

Бактерицидные свойства модульных защитных материалов

В.В. Завьялов¹, Н.В. Завьялова¹, В.И. Холстов¹, В.А. Ковтун¹, В.К. Гореленков²,
Г.А. Фролов³, И.В. Лягин⁴, Н.А. Степанов⁴, Е.Н. Ефременко⁴, А.Г. Фролов⁵

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение «27 Научный центр» Министерства обороны Российской Федерации, 111004, Российская Федерация, г. Москва, Проезд Энтузиастов, д. 19

² ООО «Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий», Российская Федерация, 111024, г. Москва, Перовский проезд, д. 2, стр. 1

³ НИПУ стали и сплавов, Российская Федерация, 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119234, Российская Федерация, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

⁵ Академия Федеральной Службы Охраны Российской Федерации, 302015, г. Орел, Приборостроительная улица, д. 35

Поступила 10.05.2022 г. Принята к публикации 27.06.2022 г.

Ранее нами был разработан принцип построения модульных материалов с заданными свойствами, согласно которому металлоорганические композиты с введенными в них наноразмерными металлическими комплексами наносят на тканевую унифицированную платформу. Цель работы – изучение свойств тканевой унифицированной платформы и установление возможности придания волокнистым материалам (тканям) защитных бактерицидных свойств. Такая платформа имеет высокую стабильность и хорошую бактерицидность. В настоящей работе показано, что наиболее значимыми для биоцидности ткани были показатели, отражающие размер частиц дисперсной фазы, распределение частиц по размерам, химический состав дисперсионной фазы, качественное и количественное соотношение примесей в дисперсионной среде, концентрация частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде, ζ-потенциал частиц дисперсной фазы; смачиваемость волокон материала основным компонентом дисперсионной среды (растворителем), испаряемость основного компонента дисперсионной среды (растворителя). Бактерицидные свойства зависели от выбранного способа функционализации волокнистого материала. Благодаря принципу модульного построения материалов с заданными свойствами оказалось возможным использовать металлоорганические композиты с введенными в них комплексами из наночастиц металлов. Исследования биоцидной активности волокнистых материалов, функционализированных металлическими наночастицами, по отношению к разным видам бактерий показало, что возможно достижение характеристик, сопоставимых или даже превышающих известные характеристики антимикробных препаратов (хлоридов бензетония и бензалкония), применяющихся в настоящее время в медицинской практике. В качестве тканевой унифицированной платформы, на которую наносят специальные модули, предложено использовать параарамидную защитную ткань (волокно «Русар»), а также другие виды тканей – смесовые арамидновискозные, арамидно-хлопчатобумажные, арамиднополиакрилатные, метаарамид (волокно «Номекс»). Определены подходы к приданию материалам (тканям) бактерицидных защитных свойств.

Ключевые слова: бактерицидные свойства материалов; волокнистые материалы; защитные композиционные материалы и ткани; наноразмерные металлические частицы; специфические свойства модульных материалов.

Библиографическое описание: Завьялов В.В., Завьялова Н.В., Холстов В.И., Ковтун В.А., Гореленков В.К., Фролов Г.А., Лягин И.В., Степанов Н.А., Ефременко Е.Н., Фролов А.Г. Бактерицидные свойства модульных защитных материалов // Вестник РХБ защиты. 2022. Т. 6. № 2. С. 123–136. <https://doi.org/10.35825/2587-5728-2022-6-2-123-136>

Модульные материалы с заданными свойствами могут быть получены путем нанесения наноразмерных металлических комплексов непосредственно на тканевую унифицированную платформу. Полученные при этом композиты становятся новой платформой, которая имеет высокую стабильность и эффективную бактерицидность [1].

Для получения модульных материалов с бактерицидными свойствами сегодня разрабатываются нанодисперсные системы на основе различных металлов, которые используются для функционализации волокнистых материалов, приобретающих биоцидную активность и способность максимально ее сохранять.

Наиболее значимыми для придания биоцидности материалам являются следующие характеристики (показатели): размер частиц дисперсной фазы; распределение частиц по размерам; химический состав дисперсионной фазы; качественное и количественное соотношение примесей в дисперсионной среде; концентрация частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде; ζ потенциал частиц дисперсной фазы; смачиваемость волокон материала основным компонентом дисперсионной среды (растворителем); испаряемость основного компонента дисперсионной среды (растворителя). Бактерицидные свойства также зависят и от выбранного способа функционализации волокнистого материала [2].

С учетом этих факторов из многочисленных способов получения нанодисперсных систем для функционализации волокнистых материалов в наибольшей степени привлекательным для использования представляется электрохимический метод при дуговом разряде в жидкой среде (воде или органическом растворителе), сопровождающийся коррозией металлического электрода и образованием наночастиц. Данный способ позволяет гибко регулировать качественные и количественные параметры получаемых нанодисперсных систем [3, 4].

Цель работы – изучение свойств тканевой унифицированной платформы и установление возможности придания волокнистым материалам (тканям) защитных бактерицидных свойств.

Для получения органоэолей и гидроэолей металлов, карбидов и оксидов металлов в виде нанодисперсных систем использовался плазменный дуговой разряд, который приводил к

эмиссии ионизованных атомов металла с поверхности электродов и вызывал частичную ионизацию самого растворителя. Ионы металлов, в свою очередь, химически взаимодействовали с молекулами растворителя, в том числе с кислородом и углеродом, в случае использования воды или органического растворителя. Таким образом, образовавшиеся наночастицы состояли из исходного металла, его оксида и карбида.

Важным условием устойчивости полученных органоэолей и гидроэолей было предотвращение агрегации и флокуляции образовавшихся металлических наночастиц, так как это могло приводить к уменьшению их бактерицидных свойств.

Органоэоли и гидроэоли были получены на уникальной лабораторной установке, ранее специально созданной для получения нанодисперсных систем [2]. Установка предусматривает интенсивное обновление дисперсионной среды в зоне образования частиц дисперсной фазы путем непрерывной подачи растворителя через межэлектродное пространство (рисунок 1).

Составы нанодисперсных систем (металл электрода, растворитель, дополнительно вводимые вещества) и условия получения их гидро- и спиртоэолей были проварьированы с целью изучения их антибактериальных свойств. На установке были получены нанодисперсные системы (в концентрации до 72 мг/л), состоящие из Ag, Al, Co, Cu, Fe, Fe₃O₄, Ni, Sn, Ta, Ta₂O₅, Ti, TiO₂, TiC, V, Zn, ZnO в различных растворителях (вода, этанол, изопропанол).

