groźne toksyny. Po zjedzeniu przez

człowieka pokarmu zakażonego gronkowcem złocistym następuje silne zatrucie pokarmowe powodujące ostrą biegunkę i wymioty, które mogą prowadzić do śmierci zakażonej osoby [30].

a) b)

Rys. 9. Wygląd bakterii: a) *Escherichia coli*; b) *Staphylococcus aureus*.

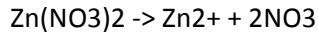
2.4 Synteza i odczynniki

Podczas syntezy pokrycia antybakteryjnego na tkaninach stosowano dwa odczynniki: sześciowodny azotan cynku ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) i heksametylenotetraaminę (HMT) klasy czystości cz.d.a. Stosowano je bez wcześniejszego oczyszczania. Wzrost nanoprętów tlenku cynku na materiałach włókienniczych prowadzono w różnym wodnym roztworze azotanu(V) cynku $Zn(NO_3)_2$ oraz heksametylenotetraaminy (HMT). W pierwszym etapie procesu przygotowywano wyjściowe roztwory azotanu(V) cynku i heksametylenotetraaminy, których stężenie wynosiło 1 mol/dm³. Po zmieszaniu obu roztworów i rozcieńczeniu otrzymywano roztwór właściwy, w którym stężenie podstawowych reagentów wynosiło 100 mM. Otrzymany roztwór właściwy mieszano i dokładnie przesączało.

Proces wzrostu struktur metodą CBD prowadzono w temperaturze 90°C, pod ciśnieniem atmosferycznym z roztworu wodnego, który przygotowywano w kilku etapach. W pierwszym etapie przygotowywano właściwy roztwór wodny azotanu cynku $Zn(NO_3)_2$ i heksametylenotetraaminy (HMT). Następnie odpowiednio przygotowane tkaniny mocowano na szklanych stelażach i umieszczano je w naczyniu szklanym zawierającym roztwór właściwy. Roztwór wraz z umieszczonymi w nich tkaninami grzano do temperatury 90°C. Czas trwania procesu wynosił 9 h (rys.10).

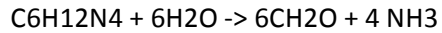
Rys. 10. Schemat przebiegu procesu.

materiałów włókienniczych rośnie warstwa jednowymiarowych struktur (nanoprętów) tlenku cynku [1÷3]. W pierwszym etapie procesu, jakim jest mieszanie, dochodzi do łączenia się znajdujących się w roztworach jonów Zn^{2+} , NH_4^+ i OH^- w kompleksy według następujących reakcji (1÷5). Kolejnym etapem jest grzanie układu. Podczas tego zabiegu powstałe wcześniej kompleksy ulegają rozkładowi, tworząc wodorotlenki, które osadzają się na tkaninie (6÷7). W wyniku dalszego ogrzewania mieszaniny wodorotlenek rozkłada się do tlenku cynku tworząc zarodki krystalizacji (8). Ostatnim etapem jest wzrost nanoprętów tlenku cynku w miejscach zainicjowanych we wcześniejszym etapie (rys. 11).

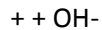


-

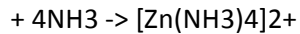
(1)



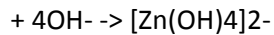
(2)



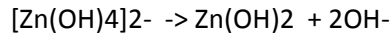
(3)



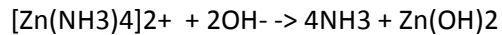
(4)



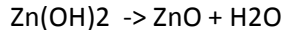
(5)



(6)



(7)



(8)

Rys.11. Schemat wzrostu nanoprętów na powierzchni materiałów włókienniczych.

18

Mikrostrukturę otrzymanych warstw badano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego JSM 5800 LV firmy Jeol, który jest wyposażony w układ do mikroanalizy rentgenowskiej ISIS 300 firmy Oxford z detektorem półprzewodnikowym analizującym energię charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. Przystawka do mikroanalizy rentgenowskiej (MAR) umożliwia jakościową mikroanalizę rentgenowską pierwiastków od litu (Li) do uranu (U).

