Поступила в редакцию *14.01.2022*

УДК 57.089.67 DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-1-50-65

Применение хитозана для придания антимикробной активности текстильным материалам

Д. С. Калугина[*], В. А. Захарова[*,1], Н. Р. Кильдеева[*,1]

** Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия*

Аннотация

В рамках сегодняшней ситуации всеобщей пандемии, в статье проведен обзор и анализ новых разработок и уже существующих технологических решений в области модификации текстильных материалов путем нанесения покрытий с выраженным антимикробным эффектом. В статье рассмотрены преимущества биоразлагаемого полисахарида хитозана, обладающего собственной антибактериальной активностью, в качестве альтернативного соединения, используемого на стадии заключительной отделки текстильных материалов различной природы. Изучены особенности влияния катионной природы природного органического полиэлектролита с высокой плотностью заряда на его свойства и области использования. Проанализированы факторы, обуславливающие биологическую антимикробную активность хитозана, его способность придавать текстильным материалам фунгицидные, бактериостатические, противогрибковые, противоаллергенные свойства. Проведен анализ механизма ингибирования микробов хитозаном за счет электростатического взаимодействия положительно заряженного полисахарида с отрицательно заряженной поверхностью многих грибов и бактерий, с последующей их гибелью. Рассмотрены перспективы использования хитозана в качестве антимикробного, антикоагулянтного, кровеостанавливающего, антистатического и улучшающего окраску покрытия текстильных материалов на основе разных типов волокон. В дополнение предоставлен ряд результатов исследований в области придания текстилю мягких асептических свойств, снижающих риск возникновения побочного токсического действия и снижающих экологическую нагрузку на окружающую среду.

Ключевые слова

Хитозан, антимикробные свойства, текстиль, заключительная отделка.

Введение

В связи с увеличением числа и обострением эпидемиологических ситуаций в глобальных масштабах, возрастает спрос на текстильные товары с антибактериальным покрытием, обладающие потенциальными преимуществами в сложившейся ситуации. В процессах обработки и отделки текстиля известен ряд химических веществ, способных придать

[1] *Для переписки:*

Email: vasilinaqss@gmail.com, kildeeva@mail.ru

изделию антисептические свойства [1], однако, многие из этих веществ токсичны для человека и, кроме того, создают экологическую нагрузку на окружающую среду как в процессе производства текстиля, так и в процессе его эксплуатации и переработки.

Анализ массива публикаций в научно-технических базах и высокорейтинговых периодических изданиях показывает значительно возросший на фоне сложившейся вирусологической обстановки научный интерес к поиску путей синтеза, технологии изготовления, модификации или обработки поверхности материалов различного рода антисептиками, использующимися для снижения активности, продуктивности или уничтожения потенциально патогенных микроорганизмов. Однако современные исследования показывают, что антисептики, широко используемые для обработки, проявляют соответствующую цитотоксичность и перекрестную реактивность. Очевидно, что будущие исследования должны быть направлены на изучение цитотоксичности и механизмов бактериальной устойчивости антисептиков, предназначенных для непосредственного контакта с кожными покровами человека, а также поиску биосовместимых аналогов с выраженным антимикробным эффектом к множеству известных штаммов микроорганизмов [2].

Соответственно, изучение антимикробного эффекта как на стадии изготовления, так и на стадии постобработки различных материалов является одним из актуальных направлений исследований и позволяет избежать возникновения любых нежелательных инфекций, цитотропизма и, как следствие, развития онкологических заболеваний, которые могут возникнуть несмотря на асептические условия труда и антибактериальную профилактику.

Использование хитозана для придания текстильным материалам антимикробных свойств

Значительное количество известных противомикробных препаратов включают в своем составе антибиотики, антимикробные пептиды (AMPs) или же ионы/оксиды металлов, четвертичные аммониевые соединения [3–6]. Из-за чрезмерного применения антибиотиков в лечебной практике их эффективность снижается вследствие возникновения бактериальной резистентности. Известно, что культуры микроорганизмов способны переносить генетическую информацию резистентности путем горизантольного переноса генов [7].

Выраженная устойчивость организма к воздействию антибиотиков, появление новых патогенных штаммов микроорганизмов, отсутствие эффективных терапевтических средств, привели к возникновению инфекционных заболеваний, которые до сих пор являются одной из основных причин недуга и смертности в современном обществе. В связи с этим значительно возросла необходимость в поиске и путях использования новых биоцидных агентов, в том числе антимикробных полимеров, как альтернативы терапии и дезинфекции [8]. С учетом вышеперечисленных факторов и зарекомендовавших себя тенденций в большом числе публикаций рассматривается использование полисахарида хитозана в качестве альтернативного соединения, используемого на стадии заключительной отделки текстильных изделий с целью придания им мягких асептических свойств.

Хитозан — важный и коммерчески доступный биополимер с уникальными химическими свойствами. Хитозан является полностью или частично N-деацетилированным производным хитина, вторым, после целлюлозы, наиболее распространенным полисахаридом [9]. Широкий

спектр применения хитозана объясняется его биоразлагаемостью, биосовместимостью, биоактивностью, выраженной антимикробной и противогрибковой активностью, нетоксичностью и универсальными сорбционными и гигиеническими свойствами, что делает хитозан привлекательным заменителем синтетических полимеров в фармацевтике и медицине, производстве бумаги, очистке сточных вод и других видах водоподготовки, биотехнологии, косметической и пищевой индустрии, в сельском хозяйстве и, особенно, в текстильной промышленности [10].