Важной характеристикой исследованных нанодисперсных систем считался размер компонентов получаемой дисперсной фазы, ко-



Рисунок 1 – Вид лабораторной установки, на которой получали нанодисперсные системы (фотография авторов)

Таблица 1 – Количественная и качественные характеристики металлических нанодисперсных систем, полученных в этиловом спирте (данные авторов)

№ п/п	Состав дисперсной системы	Размер частиц по ТЕМ*, нм	Размеры агрегатов и положение максимума, нм	ζ потенциал, мВ	Концентрация наночастиц, мг/л
1	Ag	2-5	200-500; max – 350	-1,3	3,1
2	Al и 1,8 мг/л ЦПХ**	2-4	1000-2000; max – 1500	-0,27	2,4
3	Co и 2 мг/л ЦПХ	2-4	420-1800; max – 1000	-2,3	6,1
4	Cu и 2 мг/л ЦПХ	2-3	50-130; max – 90 150-800; max – 500	-3,6	5,4
5	Fe	2-3	1000-4000; max – 2000	-1,4	7,8
6	Fe и 2 мг/л ЦПХ	2-3	1000-5000; max – 1000	-0,17	4,0
7	Ni и 2 мг/л ЦПХ	1-3	500-1500; max – 1000	-0,93	2,0
8	Sn	3-5	400-1250; max – 800	1,3	34,0
9	Sn и 2 мг/л ЦПХ	3-5	600-2000; max – 900	0,43	34,0
10	Ta	1-3	100-200; max – 150	-2,7	1,9
11	Ta	1-3	825-2670; max – 1500	2,7	18,3
12	Ta***	1-3	150-1300; Max – 400	0,05	15,1
13	Ta и 2 мг/л БАХ	1-3	100-190; max – 140 400-3000; Max – 620	19,7	3,9
14	Ta и 2 мг/л ЦПХ	1-3	700-2000; max – 1200	-0,12	4,1
15	Ti	1-3	35-80; max – 50 120-500; max – 350	-2,3	2,8
16	Ti	1-3	35-110; max – 60 200-800; max – 500	-0,80	5,7
17	Ti и 2 мг/л БАХ	1-3	30-900; max – 500	-0,36	2,8
18	Ti и 2 мг/л БАХ	1-3	600-1300; Max – 800	0,79	5,7
19	Ti и 2 мг/л ЦПХ	1-3	20-70; max – 40 70-500; max – 200	-5,8	2,8
20	Ti и 2 мг/л ЦПХ	1-3	180-420; Max – 300	-1,4	5,7
21	Ti и 2 мг/л ЭДТА	1-3	180-500; max – 350	-1,4	5,7
22	V и 2 мг/л БАХ	3-5	150-800; max – 450	1,2	6,8
23	V и 2 мг/л ЦПХ	3-5	900-2000; max – 1400	0,05	7,7

№ п/п	Состав дисперсной системы	Размер частиц по ТЕМ*, нм	Размеры агрегатов и положение максимума, нм	ζ потенциал, мВ	Концентрация наночастиц, мг/л
24	Zn	4-10	250-6000; max - 3000	2,3	10,3
25	Zn	2-5	106-1105; max - 170	6,2	71,7
26	Zn***	4-10	1000-4000; max - 1800	1,3	53,1
27	Zn и 2 мг/л ЦПХ	2-6	400-4000; max - 1000	0,68	6,3
28	Cu, Zn и 2 мг/л ЦПХ	1,5-3	400-1500; max - 800	1,7	8,4
29	Ti, Ta и 2 мг/л ЦПХ	1-2	600-3000; max - 1200	8,4	4,4
30	Ti, Al и 2 мг/л ЦПХ	1-3	450-1600; max - 1000	0,08	3,3

*ТЕМ – просвечивающая электронная микроскопия (Transmission Electron Microscopy).

**БАХ – бензалкония хлорид, ЦПХ – цетилпиридиния хлорид, ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота.

***Использован для получения дисперсной системы изопропиловый спирт

Таблица 2 – Количественная и качественные характеристика металлических нанодисперсных систем, полученных в водной среде (данные авторов)

№ п/п	Состав дисперсной системы	Размер частиц по ТЕМ*, нм	Размеры агрегатов и положение максимума, нм	ζ потенциал, мВ	Концентрация наночастиц, мг/л
24	Ag	1-3	2-15; max - 3 и 7	0,17	2,2
25	Fe ₃ O ₄	2-3	40-120; max - 70	-7,1	2,5
26	Ta ₂ O ₅	2-3	150-500; Max - 250	68,7	5,1
27	TiO ₂	1-2	1-2; max - 1,5 120-250; max - 100 150-420; max - 200	-0,02	3,3
28	ZnO	3-5	700-1000; max - 800 1800-4500; max - 2800	8,1	7,2

* ТЕМ – просвечивающая электронная микроскопия (Transmission Electron Microscopy)

торый контролировали с применением метода просвечивающей электронной микроскопии, а также определяли распределение частиц по размеру и их ζ-потенциалу с использованием метода динамического светорассеяния. Полученные результаты представлены в таблицах 1 и 2.

Анализ полученных результатов свидетельствовал о том, что:

- основная часть структуры наночастиц металлов находится в аморфном состоянии и имеет гало на всех получаемых электрограммах;

- фракция мельчайших наночастиц достигает 1-3 нм;

- во всех проанализированных образцах наблюдается значительная агрегация наночастиц металлов;

- численность наночастиц металлов, размером 2-3 нм, в агрегате может составить сотни и тысячи единиц;

- ζ-потенциал на границе агрегатов меняется в широком диапазоне (от -7,1 до 68,7 мВ), кроме того, крайние значения характерны именно для гидрозолей;

- чем больше размер агрегатов металлических наночастиц, тем более положительным становится ζ-потенциал;

- бензалконий хлорид (БАХ) увеличивает величину ζ-потенциала, ацетилпиридиний

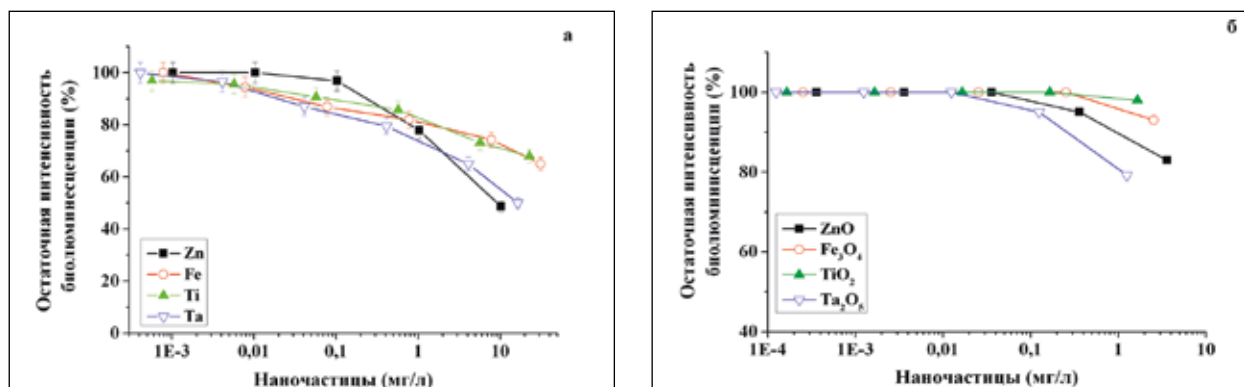


Рисунок 2 – Остаточная интенсивность биолюминесценции иммобилизованных клеток бактерий *P. phosphoreum* в присутствии спиртозелей (а) и гидрозелей (б) нанодисперсных систем различных металлов и их оксидов соответственно (данные авторов)

хлорид (ЦПХ) и этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) уменьшают ζ -потенциал;

- изопропанол аналогично этанолу снижает ζ -потенциал;

- ζ -потенциал положительно коррелирует со склонностью наночастиц к агрегации.