Strukturę krystalograficzną struktur tlenku cynku określano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego Philips Materials Research Diffractometr (MRD) stosując $\text{CuK}\alpha$ radiation. Stosowano typowy dla materiałów proszkowych rodzaj skanu tzn. $\Theta/2\Theta$.

Materiały włókiennicze pokryte tlenkiem cynku podda no badaniom biologicznym w celu określenia ich aktywności biologicznej. Podczas pierwszych badań oceniono w sposób jakościowy ich właściwości antibakteryjne w stosunku do szczepu *Staphylococcus aureus* ATCC 6538. Podczas tych badań analizowano również z wpływ promieniowania lampy „cool white”, w stosunku do próbek referencyjnych oraz tkanin nie poddanych działaniu tego promieniowania, na przeżywalności mikroorganizmów. W badaniu wykorzystano specyficzne właściwości odczynnika TTC (chlorek 2,3,5-trójfenylotetrazoliowy), który w wyniku przemian metabolicznych w komórkach żywych bakterii zabarwia się na czerwono. Kawałki tkanin nie modyfikowanych i modyfikowanych tlenkiem cynku umieszczane w szalkach Petriego i nanoszono na nie zawieszinę bakterii testowych *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 zawieszonych w 0,85% roztworze chlorku sodu. Zaszczepione próbki poddawano ekspozycji promieniowaniem widzialnym (lampa „cool white”) w temperaturze 30°C w czasie 6 h. Jednocześnie pro-

wadzono inkubację próbek nie poddanych działaniu promieniowania UV w tych samych warunkach temperaturowo-czasowych. Po 6 godzinach wszystkie próbki tkanin przenoszono na powierzchnię zestalonego podłoża TSA (podstawowe podłoże stałe, na którym rośnie sze-roka gama bakterii o stosunkowo niskich wymaganiach pokarmowych) z dodatkiem odczynnika TTC oraz zalewano tak samo wzbogaconym podłożem.

W celu potwierdzenia wiarygodności wyników wcześniejszych badań przeprowadzono kolejne badania aktywności biologicznej. Tym razem użyto dwa rodzaje bakterii *Escherichia coli* oraz tak jak poprzednio, *Staphylococcus aureus*. Badania wykonano na Wydziale Chemii Politechniki Wrocławskiej. Właściwości bakteriobójcze materiałów badano dwiema metodami:

Metoda I: Próbkę materiałów pocięto na kwadraty o boku 1 cm (pole 1cm²) i umieszczono w płynnej pożywce pełnej Muller-Hintona (3 ml) zawierającej 3·10⁶ komórek bakterii/ml. Tak przygotowane próbki inkubowano w temperaturze 37°C w czasie 24 godziny. Po tym czasie odczytywano wartość gęstości optycznej powstałych hodowli (OD₅₅₀), a otrzymane wartości porównano z danymi otrzymanymi dla hodowli prowadzonych w tych samych warunkach, ale bez dodatku badanego materiału. Uzyskane wyniki są średnią arytmetyczną z trzech serii pomiarowych.

Metoda II: Próbkę materiałów przygotowane jak poddano powyżej, umieszczano na powierzchni podłoża stałego wg Muller-Hintona, na którym wcześniej posiano po 1 ml całocnych hodowli badanych bakterii zawierających 3·10⁶ komórek/ml. Próbkę hodowano przez 24 godziny w temperaturze 37°C. Obserwowano strefy zahamowania wzrostu bakterii wokół badanej próbki. Obecność strefy zahamowania wzrostu bakterii świadczyła o hamowaniu rozwoju mikroorganizmów.

19

3. Rezultaty

3.1 Analiza rentgenowska

Analiza rentgenowska powstałych na tkaninach nanopróbków tlenku cynku wyraźnie wykazała, że otrzymane struktury są zbudowane z tlenku cynku o strukturze typu wurcytu (rys.12).