Большинство мономерных остатков хитозана представляют собой 2-2-дезокси-b-D-глюкопиранозу, содержащую реакционноспособные амино- и гидроксильные группы, свободную фракцию нуклеофильных аминогрупп контролирует степень деацетилирования [11]. Растворимость является ключевым фактором при химической модификации хитозана, образовании пленки или волокна, и его использовании в текстильном крашении или же отделке [12]. Однако, известно, что хитин и хитозан не растворяются в воде и водных растворах при нейтральном показателе pH [13]. Обширные внутримолекулярные водородные связи полукристаллического хитина затрудняют его растворение в разбавленных кислотах или органических растворителях, большинство из которых непригодны для использования в текстильной промышленности из-за их токсичности, коррозионной активности или мутагенных свойств. Хитозан легко растворяется в разбавленных растворах органических кислот за счет протонирования свободных аминогрупп при pH ниже 4,0. Катионная природа уксуснокислых растворов хитозана лежит в основе ряда его применений и модификаций, путем сшивания или привитой сополимеризации [14]. Количество растворителей для хитина и хитозана, влияющих на широту его применения, можно найти в литературе [15]. Как правило, растворимость хитина и хитозана уменьшается с увеличением молекулярного веса и степени деацетилирования (содержания свободных аминогрупп).

Собственная биологическая антимикробная активность хитозана, его способность придавать текстильным материалам фунгицидные, бактериостатические, противогрибковые, противоаллергенные свойства, повышать долговечность изделий хорошо изучена и сообщается рядом авторов [16–18]. В ряде исследований установлено, что данная активность хитозана и его производных обусловлена рядом факторов: молекулярной массой, степенью деацетилирования, степенью протонирования аминогрупп, видом микроорганизмов, наличием или отсутствием катионов металлов и т.д [19–21]. Механизм ингибирования микробов хитозаном обеспечивается взаимодействием положительно заряженного хитозана с отрицательно заряженной поверхностью многих грибов и бактерий, что вызывает обширные изменения поверхности, влияя на проницаемость микробов [17, 22], что в последствии вызывает потерю важных веществ, таких как электролиты, белки, аминокислоты и т. д. В результате электростатических взаимодействий хитозан подавляет метаболическую активность микроорганизмов, что в конечном итоге приводит к их гибели.

Например, установлено, что хитозан ингибирует рост Aspergillus niger [23]. Хитозан вызывал значительную утечку белковых материалов из A. niger при pH 4,8. При использовании хитозана с pH 7,6 и хитина с pH 4,8 утечки не происходит, что свидетельствует о том, что противогрибковая активность связана с поликатионной природой хитозана и непосредственно зависит от значения pH. Исследована утечка нуклеиновой кислоты, белка, глюкозы и

лактатдегидрогеназы из кишечной палочки (E. coli.) с последующей ее гибелью, при использовании хитозана [24]. Другой механизм ингибирования заключается в воздействии положительно заряженного хитозана на ДНК некоторых грибов и бактерий за счет проникновения в их мембрану и блокируя синтез РНК и белков [25]. Третий механизм основан на превосходной способности аминогрупп поглощать катионы металлов путем хелатирования, подавляя элементы спор и ингибирования питательных веществ, способствующих росту и пролиферации микробов [26].

Степень антимикробного действия хитозана зависит от следующих факторов, которые необходимо учитывать для эффективного применения хитозана в качестве антимикробного агента: молекулярного веса, степени деацетилирования, pH, температуры и т. д. Асептический эффект может быть усилен путем химической модификации. Однако проявление антимикробной активности хитозана в отношении широкого штамма микроорганизмов ограничено из-за его плохой растворимости при pH выше 6,5, при котором хитозан теряет свою катионную природу. Растворимость в воде является важным фактором для применения хитозана в качестве асептика. Простейшей производной формой хитозана, растворимой в широком диапазоне pH, является соль, которую получают путем растворения хитозана в соответствующей разбавленной кислоте. Коммерчески доступной солью является ацетат хитозана, проявляющий сильную антимикробную активность против различных штаммов бактерий и грибов [27]. Учитывая, что pH среды липополисахаридов и белков клеточной поверхности грамотрицательных бактерий ниже pKa хитозана и его производных, то электростатическое взаимодействие между поликатионной структурой и преимущественно анионными компонентами поверхности микроорганизмов формирует антибактериальную активность первого [19].

Химическая отделка волокнистых синтетических и натуральных материалов должна защищать не только пользователя текстильным товаром от патогенных микроорганизмов и запахов, но и защищать сам текстильный товар от повреждений, вызванных штаммом микроорганизмов, сопровождающихся обесцвечиванием, гниением и разложением, плесневением и выделением неприятных запахов. Промышленный текстиль, подверженный угнетению со стороны не только погодных условий, но и эпидемиологических ситуаций, а также предметы домашнего текстиля, часто нуждаются в антимикробной отделке. Текстильные изделия, особенно из натуральных волокон, являются благоприятной средой для роста микроорганизмов не только благодаря большой площади поверхности, но и влагопоглощающей и влагоудерживающей способности.