Влияние химического состава дисперсной фазы, дисперсной среды и специальных добавок в нанодисперсных системах металлов и оксидов металлов на биоцидные свойства

Токсичность наночастиц металлов в данной работе оценивали с использованием иммобилизованных клеток светящихся бактерий *Photobacterium phosphoreum* В-1717, обладающих биолюминесценцией, чувстви-

тельной к присутствию токсичных веществ [5]. Спиртозоли и гидрозоли, содержащие разные концентрации наночастиц металлов или их оксидов, оказывали различный токсичный эффект на иммобилизованные клетки *P. phosphoreum* (рисунок 2). Максимальным ингибирующим эффектом на иммобилизованные клетки обладали наночастицы Та и Zn, причем как в составе спиртозелей, так и в составе гидрозелей. Эти наночастицы в концентрации 10,3 мг/л (Zn) и 16,4 мг/л (Та) подавляли интенсивность свечения иммобилизованных клеток *P. phosphoreum* на 50 %, что интерпретировалось как наличие существенного подавляющего воздействия на бактерии.

Таблица 3 – Минимальные ингибирующие концентрации (МИК) наночастиц оксидов металлов в отношении разных бактериальных клеток, известные из литературы

№ п/п	Микроорганизм	Наночастицы	МИК, мкг/мл	Источник
1	<i>Staphylococcus aureus</i>	ZnO	32,5	[6]
	<i>Serratia marcescens</i>		113,9	
	<i>Proteus mirabilis</i>		81,4	
	<i>Citrobacter freundii</i>		146,5	
2	<i>Salmonella enterica</i> serovar Enteritidis	ZnO	270,0	[7]
3	<i>Escherichia coli</i>	ZnO	18,0*	[8]
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>		14,0*	
	<i>Bacillus subtilis</i>		12,0*	
	<i>S. aureus</i>		16,0*	
4	<i>E. coli</i>	Fe ₂ O ₃	65,0	[8]
	<i>P. aeruginosa</i>		120,0	
	<i>B. subtilis</i>		78,0	
	<i>S. aureus</i>		80,0	
5	<i>E. coli</i>	TiO	40,0	[9]
	<i>S. aureus</i>		30,0	
6	<i>B. subtilis</i>	Ti ₂ O ₅	200,0	[10]
7	<i>B. subtilis</i>	Ta(5%)-ZnO	160,0	[10]
	<i>E. coli</i>		180,0	
8	<i>Klebsiella pneumonia</i>	Fe ₃ O ₄	5,0	[11]
9	<i>Salmonella typhimurium</i>	ZnO	86,5	[11]
	<i>S. aureus</i>		97,4*	

*Приведена минимальная бактерицидная концентрация

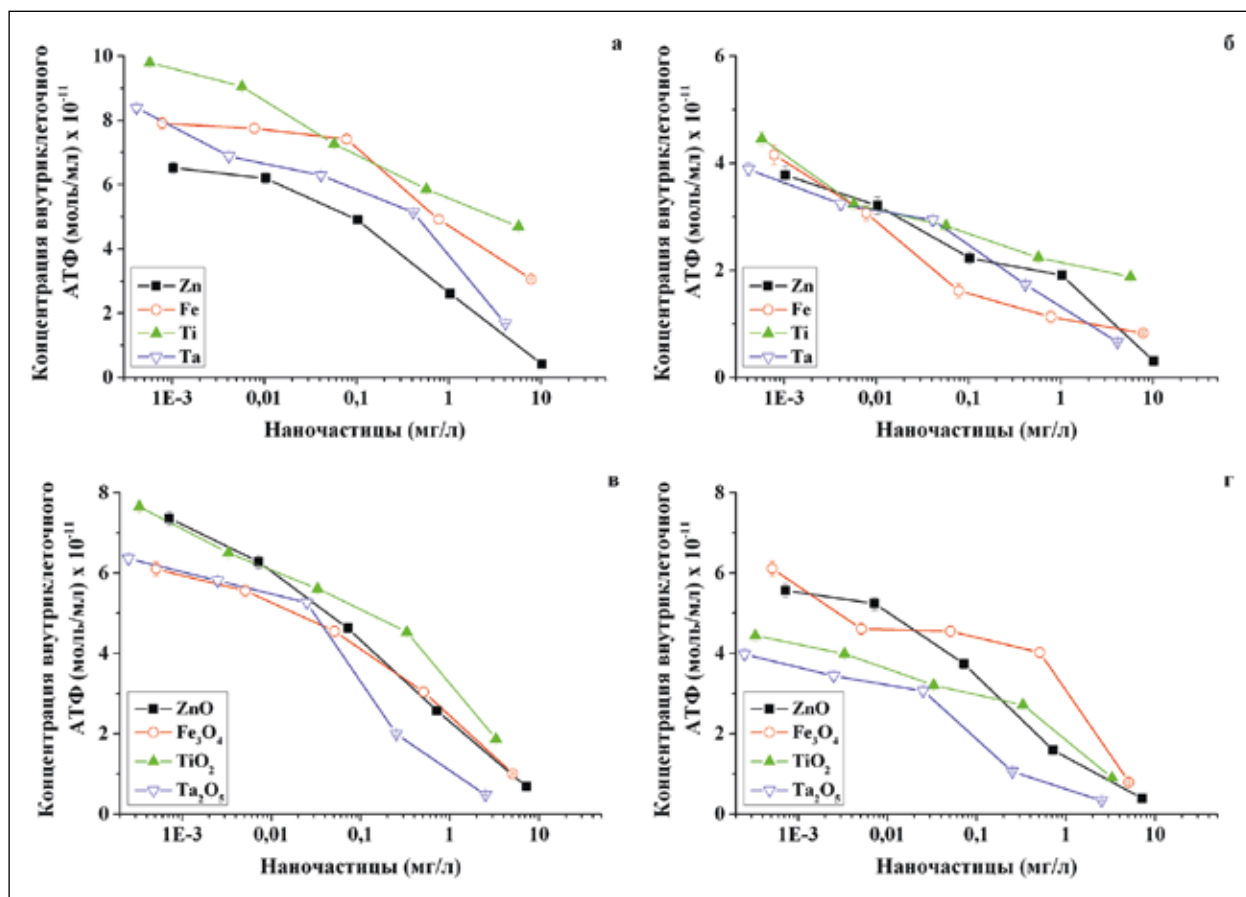


Рисунок 3 – Изменение концентрации внутриклеточного АТФ в клетках *E. coli* DH5α (а, в) и *B. subtilis* B-255 (б, г) при их экспонировании в водной среде, содержащей наночастицы разных металлов или их оксидов (данные авторов)

Гидрозоли TiO_2 не оказывали токсического воздействия на иммобилизованные клетки светящихся бактерий, а негативное влияние этанольного спиртозоля Ti было самым минимальным из числа исследованных металлических наночастиц. Эти результаты подтверждали факт того, что аналогичные наночастицы, исследованные в других работах, не оказывали токсического воздействия на суспензионные клетки бактерий *P. phosphoreum* [5].

В нашей работе было установлено слабое тушение биолюминесценции иммобилизованных клеток *P. phosphoreum* в присутствии спиртозоля наночастиц Fe . Так, при максимальной из исследованных концентраций наночастиц Fe_3O_4 (5,1 мг/л) интенсивность биолюминесценции снижалась всего на 5 % ввиду большей чувствительности самих клеток к присутствию растворителя, а не к самим наночастицам железа.