Rys. 12. Dyfraktogram rentgenowski struktur ZnO osadzonych na powierzchni tkanin w roztworze o stężeniu substratów 100 mM, w temperaturze 90 C, w czasie 9 godz.

Na podstawie wyników analizy rentgenowskiej i obserwacji wykonanych za pomocą skaningowego

mikroskopu elektronowego można stwierdzić, że najszybszy wzrost prętów ZnO zachodził w kierunku krystalograficznym 0001 (rys. 13).

Rys. 13. Schemat komórki elementarnej tlenku cynku i kierunków krystalograficznych na podstawie komórki sieci heksagonalnej typu wurcytu.

3.2 Badanie mikrostruktury tkanin

W celu oceny mikrostruktury struktur ZnO osadzonych na powierzchni tkanin wykonano szereg badań powierzchni tkanin wyjściowych:

po modyfikacjach wstępnych, po modyfikacji plazmowej, po osadzeniu warstwy ZnO.

20

Na podstawie otrzymanych wyników badań wyjściowych tkanin wykonanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego stwierdzono, że zarówno powierzchnia polipropylenu jak i poliamidu jest chropowata ale pozbawiona jakichkolwiek dodatkowych cząstek (rys. 14 b, c). Jedynie powierzchnia włókien poliestrowych jest gładka lecz znajdują się na niej liczne mikrocząstki mogące być pozostałościami po procesie produkcyjnym (rys. 14 a).

a) b) c)

Rys.14. Powierzchnia tkanin wyjściowych zbudowanych z włókien: a) poliestrowych (PE S); b) polipropylenowych (PP); c) poliamidowych (PA).

W celu usunięcia niepożądanych pozostałości po procesie produkcyjnym występujących na powierzchni włókien poliestrowych oraz nadania stałości kształtu włóknom poliamidowym poddano je stabilizowaniu termicznemu. W przypadku polipropylenu wykonana została obróbka polegająca na praniu wstępnym. Jak wynika z obserwacji SEM, z powierzchni tkaniny poliestrowej w nieznacznym stopniu udało się usunąć niepożądane cząstki (rys. 15 a). W przypadku tkanin wykonanych z polipropylenu i poliamidu, że stabilizacja, wykonana w celu nadania tkaninom stabilności kształtu i wyrównania powierzchni, została wykonana poprawnie co widać na otrzymanych zdjęciach (rys. 15 b, c).

a) b) c)

Rys.15. Powierzchnia tkanin poddanych modyfikacjom wstępnym: a) poliester stabilizowany (PES); b) polipropylen prany (PP); c) poliamid stabilizowany (PA).

Powierzchnia tkanin poddanych aktywowaniu plazmowemu była na zdjęciach wykonanych za pomocą mikroskopu elektronowego bardzo podobna do powierzchni materiałów poddanych modyfikacjom wstępnym.

Badania mikrostruktury za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego wykazały, iż tlenek cynku bardzo dobrze osadza się na badanych materiałach włókienniczych. Nanopręty tlenku cynku osadziły się zarówno na materiałach modyfikowanych plazmowo jak i nie poddanych tej modyfikacji powierzchni. Na powierzchni tkaniny poliestrowej tlenek cynku osadził się w postaci prętów tworzących strukturę typu „nanokwiatków”. Dużo więcej

21

struktur tlenku cynku powstało na powierzchni tkaniny poliestrowej stabilizowanej (rys. 16. a) niż na powierzchni stabilizowanej, a następnie modyfikowanej plazmowo (rys. 16. b).

a) b)

Rys. 16. Mikrostruktura tlenku cynku osadzonego na powierzchni tkaniny poliestrowej (PES):

(a) stabilizowanej; (b) stabilizowanej i aktywowanej plazmowo.