Известно, что в водных растворах хлопчатобумажные ткани приобретают отрицательный заряд, создание аппрета на основе ацетата хитозана приводит к изменению поверхностного заряда волокна на положительный, что объясняется повышением содержания на ткани протонированных групп хитозана, оказывая ингибирующее действие на микроорганизмы (рисунок 1), придавая текстильному изделию гигиенические и даже лечебные свойства, а также влияет на качество и стойкость окрашивания. Изучено влияние обработки хлопчатобумажной ткани хитозаном [28], обнаружено, что антимикробная активность обработанных тканей увеличивается с увеличением молекулярного веса хитозана, и асептический эффект более выражен при высоких концентрациях обработки (свыше 1,0%), показано сокращение штаммов микроорганизмов более чем на

90% (E. coli, Proteus Vulgaris и S. Aureus). Оценка тканей, обработанных хитозаном со степенью деацетилирования (0,86–0,89), показала, что увеличение молекулярного веса и концентрации хитозана при обработке увеличивает жесткость, однако, приводит к небольшому снижению прочности на растяжение.

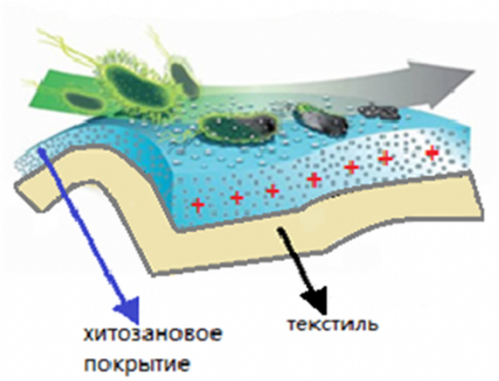


Рисунок 1 — Бактериостатический эффект: ингибирующее действие на микроорганизмы

Использование хитозана в качестве покрытия нетканого материала из синтетического полимера в виде прокладок для использования в пеленках и гигиенических целях, показывает более чем 90% снижение количества бактерий S. aureus, E. coli и P. vulgaris при 0,01–0,05% концентрации хитозана от массы полимера. Хитозановый олигомер наиболее эффективен против P. vulgaris, которая вызывает сыпь и раздражение при ношении подгузников. Обработанный хитозаном полипропиленовый нетканый материал показал увеличение жесткости, впитывающей способности и снижение воздухопроницаемости при увеличении молекулярного веса и концентрации хитозана [29].

Хитозан зарекомендовал себя в качестве безопасного антибактериального покрытия на текстильных изделиях, однако существует некие ограничения его эксплуатационной долговечности. Например, распространено использование хитозановых барьерных сеток для защиты и очистки от выхлопных газов участка бамбукового дерева [30]. Хитозановые барьерные сетки не только помогали сорбировать частицы пыли и тяжелых металлов, но и проявляли антибактериальную способность против грамотрицательных и грамположительных бактерий, способствующих гниению ствола, сетка не теряла прочности до 30 стирок.

Хитозан также известен в текстильной промышленности и в качестве красителя, загустителя и связующего вещества для пигментной печати целлюлозной ткани и для улучшения стойкости окрашенного текстиля [31]. Известно, что хлопок не всегда способен равномерно впитывать краситель, а хитозан может легко поглощать анионные красители (прямые, кислотные и т. д.) за счет электростатического притяжения благодаря своей катионной природе в кислых условиях. Сродство хитозана к хлопку обусловлено Ван-дер-Ваальсовскими взаимодействиями, возможностью образования водородных связей, а также путем поперечного сшивания целлюлозы и хитозана, с образованием основания Шиффа. Использование хитозана в качестве электролита для обработки хлопковых волокон анионными красителями вместо большого количества солей, экранирующих поверхностный заряд хлопка, снижает экологическую нагрузку на сточные воды, сокращая загрязнение рек и ручьев [32]. Обработка хлопчатобумажной ткани хитозаном не только сохраняет интенсивность цвета при многократном изгибе, увеличивая сопротивление к истираемости поверхности, но и сохраняет жесткость и прочность на разрыв [33].

В том случае, если текстильные материалы предназначены для использования в специальных целях: в медицине или биотехнологии, покрытие из хитозана способно выполнять роль носителя биологически активных соединений, которые

придают необходимую биологическую активность тканям или нетканым материалам.

Самым известным и простым отделочным процессом придания текстилю на основе хлопка антимикробных свойств, является его модификации наночастицами серебра. Наночастицы серебра зарекомендовали себя в качестве антимикробного реагента за счет ряда свойств, которые включают высокую удельную площадь поверхности и высокую активность против широкого спектра патогенов. Однако существуют опасения, что наночастицы Ag могут представляют риск для здоровья и влекут целый ряд экологических проблем [34]. В ходе исследований было установлено, что токсичность наносеребра вызвана отдельными ионами Ag+, перешедшими в раствор из коллоидных частиц, и сильно зависит от их концентрации [35]. Вышеперечисленные проблемы вызывают некоторое беспокойство в текстильной хлопковой промышленности, ограничивая применение серебряных наночастиц учеными и инженерами [36].

Для повышения адгезии между наночастицами серебра и поверхностью хлопкового волокна в последнее десятилетие было описано множество стратегий [37]. Наибольшее распространение получило использование полимерных связующих, поскольку они могут сочетать различные функциональные группы в одной полимерной цепи для выполнения двух задач одновременно: связывания с хлопковой тканью и иммобилизации наночастиц серебра. Однако следует учитывать тот факт, что наночастицы имеют большую удельную поверхность и высокую поверхностную энергию, вследствие чего они склонны к самоагрегации в процессе нанесения покрытия. Как вытекающий недостаток: более крупные агрегированные наночастицы легче удаляются с поверхности волокна. Поэтому важно учитывать, как их иммобилизацию, так и контролировать размер и дисперсию [38].