Бактерицидные свойства наночастиц оксидов различных металлов в отношении различных видов бактерий, известные из данных литературы, приведены в таблице 3. Как правило, в качестве главной характеристики при определении и сравнении антибактериальных

свойств металлических наночастиц используется их минимальная ингибирующая концентрация (МИК) в среде с клетками.

В работе S.A. Mahdy с соавт. [9] было показано, что наночастицы TiO_2 проявляют большую антибактериальную активность по отношению к клеткам *S. aureus*, чем по отношению к клеткам *E. coli*. Наночастицы ZnO , дополнительно легированные Ta (5 %), проявляли большую бактерицидную активность против клеток *B. subtilis* в сравнении с наночастицами Ta_2O_5 [10]. МИК наночастиц Fe_3O_4 для клеток *K. pneumoniae* и *B. cereus* была одинаковой и составляла 5 мкг/мл [11].

Ранее было установлено, что токсичность наночастиц в отношении бактериальных клеток зависит от их размера [12]. Так, было показано влияние размера наночастиц золота на антибактериальную эффективность их действия против *B. subtilis*, при этом наночастицы Au размером 2 нм оказались более токсичными, чем частицы с размером 6 нм.

Как следует из данных таблицы 3, наночастицы ZnO проявляют более широкий спектр антибактериальной активности в отношении

Таблица 4 – Минимальные ингибирующие концентрации (МИК) наночастиц металлов и их оксидов, содержащихся, соответственно, в этанольных спиртозолях и гидрозолях, в отношении клеток разных бактерий (данные авторов)

№ п/п	Наночастицы	МИК, мкг/мл	
		<i>E. coli</i>	<i>B. subtilis</i>
1	Zn	52,2±3,2	54,4±4,9
2	Fe	141,2±10,2	64,2±5,3
3	Ti	282,4±15,1	94,3±6,2
4	Ta	42,8±4,3	30,7±2,0
5	ZnO	46,7±4,5	49,1±4,9
6	Fe ₃ O ₄	41,2±4,1	57,3±4,7
7	TiO ₂	42,4±3,9	39,3 ±2,7
8	Ta ₂ O ₅	14,0±1,8	15,6±0,7

как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий. Было показано [13], что взаимодействие ZnO с бактериальной клеткой приводит к индуцированному образованию активных форм кислорода, таких как H₂O₂ и O₂²⁻ (пероксид) и высвобождению ионов цинка Zn²⁺, что, в свою очередь, ведет к повреждению клеточной стенки и проникновению в клетку токсичных растворенных ионов цинка.

В настоящее время информация о бактерицидных свойствах наночастиц цинка используется при изготовлении зубных паст для борьбы с зубным налетом и для производства упаковочных материалов [14]. Согласно опубликованным данным [15], наночастицы ZnO проявляют минимальную токсичность в отношении клеток эпителия бронхов человека, однако степень токсичности этих наночастиц для других клеток человека еще до конца не установлена. Поэтому изучение биоцидных свойств этих и других наночастиц является актуальным и продолжается.

Анализ биоцидных свойств полученных в данной работе гидрозолей и спиртозолей разных наночастиц металлов и их оксидов в отношении грамположительных (*B. subtilis*) и грамотрицательных (*E. coli*) бактерий приведен на рисунке 3. Рассчитанные минимальные ингибирующие концентрации наночастиц металлов и их оксидов, содержащихся в этанольных спиртозолях и гидрозолях, в отношении клеток разных бактерий представлены в таблице 4.

Как видно из представленных данных, максимальными биоцидными свойствами в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий обладали наночастицы тантала. При использовании спиртозолей клетки грамположительных бактерий *B. subtilis* оказались более чувствительными к присутствию наночастиц Ta, чем клетки *E. coli*.

В случае использования гидрозолей МИК наночастиц Ta₂O₅ для обеих бактери-

альных культур была практически одинаковой (~15 мкг/мл), что на порядок лучше величин, известных из литературы (160–200 мкг/мл).

Анализ полученных данных в целом показал, что биоцидные свойства спиртозолей наночастиц металлов по отношению к обоим видам бактерий снижались от Zn > Fe > Ti. При этом грамотрицательные клетки были более устойчивыми к действию наночастиц, чем грамположительные клетки.

В случае использования гидрозолей биоцидные свойства наночастиц металлов изменялись следующим образом: Fe > Ti > Zn для клеток *E. coli* (при этом величины МИК оставались практически одинаковыми в пределах 41–47 мкг/мл) и Ti > Zn > Fe для клеток *B. subtilis* (МИК определялись в диапазоне 40–60 мкг/мл).

Проведенный анализ данных литературы (таблица 3) выявил, что величина МИК наночастиц различных металлов для разных клеток бактерий лежит в пределах 5–300 мкг/мл. Наименьшим значением МИК в отношении клеток *K. pneumonia* и *B. cereus* (5 мкг/мл) характеризуются наночастицы Fe₃O₄, и частицы ZnO, которые проявляют максимальную эффективность в отношении клеток *E. coli* и *B. subtilis* (18 и 12 мкг/мл соответственно). При этом клетки грамотрицательных бактерий были менее чувствительными к присутствию наночастиц в сравнении с грамположительными клетками бактерий.

В данной работе нами использовались наночастицы Fe₃O₄, для которых расчетная величина МИК по отношению к клеткам *B. subtilis* и *E. coli* составляла от 40 до 140 мкг/мл, что сопоставимо с данными литературы (65–120 мкг/мл). При использовании наночастиц TiO₂ величина МИК клеток *E. coli* в гидрозолях (42 мкг/мл) положительно коррелировала с данными литературы (40 мкг/мл).

Электронное микроскопирование клеток *E. coli* С600 и *B. cereus* 8035 до и после