Natomiast w przypadku tkaniny polipropylenowej zaobserwowano zupełnie odmienną sytuację. Na powierzchni pranej tkaniny polipropylenowej, podobnie jak na powierzchni tkaniny poliestrowej, powstały nanopęty tlenku cynku lecz nie tworzyły one wyraźnych struktur typu „nanokwiat” (rys. 17 a). Jednak że powierzchnia polipropylenowej tkaniny modyfikowanej plazmowo została pokryta zwartą warstwą równomiernie rozłożonych nanopętów tlenku cynku (rys. 17 b).

a) b)

Rys. 17. Mikrostruktura tlenku cynku osadzonego na powierzchni tkaniny polipropylenowej (PP): (a) pranej; (b) pranej i aktywowanej plazmowo.

Podobnie, po procesie osadzania tlenku cynku, wyglądała powierzchnia tkaniny poliamidowej. Na tkaninie nie modyfikowanej plazmowo wyrosły nanopęty luźno rozmieszczone na powierzchni jak i skupione w struktury typu „nanokwiatków” (rys. 18 a).

Natomiast na powierzchni tkaniny aktywowanej nanopęty są gęsto osadzone, lecz nie tak gęsto jak w przypadku tkaniny polipropylenowej (rys. 18 b).

a) b)

Rys.18. Mikrostruktura tlenku cynku osadzonego na powierzchni tkaniny poliamidowej (PA):

(a) stabilizowanej; (b) stabilizowanej i aktywowanej plazmowo.

3.3 Badania biologiczne

W celu oceny aktywności biologicznej tkanin polimerowych pokrytych tlenkiem cynku wykonano badania biologiczne z wykorzystaniem jednego, a następnie dwóch szczepów bakterii. Wykonano również badania tkanin nie pokrytych tlenkiem cynku (próbki i referencyjne).

Badania wykazały, że na tkaninach referencyjnych, niezależnie od oświetlenia, szczep bakterii *Staphylococcus aureus* rozwijał się. Natomiast na tkaninach poliestrowych zarówno stabilizowanych jak i dodatkowo modyfikowanych plazmowo oraz poliamidowych również stabilizowanych jak modyfikowanych plazmowo i pokrytych tlenkiem cynku stwierdzono bardzo wyraźne ograniczenie rozwoju bakterii 6 h inkubacji. Zahamowanie rozwoju bakterii było wyraźne zarówno dla tkanin oświetlanych lampą „cool white” jak i zostawionych w ciemności. Oznacza to, że wzbudzanie tkanin promieniami lampy „cool white” nie ma wpływu na ich skuteczność przeciwbakteryjną, gdy pokryte są one tlenkiem cynku (rys. 19,20).

Rys. 19. Wyniki oceny aktywności biologicznej tkanin poliamidowych w stosunku do bakterii *Staphylococcus aureus*.

23

Rys. 20. Wyniki oceny aktywności biologicznej tkanin poliestrowych w stosunku do bakterii *Staphylococcus aureus*.

W przypadku oceny aktywności biologicznej tkanin PP propylenowych wystąpiły problemy z powtarzalnością wyników. Prawdopodobnie spowodowane to było hydrofobowością badanej powierzchni bardzo szczelnie nanopretami tlenku cynku. Podczas badań zawiesina bakterii nie wsiąkała w tkaninę uniemożliwiając jej

równomierne rozproszczenie po badanej powierzchni. Na podstawie wyników otrzymanych w pierwszym teście (rys. 21) stwierdzono intensywne wybarwienie próbek oświetlanych lampą „cool white”, średnie wybarwienie próbek inkubowanych w ciemności oraz niemal całkowity brak wybarwienia na próbkach referencyjnych.

Rys. 21. Wyniki testu pierwszego oceny aktywności biologicznej tkanin polipropylenowych w stosunku do bakterii *Staphylococcus aureus*.

24

Ponieważ wyniki testu pierwszego były mało logiczne wykonano drugi test. Rezultat drugiego testu zupełnie odbiegał od wyników uzyskanych w pierwszym teście (rys. 22).

Rys. 22. Wyniki testu drugiego oceny aktywności biologicznej tkanin polipropylenowych w stosunku do bakterii *Staphylococcus aureus*.