Аминогруппы хитозана способны образовывать координационные связи с наночастицами серебра, однако образование ковалентных связей с хлопковыми волокнами затруднено. Было предпринято множество попыток связать хитозановые цепи с поверхностью хлопка с помощью плазменной обработки, сшивки, окисления или травления поверхности. Но в большинстве этих методов обработки используются токсичные химические вещества или сложные процессы, несущие существенную экологическую нагрузку [39]. Решением проблемы обработки хлопка с целью придания антимикробной активности (рисунок 2) является покрытие коллоидным раствором, содержащим наночастицы серебра и карбоксиметилхитозан в качестве стабилизатора.



Рисунок 2 — Антимикробное действие хитозанового покрытия на текстильный материал, содержащего наночастицы серебра

Наличие как амино-, так и карбоксильных групп в цепи карбоксиметилхитозана способствует образованию координационных связей с наночастицами серебра и взаимодействует с гидроксильными группами целлюлозы, значительно увеличивая антибактериальный эффект против множества штаммов болезнетворных микроорганизмов [38].

Хитозан, а тем более его производные, частично растворимы в воде даже в

слабокислых средах, поэтому для расширения pH-области эксплуатации биологически активных материалов в состав аппретирующих растворов хитозана кроме антимикробных соединений вводят сшивающие реагенты. Сшивающие реагенты для получения на основе хитозана нетоксичных и сорбционно-активных материалов, а также дополнительной их функцоонализации с возможностью реализации не только ковалентных, но и ионных взаимодействий, представляют собой 2,4-производные 3-оксаглутарового альдегида (2,2'-оксидиацетальдегида) [40]. В нашей работе [41] показана возможность использования реакции сшивки хитозана или сульфата хитозана глутаровым альдегидом для получения ферментсодержащих салфеток и волокнистых биокатализаторов. Получены образцы с высокой стабильностью, сохраняющие до 70–100% активности нативного фермента. В работе авторов статьи [42] показана эффективность применения биокатализатора, содержащего органофосфатгидролазу для детоксикации фосфорорганических нейротоксинов (Рисунок 3).

Исследования в области создания текстиля медицинского назначения привели к прогрессу в области направленной модификации материалов, которые широко используются в качестве средств для ухода за ранами. В настоящее время широкое распространение получили текстильные раневые повязки с многофункциональным хитозановым покрытием, обеспечивающим биосовместимость, нетоксичность, эффективную сорбцию раневого экссудата.