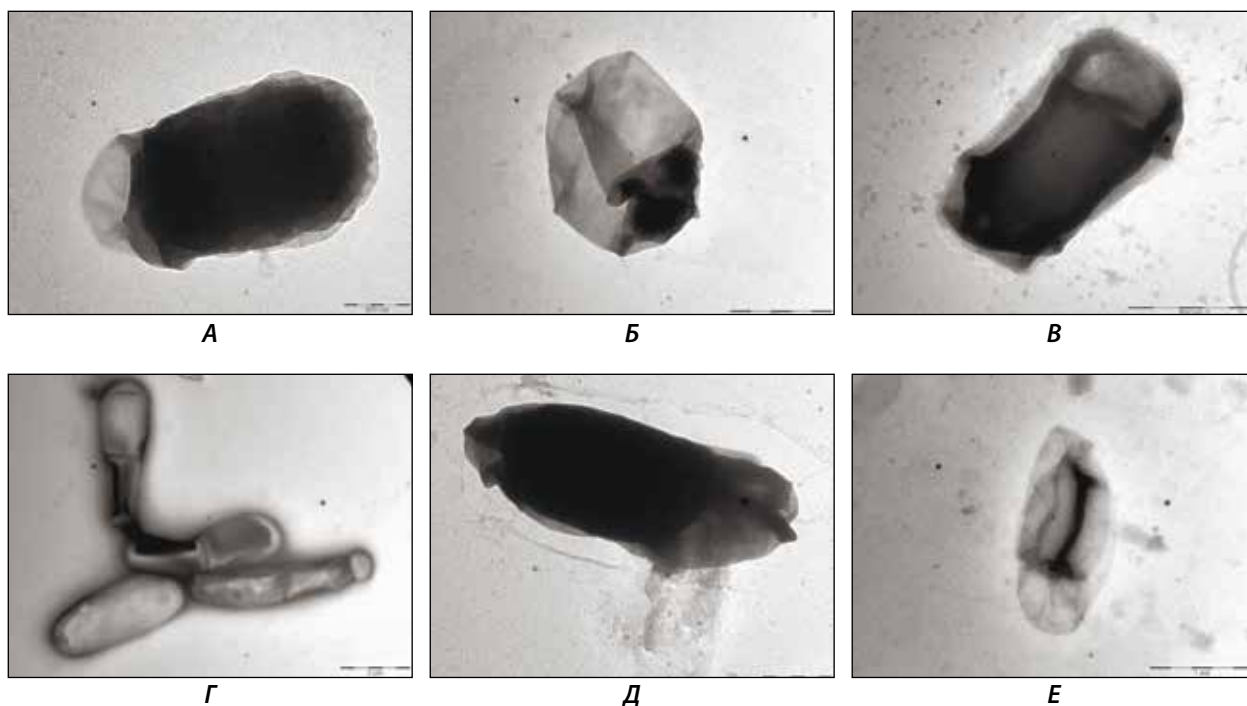


Рисунок 4 – Электронное микроскопирование клеток бактерий *E. coli* C600 (А,Б,В) и *B. cereus* штамм 8035 (Г,Д,Е) и после их обработки этанольным спиртозолом Та (Б,Д) и Zn (В,Е) (данные авторов)

их обработки этанольным спиртозолом Та и Zn (рисунок 4) выявило, что воздействие наночастиц разных металлов на клетки бактерий имеет общие и отличительные черты. Вне зависимости от того, какие клетки бактерий (грамположительные – *B. cereus* или грамотрицательные – *E. coli*) контактировали со спиртозолом Та, это приводило к гибели клеток за счет разрыва клеточной стенки бактерий и выхода содержимого клетки в окружающую среду, что особенно хорошо видно на рисунке 4Д.

Было установлено, что в спиртозолях Zn происходит отделение внутреннего содержимого клеток от клеточной стенки по направлению к центру клетки. «Сжатие» содержимого клеток внешне похоже на аналогичные осмотические реакции многих клеток (в том числе животных и растений), помещаемых в среду с повышенной концентрацией соли. Однако при таком внутреннем изменении клетки могут сохранять свою жизнеспособность. По своему механизму воздействия на клетки (разрыв клетки, ведущий к ее гибели) более эффективными по биоцидному воздействию, с точки зрения потенциального применения на практике, оказались наночастицы Та [16].

Метод нанесения нанодисперсных металлосодержащих систем на волокнистые материалы. Биоцидные характеристики волокон и волокнистых материалов по отношению к разным клеткам микроорганизмов

Нанесение спиртозолей и гидрозолей металлов и их оксидов на волокнистые материалы может осуществляться различными методами. Для впитывающих волокнистых материалов используются:

- распыление жидкости путем ее инъекции из капилляра воздухом, создание факела распыла аэрозоля и обработка поверхности материала с установленной нормой расходов (распылительный способ или создание тонкой пленки),

- нанесение жидкости тонкой струйкой или капельным способом до состояния полного впитывания жидкости (способ полного впитывания).

Для невпитывающих волокнистых материалов используется распылительный способ создания тонкой пленки.

Таким образом, распылительный способ является более универсальным, так как аэрозольное нанесение позволяет нанести жидкость на смачиваемый материал равномерным поверхностным слоем. Однако для него требуется специальное техническое устройство для распыления жидкости и при этом возможен повышенный расход раствора из-за не полного попадания факела распыла на поверхность материалов. Этот метод применялся в данной работе.

Использованные в работе волокнистые материалы имели различную структуру, которая представлена на рисунке 5А–5Д.

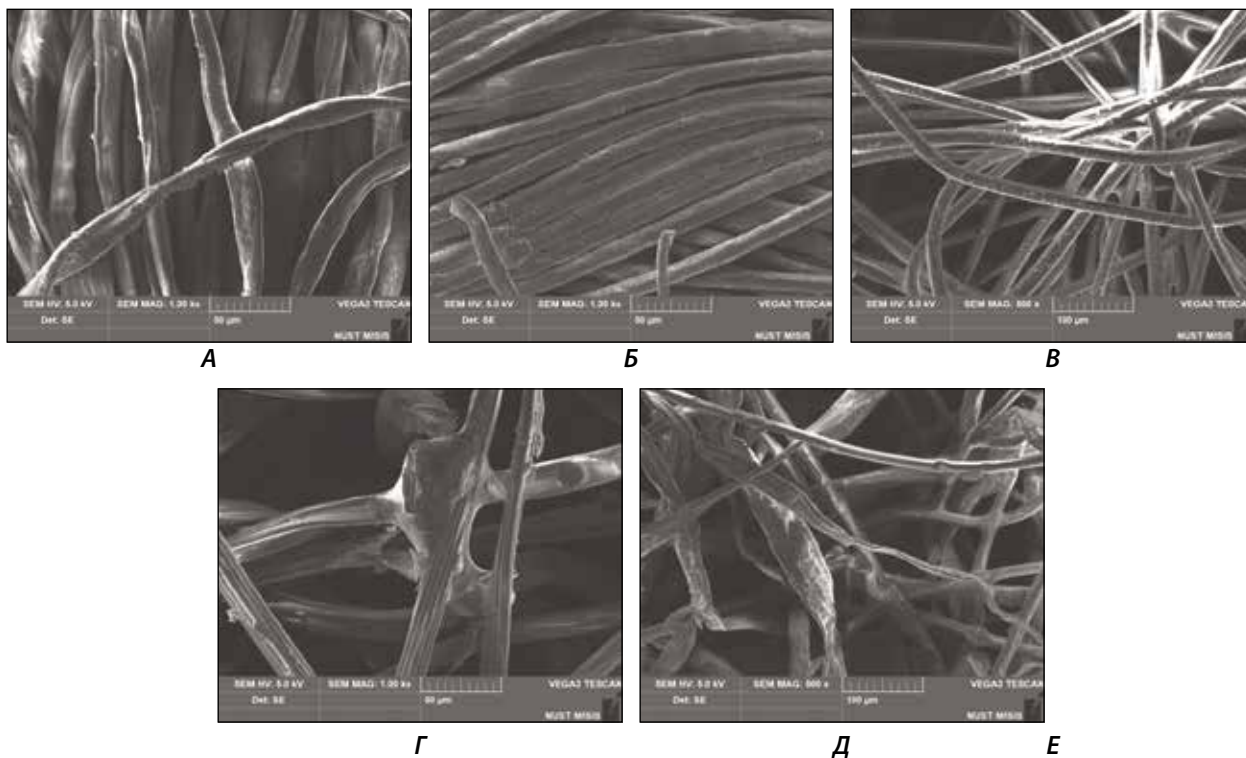


Рисунок 5 – Структура образцов волокнистых материалов под шифром № 1.1 (А), 1.5 (Б), 2.5 (Г) и 5.7(Д), функционализированных спиртозолом Sn (А, В), Та (Б) или Тi (Г, Д) (данные авторов)

Проведенные исследования показали, что при полном впитывании в волокнистые материалы происходит равномерное распределение нанодисперсной фазы по всему объему материала. Регулировать при этом расход жидкости становится сложнее, и его применять можно лишь при хорошей проницаемости растворителя в данное волокно. В таких случаях волокнистый материал просто погружается в раствор с нанодисперсными частицами. При этом получается распределение металла довольно равномерное и антибактериальная активность металла сохраняется. Однако в этом случае

практически невозможно определить поверхностную концентрацию металлов, поскольку наночастицы распределены во всем объеме. Поэтому на образцы волокнистых материалов наносили известное количество металлов или их оксидов, а после высыхания на них же апплицировали суспензию бактерий.