Analizując wyniki badań aktywności biologicznej tkanin polipropylenowych pokrytych tlenkiem cynku, uzyskane w drugim teście (rys. 26) stwierdzono intensywne wybarwienie wszystkich próbek oświetlanych lampą „cool white” i przechowywanych w ciemności próbek pokrytych tlenkiem cynku średnie oraz brak wybarwienia na próbce referencyjnej nie poddanej działaniu lampy.

Na podstawie wyników uzyskanych w tych dwóch testach niemożliwe jest wyciągnięcie logicznych wniosków odnośnie aktywności biologicznej tkanin polipropylenowych. Z tego powodu powtórzono badania biologiczne na Wydziale Chemii Politechniki Wrocławskiej. Ocenę aktywności biologicznej dokonano dla dwóch rodzajów bakterii: gronkowca złocistego (*Staphylococcus aureus*) i pałeczki okrężnicy (*Escherichia coli*).

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań biologicznych stwierdzono, że wszystkie tkaniny pokryte nanostrukturami tlenku cynku charakteryzują się bardzo dobrą aktywnością biologiczną w odniesieniu do szczepu *Escherichia coli*. Nieco mniejszą skuteczność wykazują w stosunku do bakterii *Staphylococcus aureus* (tab. 5).

Nazwa próbki
% zabitych bakterii *

Escherichia coli
Staphylococcus ureus

HMT+Zn(NO₃)₂ 0.1 M 900 9h

PP aktyw.
100
27

PP prany
100
63

PES aktyw
100
74

PES stabil.
100
67

PA aktyw.
100
67

PA stabil.
100

*% w odniesieniu do próby kontrolnej ; tzn. w kontrolnej 0% śmiertelności

4. Wnioski i dyskusja

Celem pracy było otrzymanie tkanin o właściwościach antibakteryjnych w wyniku osadzenie tlenku cynku na polimerowych materiałach włókienniczych. Osadzanie wykonywano metodą CBD (chemical bath deposition) na tkanina poliestrowych, polipropylenowych i poliamidowych nie modyfikowanych i modyfikowanych plazmowo.

Badania metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego wykazały, że na powierzchni włókien osadził się tlenku cynku o heksagonalnej strukturze typu wurcytu. W ramach wykonanych badań stwierdzono, że w roztworze właściwym zawierającym tylko azotan(V) cynku oraz heksametylenotetraaminę szybkość wzrostu prętów jest zdecydowanie największa w kierunku [0001].

Wyniki badań mikrostruktury wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronicznego wykazały, że ZnO bardzo dobrze osadza się na wszystkich tkaninach, niezależnie od ich przygotowania, w postaci heksagonalnych prętów. Na powierzchni tkanin nie poddawanych modyfikacji plazmowej powstają luźno rozłożone nanopręty, które wykazują tendencję do aglomerowania w struktury typu „nanokwiatków”. Natomiast na powierzchni tkanin polipropylenowych i poliamidowych modyfikowanych tlenową plazmą niskotemperaturową powstają nanopręty ZnO o zdecydowanie gęstszym upakowaniu, równomiernie rozłożone na ich powierzchni. Na powierzchni poliestru modyfikowanego plazmowo, podobnie jak w przypadku tkanin nie modyfikowanych plazmowo, brak jest ciągłego rozłożenia prętów na powierzchni tkaniny i widoczne są aglomeraty.

Badania biologiczne wyraźnie wykazały, że aktywność biologiczną otrzymanych materiałów włókienniczych pokrytych nanoprętami tlenku cynku jest bardzo duża. Analiza próbek oświetlanych i nie oświetlanych lampą UV udowodniła, że zmodyfikowane tlenkiem cynku tkaniny nie wymagają żadnej aktywacji lecz charakteryzują się same w sobie dobrymi właściwościami bakteriobójczymi w stosunku do bakterii *Escherichia coli* oraz *Staphylococcus*

ureus. Nie stwierdzono różnic w aktywności biologicznej tkanin modyfikowanych i nie modyfikowanych plazmowo.