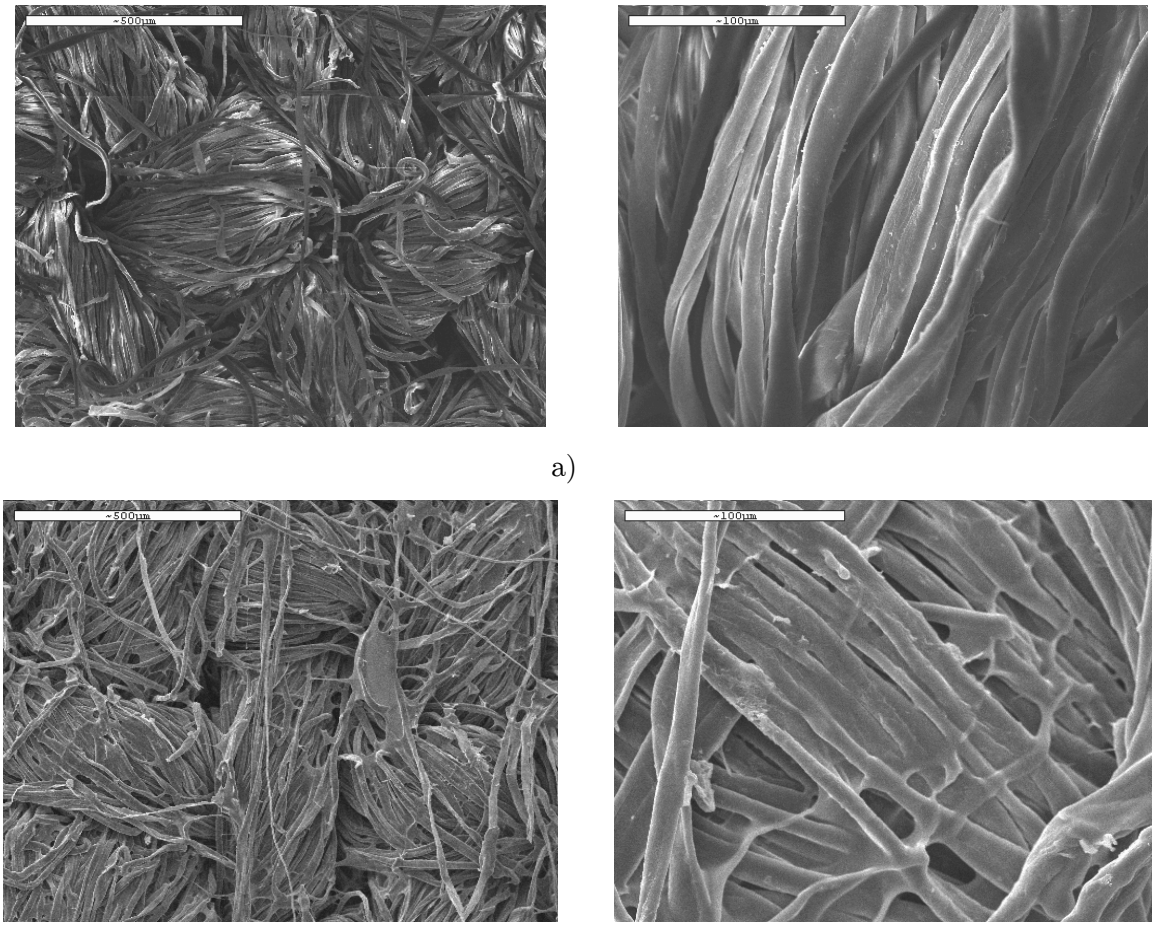


Рисунок 3 — Микрофотография поверхности образца бязи (а) и бязи, обработанной гелеобразующей композицией на основе СХ (б) [42].

Наиболее важные области применения хитозана в медицинском текстиле включают: антимикробную, антиодорную, коагулянтную, антистатическую и устойчивую к образованию складок отделку. Экологически чистый полисахарид хитозан используется в медицинском текстиле при отделке раневых повязок, пластырей, шовных нитей, нетканых материалов, благодаря его способности ускорять процесс регенерации ран, повышать свертываемость крови и обеспечивать длительный антибактериальный эффект [43].

В случае серьезных кожных повреждений, вызванных нарушением целостности кровеносных сосудов, необходимо остановить потерю крови до наступления шока или возможной смерти, например, с помощью процесса, называемого коагуляцией. Согласно исследованиям, хитозан обладает коагулянтным действием благодаря наличию положительного заряда, который может взаимодействовать с отрицательным поверхностным зарядом клеток крови. Таким образом, эритроциты образуют сгусток на ране, предотвращающий потерю крови [44].

Заключение

Медицинский текстиль является одним из наиболее быстро развивающихся секторов индустрии технического текстиля по сравнению с другими областями. В последние годы придание антимикробных свойств текстильным материалам является актуальной задачей благодаря своему потенциалу для снижения распространения инфекции в медицинских учреждениях, учреждениях здравоохранения, местах большого скопления людей. Антимикробные свойства могут повысить эксплуатационные характеристики и срок службы текстильных товаров массового потребления.

Хитозан зарекомендовал себя в качестве отделочного агента, обеспечивающего бактериостатическую активность различного рода текстильных материалов. Дополнительно хитозан обладает рядом других уникальных свойств: биосовместимостью, отсутствием токсичности и аллергенности, неканцерогенностью, воздухопроницаемостью. Хитозан уже широко используются для изготовления и отделки различных материалов и медицинского текстиля. Кроме того, наличие свободных аминогрупп позволяет проводить специфические модификации. Благодаря особенностям химического строения и структуры хитозан и его производные имеют хорошие перспективы использования в качестве антимикробных, антикоагулянтных, кровеостанавливающих, антистатических и улучшающих окраску покрытий текстильных материалов на основе разных типов волокон.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Husain, Q. Potential applications of the oxidoreductive enzymes in the decolorization and detoxification of textile and other synthetic dyes from polluted water: A review. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2006, v. 26(4), pp. 201–221.

DOI: 10.1080/07388550600969936

[2]. Hirsch T. et al. Antiseptics in surgery. *Eplasty*, 2010, vol. 10.

[3]. Pandey H. et al. Controlled drug release characteristics and enhanced antibacterial effect of graphene nanosheets containing gentamicin sulfate. *Nanoscale*, 2011, vol. 3, № 10, pp. 4104–4108.

DOI: 10.1039/C1NR10661A

[4]. Jia Z. et al. Synthesis and antibacterial activities of quaternary ammonium salt of chitosan. *Carbohydrate research*, 2001, vol. 333, № 1, pp. 1-6.

DOI: 10.1016/s0008-6215(01)00112-4

[5]. Liu Y. et al. Excellent antimicrobial properties of mesoporous anatase TiO2 and Ag/TiO2 composite films. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, vol. 114, № 1-3, pp. 431-439.

DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.01.032

[6]. Wang L. et al. The promotion of antimicrobial activity on silicon substrates using a “click” immobilized short peptide. *Chemical Communications*, 2014, vol. 50, №. 8, pp. 975-977. DOI: 10.1039/c3cc47922f

[7]. Ng V. W. L. et al. Antimicrobial hydrogels: A new weapon in the arsenal against multidrug-resistant infections. *Advanced drug delivery reviews*, 2014, vol. 78, pp. 46–62. DOI: 10.1016/j.addr.2014.10.028

[8]. Sahariah P., Masson M. Antimicrobial chitosan and chitosan derivatives: a review of the structure–activity relationship. *Biomacromolecules*, 2017, vol. 18, № 11, pp. 3846–3868

DOI: 10.1021/acs.biomac.7b01058

[9]. Lim, S.-H., & Hudson, S. M. Review of Chitosan and Its Derivatives as Antimicrobial Agents and Their Uses as Textile Chemicals. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 2003, vol. 43(2), pp. 223–269. DOI: 10.1081/MC-120020161

[10]. Перминов П.А., Кильдеева Н.Р., Тимофеева Л.М и др. *Химия и химическая технология*, 2007, Т. 50(3), С. 53.

[11]. Ravi Kumar, M. N. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*, 2000, vol. 46(1), pp. 1–27.