На рисунке 6 приведены примеры определения антибактериальной активности образца волокнистых материалов под шифром № 1.1, функционализированного спиртозолом Zn и Та после аппликации на них суспензий бактериальных клеток *E. coli* и *B. subtilis*. Это

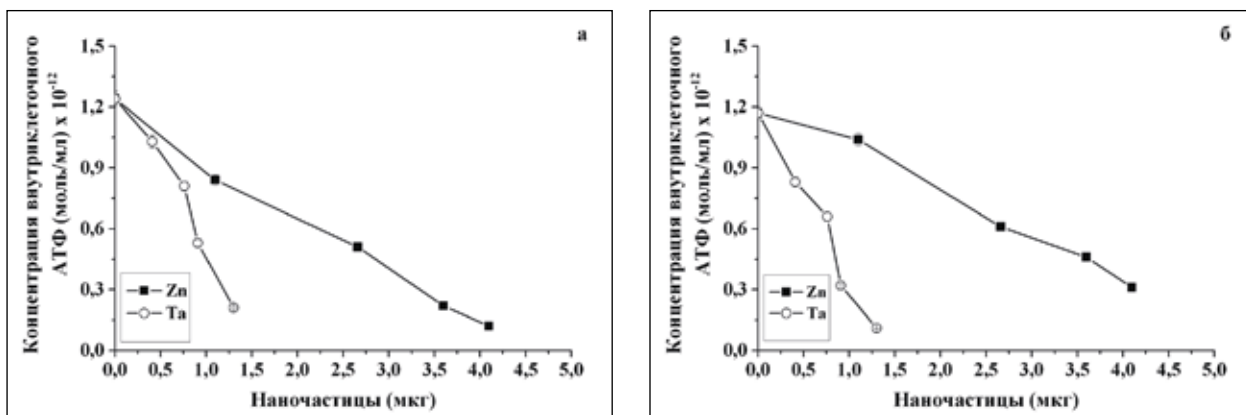


Рисунок 6 – Изменения концентрации внутриклеточного АТФ при нанесении клеток *E. coli* (а) и *B. subtilis* (б) на образцы волокнистого материала под шифром № 1.1, размером 1 см², функционализированного спиртозолом Zn и Та (данные авторов)

Таблица 5 – Минимальные ингибирующие концентрации (МИК) волокнистого материала под шифром № 1.1 (1 см²), функционализованного металлическими наночастицами или антибактериальными агентами, в отношении бактериальных клеток *E. coli* и *B. subtilis* (данные авторов)

№ п/п	Антибактериальный агент	Наличие волокнистого материала	МИК, мкг/мл	
			<i>E. coli</i>	<i>B. subtilis</i>
1	Zn	-	54,4±4,0	52,0±4,0
		+	432±42,0	291,0±28,0
2	Ta	-	31,0±3,0	43,0±3,0
		+	156,0±19,0	278,0±26,0
3	Бензалконий хлорид	+	133,0±15,0	152,0±16,0
4	Бензетоний хлорид	+	106,0±6,0	131,0±1,3

Примечание.
«+» – да; «-» – нет

определение проводилось по изменению концентрации внутриклеточного АТФ в образцах (размером 1 см²) волокнистого материала № 1.1, функционализованного спиртозолом Zn и Ta, после нанесения клеток *E. coli* и *B. subtilis*.

Для сравнения биоцидных свойств полученных материалов, в качестве контроля на образцы тех же волокнистых материалов идентичным образом наносили известные антибактериальные агенты – бензалконий хлорид и бензитоний хлорид. Далее определялась МИК, значения которой приведены в таблице 5.

Как видно из полученных результатов, образцы волокнистого материала под шифром № 1.1, функционализованного нанодисперсными наночастицами Ta, проявляли большую биоцидную активность в отношении грамположительных и грамотрицательных бактериальных клеток в сравнении с наночастицами Zn. Введение металлических наночастиц и обычных антибактериальных агентов в волокнистые материалы приводило к увеличению их наблюдаемой МИК. Величина МИК обоих известных бактерицидов для клеток *E. coli* и *B. subtilis* составляла порядка 100–150 пг/клетка, что было в 3–12 раз выше значений МИК известных из литературы 12,5–31 пг/клетка¹ [17]. Это могло быть обусловлено изменением биодоступности биоцидов, ад(б)сорбированных на волокнистом материале. Биодоступность металлических наночастиц, локализованных на материале, также для клеток изменялась в сравнении с жидкой средой. Этот факт необходимо учитывать при разработке подобных защитных систем.

Таким образом, при исследовании биоцидной активности волокнистых материалов, функционализованных металлическими наночастицами, по отношению к разным клеткам

бактерий было показано, что возможно достижение характеристик, сопоставимых или даже превышающих известные характеристики материалов, применяющихся в настоящее время в медицинской практике антимикробных препаратов [17–21].

Заключение

Проведенные исследования по созданию и изучению свойств тканевой унифицированной платформы и установлению возможности придания волокнистым материалам (тканям) бактерицидных свойств показали, что:

- для получения модульных материалов с бактерицидными свойствами необходимо использовать нанодисперсные системы на основе металлов, которые осуществляют функционализацию волокнистых материалов, приобретающих биоцидную активность и максимально сохраняющих ее в самом материале;

- наиболее значимыми для биоцидности были показатели, отражающие размер частиц дисперсной фазы, распределение частиц по размерам, химический состав дисперсионной фазы, качественное и количественное соотношение примесей в дисперсионной среде, концентрация частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде, ζ-потенциал частиц дисперсной фазы; смачиваемость волокон материала основным компонентом дисперсионной среды (растворителем), испаряемость основного компонента дисперсионной среды (растворителя);

- бактерицидные свойства зависели от выбранного способа функционализации волокнистого материала;

- для функционализации волокнистых материалов с помощью металлических нанодисперсных систем, полученных с использованием электрохимического метода при дуговом разряде в жидкой среде (воде или органическом

¹ Завьялова Н.В., Ефременко Е.Н., Гореленков В.К. и др. Направленная множественная функционализация волокнистых материалов для придания им специальных биозащитных свойств // Заключительный отчет по гранту РФФИ № 18-29-17069. М.: 27 НЦ МО РФ. 2022. Инв. № 6299. 184 с.