Otrzymane rezultaty są bardzo obiecujące i dają możliwość zastosowania modyfikowanych w ten sposób materiałów włókienniczych w przemyśle. Zaletami przedstawionego sposobu otrzymywania materiałów włókienniczych o dobrych właściwościach bakteriobójczych jest:

prostota procesu osadzania tlenku cynku, niska cena odczynników,

dobre właściwości bakteriobójcze otrzymanych tkanin,

bardzo duża adhezja warstwy aktywnej do powierzchni używanych włókien poli-merowych.

Ponieważ podobnymi właściwościami charakteryzowały się zarówno tkaniny modyfikowane plazmowo jak i nie modyfikowane, to należy uznać, że tego typu modyfikacja nie jest konieczna i można ją zaniechać, a co za tym idzie obniżyć koszty produkcji takich tkanin.

Mając na uwadze powyższe cechy tego typu tkanin pokrytych nanostrukturami tlenku cynku można przypuszczać, że materiały te mogą być z powodzeniem zastosowane do produkcji fartuchów i innego rodzaju materiałów stosowanych w medycynie jak i do wytwarzania tekstyliów codziennego użytku zachowujących dłużej świeżość.

Uzyskane w ramach pracy bardzo obiecujące wyniki stały się podstawą przygotowania zgłoszenia patentowego nr P395710 z 20.07.2011/11, pt. "Sposób nanoszenia pokrycia anty-bakteryjnego na wyrób włókienniczy" chroniącego sposób nanoszenia tlenku cynku na powierzchnię tkanin.

Literatura

- [1] J. Sójka-Ledakowicz, B. Gajdzicki, W. Machnowski, R. Żyła, J. Lewartowska, K. Grzywacz, E. Strzelecka-Jastrząb, Charakterystyka technologiczna przemysłu włókien niczego w Unii Europejskiej, Ministerstwo Środowiska Warszawa, wrzesień 2003 r
- [2] T. Yuranova, A.G. Rincon, A. Bozzi, S. Parra, C. Pulgarin, P. Albers, J. Kiwi, Antibacterial textiles prepared by RF-plasma and vacuum-UV mediated deposition of silver, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 161 (2003) pp. 27-34
- [3] M. Ghoranneviss, S. Shahidi, A. Anvari, Z. Motaghi, J. Wiener, I. Slamborova, Influence of plasma sputtering treatment on natural dyeing and antibacterial activity of wool fabrics, *Progress in Organic Coating*, 70 (2011) pp. 388-393
- [4] S. Brzeziński, S. Połowiński, D. Kowalczyk, I. Karbownik, G. Malinowska, Effect of the Corona Discharge Treatment of Polyester Fabrics on their Adhesive Properties, *Fiber and Textiles In Eastern Europe*, 17 (2009) pp. 98-102
- [5] J. Tyczkowski, Cienkie warstwy polimerów plazmowych, WNT, Warszawa 1990
- [6] M. Bryjak, T. Janecki, I. Gancarz, K. Smolińska, Plazmowa modyfikacja membran polimerowych, *Membrany Teoria i Praktyka*, Zeszyt III (2009)
- [7] <http://sila-wiedzy.pl/sia-wiedzy/nauki-techniczne/493-nowoczesne-techniki-modyfikacji-wyrobow-wokiennicznych-dr-in-dawid-stawski>
- [8] Gao Y., Cranston R., Recent Advances in Antimicrobial Treatments of Textile, *Text. Res. J.*, 2008, 78, 60-72
- [9] Sathianarayanan M. i wsp., Antibacterial finish for cotton fabric from herbal products, *Indian J. Fibre Text. Res.*, 2010, 35, 50-58
- [10] Simoncic B., Tomsic B., Structures of Novel Antimicrobial Agents for Textiles ? A Review, *Text. Res. J.*, 2010, 80, 1721-1737
- [11] Mahltig B., Haufe H., Böttcher H., Functionalization of Textiles by Inorganic Sol-Gel Coatings, *J. Mater. Chem.*, 2005, 15,
- [12] http://www.muivi.com/muivi/index.php?option=com_content&task=view&id=4092&Itemid=431
- [13] W. Ye, M.F. Leung, J. Xin, T. L. Kwong, D. K. L. Lee, P. Li, Novel core-shell particles with poly(n-butyl acrylate) cores and chitosan shells as an antibacterial coating for textiles,
- [14] E. Obłak, A. Gamian, Biologiczna aktywność czterorzędowych soli amoniowych(CSA), *Postepy Hig Med. Dosw (online)*, 64 (2010) 201-2011
- [15] M. Izydorczak, J. Stefańska, Środek przeciwdrobnoustrojowy triclosan- działanie, zastosowanie i zagrożenia, *Biul. Wydz. Farm. AMW*, 2 (2007) 13-17