DOI: 10.1016/S1381-5148(00)00038-9

[12]. Kong M, Chen XG, Xing K, Park HJ. Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: a state of the art review. *Int J. Food Microbiol*, 2010, vol. 144, pp. 51–63. DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2010.09.012

[13]. Piron, E., Accominotti, M., & Domard, A. Interaction between Chitosan and Uranyl Ions. Role of Physical and Physicochemical Parameters on the Kinetics of Sorption. *Langmuir*, 1997, vol. 13(6), pp. 1653–1658. DOI: 10.1021/la960765d

[14]. Soares, L.S.; Perim, R.B.; de Alvarenga, E.S.; Guimarães, L.M.; Teixeira, A.V.N.C.; Coimbra, J.S.D.R.; de Oliveira, E.B. Insights on physicochemical aspects of chitosan dispersion in aqueous solutions of acetic, glycolic, propionic or lactic acid. *Int. J. Biol. Macromol*, 2019, vol. 128, p. 140–148. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.01.106

[15]. Rathke,T.; Hudson,S. Review of chitin and chitosan as fiber and film former. *J. Macromol. Sci. R. M. C.*, 1994, vol. 34(3), pp. 375–437.

[16]. Tsai,G.-J.; Su,W.-H. Antibacterial activity of shrimp chitosan against Escherichia coli. *J. Food Protect*, 1999, vol. 62(3), pp. 239–243.

DOI: 10.1080/15321799408014163

[17]. Jeon,Y.-J.; Kim,S.-K. Production of chitoologosaccharides using an ultrafiltration membrane reactor and their antibacterial activity. *Carbohyd. Polym*, 2000, vol. 41, pp. 133–141.

DOI: 10.1016/S0144-8617(99)00084-3

[18]. Водякова М.А., Касаткина М.А., Кильдеева Н.Р., Марквичева Е.А. Композиционные ковалентно сшитые гидрогели на основе хитозана и гиалуроновой кислоты для тканевой инженерии. *XXIX Зимняя Молодежная Научная Школа «Перспективные направления физико-химической биологии и биотехнологии»*, 2017. С. 162

[19]. Kong M. et al. Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: a state of the art review. *International journal of food microbiology*, 2010, vol. 144, № 1, pp. 51–63.

DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2010.09.012

[20]. Куликов, С. Н., Хайруллин, Р. З. Влияние структуры на биоцидные свойства хитозанового полимера. *Вестник Казанского технологического университета*, (2016), 19 (6), с. 152–155.

[21]. Чернышова Е. Б. Модификация пленочных материалов на основе хитозана низкомолекулярными и полимерными альдегидами: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук (02.00.06). / Е. Б. Чернышова. // Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» — Волгоград, 2018. 95 с.

[22]. J., Wu, Y., Zhao, L. Antibacterial activity and mechanism of chitosan with ultra-high molecular weight. *Carbohyd. Polym.*, 2016, vol. 148, pp. 200–205. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.04.025

[23]. Sebti, I., Martial-Gros, A., Carnet-Pantiez, A., Grelier, S., & Coma, V. Chitosan polymer as bioactive coating and film against Aspergillus niger contamination. *Journal of Food Science*, 2005, v. 70(2), pp. 100–M104. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2005.tb07098.x

[24]. Möller, H., Grelier, S., Pardon, P., & Coma, V. Antimicrobial and physicochemical properties of chitosan–HMPC based films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, vol. 52, pp. 6585–6591. DOI: 10.1021/jf0306690

[25]. Hadwiger L. A., Kendra D. F., Fristensky B. W., Wagoner W. Chitosan both activates genes in plants and inhibits RNA synthesis in fungi. In Chitin in Nature and Technology; Muzzarelli R., Jeuniaux C., Gooday G. W., Eds.; Plenum Press: New York, 1986, pp. 209–214.

DOI: 10.1007/978-1-4613-2167-5_28

[26]. Ferrero, F., Periolatto, M. Antimicrobial finish of textiles by chitosan UV curing. J. Nanosci Nanotechnol, 2012, vol. 12, pp. 4803–4810. DOI: 10.1166/jnn.2012.4902

[27]. Begin, A.; Van Calsteren, M.R. Antimicrobial films produced from chitosan. *Int. J. Biol. Macromol*, 1999, vol. 26, pp. 63–67. DOI: 10.1016/s0141-8130(99)00064-1

[28]. Shin,Y.; Yoo,D.I.; Jang,J. Molecular weight effect on antimicrobial activity of chitosan treated cotton fabrics. *J. Appl. Polym.* Sci, 2001, vol. 80, pp. 2495–2501. DOI: 10.1002/app.1357

[29]. Shin,Y.; Min,K.; Kim,H.-K. Antimicrobial finishing of polypropylene nonwoven fabric by treatment with chitosan. In Advances in Chitin Science, Domard, A., Roberts, G. A. F., Varum, K. M., Eds.; Jacques Andre´ Publisher: Lyon,France, 1997, vol. II, pp. 771–778.

[30]. M. D. Teli, Javed Sheikh, Extraction of chitosan from shrimp shells waste and application in antibacterial finishing of bamboo rayon, *Int. J. Biol. Macromol*, 2012, vol. 50, pp. 1195–1200.

DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2012.04.003

[31]. J. Shao, Y. Yang, Q. Zhong, Studies on preparation of oligoglucosamine by oxidative degradation under microwave irradiation. *Polym. Degrad. Stab*, 2003, vol. 82, pp. 395–398.