растворителе), сопровождающегося коррозией металлического электрода и образованием наночастиц;

- благодаря принципу модульного построения материалов с заданными свойствами использовали металлоорганические композиты, с введенными в них комплексами из наночастиц металлов, путем нанесения их на волокнистую тканевую унифицированную платформу;

- исследования биоцидной активности волоконистых материалов, функционализированных металлическими наночастицами, по отношению к разным клеткам бактерий показало, что возможно достижение характеристик, сопоставимых или даже превышающих известные характеристики антимикробных препаратов (хлоридов бензотония и бензалкония), применяющихся в настоящее время в медицинской практике.

Вклад авторов/Authors Contribution

Все авторы внесли свой вклад в концепцию рукописи, участвовали в обсуждении и написании этой рукописи, одобрили окончательную версию. Все авторы прочитали и согласились с опубликованной версией рукописи. / All authors contributed to the conception of the manuscript, the discussion, and writing of this manuscript, approved the final version. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Информация о конфликте интересов

Авторы заявляют, что исследования проводились при отсутствии любых коммерческих или финансовых отношений, которые могли бы быть истолкованы как потенциальный конфликт интересов.

Сведения о рецензировании

Статья прошла открытое рецензирование двумя рецензентами, специалистами в данной области. Рецензии находятся в редакции журнала и в РИНЦе.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-29-17069).

Список источников/References

1. Завьялов В.В., Завьялова Н.В., Холстов В.И. и др. Противохимические свойства модульных защитных материалов // Вестник войск РХБ защиты. 2022. Т. 6. № 1. С. 4–19. <https://doi.org/10.35825/2587-5728-2021-6-1-4-19>
2. Zavyalov V.V., Zavyalova N.V., Kholstov V.I., Kovtun V.A., Gorelenkov V.K., Frolov G.A., Lyagin I.V., Stepanov N.A., Efremenko E.N. Anti-Chemical Properties of Modular Protective Material // Bulletin of the RCB protection. 2022. V. 6. № 1 С. 12–27. <https://doi.org/10.35825/2587-5728-2021-6-1-12-27>
3. Perepelkin K. Principles and methods of modification of fibres and fibre materials. A review // Fibre Chemistry. 2005. V. 37. P. 123–140. <https://doi.org/10.1007/s10692-005-0069-6>
4. Leont'ev V.K., Pogorelski I.P., Frolov G.A. et al. Antibacterial properties of aqueous colloid solutions of metal and metal oxide nanoparticles against dental plaque bacteria // Nanotechnol. Russia. 2018. V. 13. № 3-4. P. 195–198. <https://doi.org/10.1134/S1995078018020040>
5. Frolov G., Lyagin I., Senko O. et al. Metal nanoparticles for improving bactericide functionality of usual fibers // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 9. P. 1724. <https://doi.org/10.3390/nano10091724>
6. Deryabina D.G., Efremova L.V., Karimov I.F. et al. Comparative sensitivity of the luminescent *Photobacterium phosphoreum*, *Escherichia coli*, and *Bacillus subtilis* strains to toxic effect of carbon-based nanomaterials and metal nanoparticles // Microbiology. 2016. V. 85. P. 198–206. <https://doi.org/10.1134/S0026261716020053>
7. Gunalan S., Sivaraj R., Rajendran V. Green synthesized ZnO nanoparticles against bacterial and fungal pathogens // Prog. Nat. Sci. Mater. Int. 2012. V. 22. № 6. P. 693–700. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.11.015>
8. Vidovic S., Elder J., Medihala P. et al. ZNO nanoparticles impose a panmetabolic toxic effect along with strong necrosis, inducing activation of the envelope stress response in *Salmonella enterica serovar Enteritidis* // Antimicrob. Agents Chemother. 2015. V. 59. № 6. P. 3317–3338. <https://doi.org/10.1128/AAC.00363-15>
9. Azam A., Ahmed A.S., Oves M. et al. Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria: a comparative study // Int. J. Nanomedicine. 2012. V. 7. P. 6003–6009. <https://doi.org/10.2147/IJN.S35347>
10. Mahdy S.A., Mohammed W.H., Emad H., et al. The antibacterial activity of TiO₂ nanoparticles // J. Univ. Babylon. 2017. V. 25. P. 955–961.
11. Guo B.L., Han P., Guo L.C. et al. The antibacterial activity of Ta-doped ZnO nanoparticles // Nanoscale Res. Lett. 2015. V. 10. P. e336, <https://doi.org/10.1186/s1167-015-1047-4>
12. Ansari S. A., Oves M., Satar R., et al. Antibacterial activity of iron oxide nanoparticles synthesized by coprecipitation technology against *Bacillus cereus* and *Klebsiella pneumonia* // Pol. J. Chem. Technol. 2017. V. 19. № 4. P. 110–115.
13. Akbar A., Sadiq M.B., Ali I., et al. Synthesis and antimicrobial activity of zinc oxide nanoparticles against foodborne pathogens *Salmonella typhimurium*

and *Staphylococcus aureus* // Biocatal. Agric. Bijotechnol. 2019. V. 17. P. 36–42.

13. Hayden S.C., Zhao G., Saha K. et al. Aggregation and interaction of cationic nanoparticles on bacterial surfaces // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134 P. 6920–6923.

14. Kumar R., Umar G., Nalva H.S. Antimicrobial properties of ZnO nanomaterials: a review // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 5. P. 3940–3961.

15. Allzahrani K.E., Niaz A.A., Alswieleh A.M. et al. Antibacterial activity of trivalent (CuZnFe) oxide nanoparticles // Int. J. Nanomedicine. 2018. V. 13. P. 77–87.

16. Heng B.C., Zhao X., Xiong S. et al. Toxicity of zinc oxide (ZnO) nanoparticles on human bronchial epithelial cells (BEAS-2B) is accentuated by oxidative stress // Food Chem. Toxicol. 2010. V. 48. P. 1762–1766.

17. Houari A., Di Martino P. Effect of chlorhexidine

and benzalkonium chloride on bacterial biofilm formation // Lett. Appl. Microbiol. 2007. V. 45. P. 65.

18. Oliva Neto P.D., Lima F.A.D., Silva K.C.D., et al. Chemical inhibition of the contaminant *Lactobacillus fermentum* from distilleries producing fuel bioethanol // Braz. Arch Biol. Tech. 2014. V. 57. P. 441–447.

19. Frolov G., Lyagin I., Senco O. et al. Metal nanoparticles for improving bactericide functionality of usual fibers // Nanomaterials. 2020. V. 10. P. 1724.

20. Lyagin I., Stepanov N., Frolov G., Efremenko E. Combined modification of fiber materials by enzymes and metal nanoparticles for chemical and biological protection // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. P. 1359.

21. Dez-Pescual M.R. Recent progress in antimicrobial nanomaterial // Nanomaterials. 2020. V. 10. P. 2315.

Об авторах

Федеральное государственное бюджетное учреждение «27 Научный центр» Министерства обороны Российской Федерации – Организация, представляющая условия для реализации Проекта, Российская Федерация, 111004, г. Москва, Проезд Энтузиастов, д. 19, стр. 20.

Завьялов Василий Владимирович. Старший научный сотрудник отдела, канд. хим. наук, профессор АВН, член коллектива, выполняющего грант.

Завьялова Наталья Васильевна. Главный научный сотрудник управления, д-р биол. наук, профессор, академик АВН, руководитель научного коллектива, выполняющего грант.