[16]<http://zdrowie-online.info/nanokoloidy-zastosowania.html>.

[17]X. Bingshe, N. Mei, W. Liqiao, H. Wensheng, L. Xuguang, The structural analysis of biomacromolecule wool fiber with Ag-loading SnO₂ nano-antibacterial agent by UV radiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 188 (2007) 98-105

[18]M. Khalil-Abad, M. E. Yazdanshenas, Superhydrophobic antibacterial cotton textiles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 351 (2010) 293-298

28

[19]R. Dastjerdi, M. Montazer, A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 79 (2010) 5-18

[20]B. Filipowska, E. Rybicki, A. Walawska, E. Matujas-Zgondek, New method for antibacterial and antifungal modification of silver finished textiles, *Fiber and Textiles in Eastern Europe*, 19 (2011) 124-128

[21]M. Messaoud, E. Chadeau, C. Brunon, T. Ballet, L. Rappenne, F. Roussel, D. Leonard, N. Oulahal, M. Langlet, Photocatalytic generation of silver nanoparticles and application to the antibacterial functionalization of textile fabrics, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 215 (2010) 147-156

[22]T. Yuranova, A. G. Rincon, A. Bozzi, S. Parra, C. Pulgarin, P. Albers, J. Kiwi, Antibacterial textiles prepared by RF-plasma and vacuum-UV mediated deposition of silver, *Journal of Photobiology A: Chemistry*, 161 (2003) 27-34

[23]A. E. Shafei, S. Shaarawy, A. Hebeish, Application of reactive cyclodextrin poly butyl acrylate preformed polymers containing nano-ZnO to cotton fabrics and their impact on fabric performance, *Carbohydrate Polymers*, 79 (2010) 852-857

[24]H. Zhang, B. Chen, H. Jiang, C. Wang, H. Wang, X. Wang, A strategy for ZnO nanorod mediated multi-mode cancer treatment, *Biomaterials*, 32 (2011) 1906-1914

[25]Li Q.C., Kumar V., Li Y., Zhang H.T., Mark T.J., Chang R.P.H., Fabrication of ZnO Nanorods and Nanotubes in Aqueous Solutions, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 1001-1006

[26]Z. Mao, Q. Shi, L. Zang, H. Cao, The formation and UV-blocking property of needle-shaped ZnO nanorod on cotton fabric, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2681-2686

[27]J. Kiwi, C. Pulgarin, Innovative self-cleaning and bactericide textiles, *Catalysis Today*, 151 (2010) 2-7

[28]J. Lewartowska, B. Gajdzicki, E. Machnikowska-Kiereś, Wpływ nanocząstek ditlenku tytanu otrzymanego metodą zol-żel na właściwości barierowe wyrobów włókienniczych, *Prace Instytutu Elektrotechniki*, 228 (2006)

[29]J. Supniewski, *Preparatyka nieorganiczna*, PWN, Warszawa 1958

[30]E. M. Szewczyk, *Diagnostyka bakteriologiczna*, Wydawnictwo naukowe PWN Warszawa 2005