DOI:10.1016/S0141-3910(03)00177-0

[32]. Schlaeppi,F. Optimizing textile wet processes to reduce environmental impact. *Text. Chem. Color*, 1998, vol. 30(4), pp. 19–26.

[33]. Shin,Y.; Yoo,D.I. Use of chitosan to improve dyeability of DP finished cotton (I). *J. Korean Fiber Soc*, 1995, vol. 32 (5), pp. 520–526.

[34]. Hernández-Arteaga A. et al. Diagnosis of breast cancer by analysis of sialic acid concentrations in human saliva by surface-enhanced Raman spectroscopy of silver

nanoparticles. *Nano Research*, 2017, vol. 10, № 11, pp. 3662–3670.

DOI: 10.1007/s12274-017-1576-5

[35]. Parham S. et al. In Situ Synthesis of Silver Nanoparticles for Ag-NP/Cotton Nanocomposite and Its Bactericidal Effect. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2017, vol. 64, № 11, pp. 1286–1293.

DOI: 10.1002/jccs.201700157

[36]. Limpiteeprakan P. et al. Release of silver nanoparticles from fabrics during the course of sequential washing. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, vol. 23, № 22, pp. 22810–22818.

DOI:10.1007/s11356-016-7486-3

[37]. He S. et al. Flexible and highly conductive Ag/G-coated cotton fabric based on graphene dipping and silver magnetron sputtering. *Cellulose*, 2018, vol. 25, №. 6, pp. 3691-3701.

DOI:10.1007/s10570-018-1821-4

[38]. Xu Q. B. et al. One-pot fabrication of durable antibacterial cotton fabric coated with silver nanoparticles via carboxymethyl chitosan as a binder and stabilizer. *Carbohydrate polymers*, 2019, vol. 204, pp. 42–49. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.09.089

[39]. Dechojarassri D. et al. Adsorption and desorption behaviors of cesium on rayon fibers coated with chitosan immobilized with Prussian blue. *International journal of biological macromolecules*, 2017, vol. 104, pp. 1509–1516.

DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.03.056

[40]. Михайлов С. Н. и др. Новые сшивающие реагенты для получения биосовместимых материалов на основе хитозана. — 2011.

[41]. Кильдеева Н.Р., Касаткина М.А. Способ получения пленок на основе хитозана с использованием ионных сшивающих реагентов : пат. 2586697 РФ : МПК C08J 5/18; патентообладатель ФГБОУ ВПО МГУДТ. — №2014151870/05; заяв нл. 22.12.2014 ; опубл. 10.06.2016, Бюл. № 16. — 8 с.

[42]. Efremenko E., Peregudov A., Kildeeva N., Perminov P., Varfolomeyev S. New enzymatic immobilized biocatalysts for detoxification of organophosphorus compounds. *Biocatalysis and Biotransformation*, 2005, vol. 23 (2), pp. 103–108.

DOI: 10.1080/10242420500132474

[43]. Shirvan A. R., Shakeri M., Bashari A. Recent advances in application of chitosan and its derivatives in functional finishing of textiles. *The impact and prospects of green chemistry for textile technology*, 2019, pp. 107-133.

DOI: 10.1016/B978-0-08-102491-1.00005-8

[44]. Li T. T. et al. Highly absorbent antibacterial hemostatic dressing for healing severe hemorrhagic wounds. *Materials*, 2016, v. 9, № 9, pp. 793. DOI: 10.3390/ma9090793

Калугина Дарья Сергеевна — студент, кафедра Химии и технологии полимерных материалов и нанокомпозитов, Российский государственный университет имени А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1).

Захарова Василина Александровна — аспирант, ассистент преподавателя кафедры Химии и технологии полимерных материалов и нанокомпозитов, Российский государственный университет имени А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1).

Кильдеева Наталия Рустемовна — д–р хим. наук, заведующая кафедрой Химии и технологии полимерных материалов и нанокомпозитов, Российский государственный университет имени А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1).

The use of chitosan to impart antimicrobial activity to textile materials

D. S. Kalugina[*], V. A. Zakharova[*,1], N. R. Kildeeva[*]

** The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russia*

Abstract

In the current situation of the general pandemic, the article reviews and analyzes new developments and already existing technological solutions in the field of modification of textile materials by coating, with a pronounced antimicrobial effect. The advantages of the biodegradable polysaccharide chitosan, which has its own antibacterial activity, are considered in the article as an alternative compound used at the stage of final finishing of textile materials of different nature. The peculiarities of the influence of the cationic nature of natural organic polyelectrolyte solutions possessing a high charge density on the fields of its applications and properties have been studied. The factors causing the biological antimicrobial activity of chitosan, its ability to impart fungicidal, bacteriostatic, antifungal and anti-allergenic properties to textile materials have been analyzed. The analysis of the mechanism of microbes inhibition by chitosan due to electrostatic interaction of positively charged polysaccharide with negatively charged surface of many fungi and bacteria with their subsequent destruction is carried out. The prospects for using chitosan as an antimicrobial, anticoagulant, blood-stopping, antistatic and color-enhancing coating of textile materials based on different types of fibers are considered. In addition, the authors provide a number of research results in the field of imparting soft aseptic properties to textiles, reducing the risk of adverse toxic effects and reducing the ecological burden on the environment.

Keywords

Chitosan, antimicrobial properties, textiles, textiles finishing.