Холстов Виктор Иванович. Член дисс. совета на базе 27 НЦ МО РФ, д-р хим. наук, профессор, руководитель научной школы, почетный химик Российской Федерации, академик РАЕН и АВН, член-корр. РАН и АН.

Ковтун Виктор Александрович. Начальник «27 Научного центра» Министерства обороны Российской Федерации, канд. хим. наук, доцент.

ООО «Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий», Российская Федерация, 111024, г. Москва, Перовский проезд, д. 2, стр. 1.

Гореленков Валентин Константинович. Ведущий научный сотрудник, д-р хим. наук, профессор, член коллектива, выполняющего грант.

НИПУ стали и сплавов, Российская Федерация, 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4.

Фролов Георгий Александрович. Доцент кафедры, канд. хим. наук, доцент, член коллектива, выполняющего грант.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Российская Федерация, 119234, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3.

Лягин Илья Владимирович. Старший научный сотрудник, канд. хим. наук, член коллектива, выполняющего грант.

Степанов Николай Алексеевич. Научный сотрудник, канд. тех. наук, член коллектива, выполняющего грант.

Ефременко Елена Николаевна. Зав. лабораторией, д-р биол. наук, профессор, член коллектива, выполняющего грант.

Академия Федеральной Службы Охраны Российской Федерации, Российская Федерация, 302015, г. Орел, Приборостроительная улица, д. 35.

Фролов Александр Георгиевич. Курсант Академии ФСО России, член коллектива, выполняющего грант.

Контактная информация для всех авторов: 27nc_l@mail.ru

Контактное лицо: Завьялова Наталья Васильевна, 27nc_l@mail.ru

Bactericidal Properties of Modular Protective Materials

V.V. Zavyalov¹, N.V. Zavyalova¹, V.I. Kholstov¹, V.A. Kovtun¹, V.K. Gorelenkov²,
G.A. Frolov³, I.V. Lyagin⁴, N.A. Stepanov⁴, E.N. Efremenko⁴, A.G. Frolov⁵

¹ Federal State Budgetary Establishment «27 Scientific Centre» of the Ministry of Defence of the Russian Federation. Entuziastov passage, 19, Moscow 111024, Russian Federation

² Limited Liability Company «Scientific Research Institute of Elastomer Materials and Products». Perovsky Passage 2, Moscow 111024, Russian Federation

³ National University of Science and Technology MISIS. Leninsky Avenue 4, Moscow 119049, Russian Federation


⁴ Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry. Lenin Hills 1-3, Moscow 119991, Russian Federation

⁵ Academy of the Federal Security Service of the Russian Federation, Instrument-making street, 35, Orel 302015, Russian Federation

Received May 10, 2022. Accepted June 27, 2022.

Previously, the principle of constructing modular materials with specified properties was developed, according to which organometallic composites with nanoscale metal complexes introduced into them were applied to a unified fabric platform. *The aim of the work* was to study the properties of a unified fabric platform and to establish the possibility of giving protective bactericidal properties to fibrous materials (tissues). Such a platform has high stability and good bactericidal activity. It is shown in the article that the most significant indicators for tissue biocide were those reflecting the particle size of the dispersed phase, particle size distribution, the chemical composition of the dispersed phase, the qualitative and quantitative ratio of impurities in the dispersion medium, the concentration of particles of the dispersed phase in the dispersion medium, ζ -potential of particles of the dispersed phase; wettability of the fibers of the material by the main component of the dispersion medium (solvent), volatility of the main component of the dispersion medium (solvent). The bactericidal properties depended on the chosen method of fibrous material functionalization. Due to the principle of modular construction of materials with desired properties, it turned out to be possible to use organometallic composites with complexes of metal nanoparticles introduced into them. Studies of the biocidal activity of fibrous materials functionalized with metal nanoparticles in relation to different types of bacteria showed that it is possible to achieve characteristics comparable or even exceeding the known characteristics of antimicrobial drugs (benzetonium and benzalkonium chlorides) currently used in medical practice. As a unified fabric platform on which special modules are applied, it is proposed to use para-aramid protective fabric (Rusar fiber), as well as other types of fabrics - mixed aramid-viscose, aramid-cotton, aramid-polyacrylate, metaaramide (Nomex fiber). Approaches to giving materials (tissues) bactericidal protective properties are determined.

Keywords: bactericidal properties of materials; nanoscale metal particles; protective composite materials and fabrics; specific properties of modular materials.

For citation: Zavyalov V.V., Zavyalova N.V., Kholstov V.I., Kovtun V.A., Gorelenkov V.K., Frolov G.A., Lyagin I.V., Stepanov N.A., Efremenko E.N., Frolov A.G. Bactericidal Properties of Modular Protective Materials // Journal of NBC Protection Corps. 2022. V. 6. № 2. P. 123–136. 
<https://doi.org/10.35825/2587-5728-2022-6-2-123-136>

Conflict of interest statement

The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationship that could be construed as a potential conflict of interest.

Peer review information

The article has been peer reviewed by two experts in the respective field. Peer reviews are available from the Editorial Board and from Russian Science Citation Index database.

Funding. The work was financially supported by RFBR (Grant 18-29-17069).

References

See P. 133–134.

Authors

Federal State Budgetary Establishment «27 Scientific Centre» of the Ministry of Defence of the Russian Federation. Entuziastov Passage, 19/20, Moscow 111024, Russian Federation.

Vasily Vladimirovich Zavyalov. Senior Researcher. Candidate of Chemical Sciences. Professor of the Academy of Military Sciences. Grant team member.

Natalya Vasilyevna Zavyalova. Leading Researcher. Doctor of Biological Sciences, Professor. Academician of the Academy of Military Sciences. Grant team member.

Viktor Ivanovich Kholstov. Member of the Dissertation Council of the «27 Scientific Centre» of the Ministry of Defence of the Russian Federation. Doctor of Chemical Sciences, Professor. Honored Chemist of the Russian Federation. Academician of the Russian Academy of Natural Sciences and the Academy of Military Sciences. Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences and the Russian Academy of Rocket and Artillery Sciences.

Viktor Aleksandrovich Kovtun. Head of the Centre. Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor.

Limited Liability Company «Scientific Research Institute of Elastomer Materials and Products». Perovsky Passage 2, Moscow 111024, Russian Federation.

Valentin Konstantinovich Gorelenkov. Leading Researcher. Doctor of Chemical Sciences, Professor. National University of Science and Technology MISIS. Leninsky Avenue 4, Moscow 119049, Russian Federation. Grant team member.

National University of Science and Technology MISIS. Leninsky Avenue 4, Moscow 119049, Russian Federation.

George Alexandrovich Frolov. Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor. Grant team member.

Ilya Vladimirovich Lyagin. Senior Researcher. Candidate of Chemical Sciences. Grant team member.

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry. Lenin Hills 1-3, Moscow 119991, Russian Federation

Nikolaj Alekseevich Stepanov. Candidate of Technical Sciences. Grant team member.

Elena Nikolayevna Efremenko. Laboratory Chief. Doctor of Biological Sciences, Professor. Grant team member.

Academy of the Federal Security Service of the Russian Federation, Instrument-making street, 35, Orel 302015, Russian Federation.

Alexander Georgievich Frolov. The Cadet of the Academy. Grant team member.

Contact information for all authors: 27nc_1@mil.ru

Contact person: Natalya Vasilyevna Zavyalova; 27nc_1@mil.ru