[1] *Corresponding author*

Email: vasilinaqss@gmail.com

REFERENCES

[1]. Husain, Q. Potential applications of the oxidoreductive enzymes in the decolorization and detoxification of textile and other synthetic dyes from polluted water: A review. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2006, v. 26(4), pp. 201–221.

DOI: 10.1080/07388550600969936

[2]. Hirsch T. et al. Antiseptics in surgery. *Eplasty*, 2010, vol. 10.

[3]. Pandey H. et al. Controlled drug release characteristics and enhanced antibacterial effect of graphene nanosheets containing gentamicin sulfate. *Nanoscale*, 2011, vol. 3, № 10, pp. 4104–4108.

DOI: 10.1039/C1NR10661A

[4]. Jia Z. et al. Synthesis and antibacterial activities of quaternary ammonium salt of chitosan. *Carbohydrate research*, 2001, vol. 333, № 1, pp. 1-6.

DOI: 10.1016/s0008-6215(01)00112-4

[5]. Liu Y. et al. Excellent antimicrobial properties of mesoporous anatase TiO2 and Ag/TiO2 composite films. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, vol. 114, № 1-3, pp. 431-439.

DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.01.032

[6]. Wang L. et al. The promotion of antimicrobial activity on silicon substrates using a “click” immobilized short peptide. *Chemical Communications*, 2014, vol. 50, №. 8, pp. 975-977. DOI: 10.1039/c3cc47922f

[7]. Ng V. W. L. et al. Antimicrobial hydrogels: A new weapon in the arsenal against multidrug-resistant infections. *Advanced drug delivery reviews*, 2014, vol. 78, pp. 46–62. DOI: 10.1016/j.addr.2014.10.028

[8]. Sahariah P., Masson M. Antimicrobial chitosan and chitosan derivatives: a review of the structure–activity relationship. *Biomacromolecules*, 2017, vol. 18, № 11, pp. 3846–3868

DOI: 10.1021/acs.biomac.7b01058

[9]. Lim, S.-H., & Hudson, S. M. Review of Chitosan and Its Derivatives as Antimicrobial Agents and Their Uses as Textile Chemicals. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 2003, vol. 43(2), pp. 223–269. DOI: 10.1081/MC-120020161

[10]. Perminov P.A., Kildeeva N.R., Timofeeva L.M. et al. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Chemistry and chemical technology.], 2007, vol. 50(3), pp. 53. (In Russ.)

[11]. Ravi Kumar, M. N. A review of chitin and chitosan applications. Reactive and Functional Polymers, 2000, vol. 46(1), pp. 1–27.

DOI: 10.1016/S1381-5148(00)00038-9

[12]. Kong M, Chen XG, Xing K, Park HJ. Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: a state of the art review. *Int J. Food Microbiol*, 2010, vol. 144, pp. 51–63. DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2010.09.012

[13]. Piron, E., Accominotti, M., & Domard, A. Interaction between Chitosan and Uranyl Ions. Role of Physical and Physicochemical Parameters on the Kinetics of Sorption. *Langmuir*, 1997, vol. 13(6), pp. 1653–1658. DOI: 10.1021/la960765d

[14]. Soares, L.S.; Perim, R.B.; de Alvarenga, E.S.; Guimarães, L.M.; Teixeira, A.V.N.C.; Coimbra, J.S.D.R.; de Oliveira, E.B. Insights on physicochemical aspects of chitosan dispersion in aqueous solutions of acetic, glycolic, propionic or lactic acid. *Int. J. Biol. Macromol*, 2019, vol. 128, p. 140–148. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.01.106

[15]. Rathke,T.; Hudson,S. Review of chitin and chitosan as fiber and film former. *J. Macromol. Sci. R. M. C.,* 1994, vol. 34(3), pp. 375–437.

[16]. Tsai,G.-J.; Su,W.-H. Antibacterial activity of shrimp chitosan against Escherichia coli. *J. Food Protect*, 1999, vol. 62(3), pp. 239–243.

DOI: 10.1080/15321799408014163

[17]. Jeon,Y.-J.; Kim,S.-K. Production of chitoologosaccharides using an ultrafiltration membrane reactor and their antibacterial activity. *Carbohyd. Polym*, 2000, vol. 41, pp. 133–141.

DOI: 10.1016/S0144-8617(99)00084-3

[18]. Vodyakova M.A., Kasatkina M.A., Kildeeva N.R., Markvicheva E.A. Kompozitsionnyye kovalentno sshityye gidrogeli na osnove khitozana i gialuronovoy kisloty dlya tkanevoy inzhenerii [Composite covalently cross-linked hydrogels based on chitosan and hyaluronic acid for tissue engineering]. *XXIX Zimnyaya Molodezhnaya Nauchnaya Shkola «Perspektivnyye napravleniya fiziko-khimicheskoy biologii i biotekhnologii»* [XXIX Winter Youth Scientific School "Perspective directions of physical and chemical biology and biotechnology"], 2017, p. 162 (In Russ.)

[19]. Kong M. et al. Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: a state of the art review. *International journal of food microbiology*, 2010, vol. 144, № 1, pp. 51–63.

DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2010.09.012

[20]. Kulikov, S. N., Khairullin, R. Z. Vliyaniye struktury na biotsidnyye svoystva khitozanovogo polimera. [Influence of structure on biocidal properties of chitosan polymer]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], (2016), 19 (6), pp. 152-155. (In Russ.)

[21]. Chernyshova E.B. Modifikatsiya plenochnykh materialov na osnove khitozana nizkomolekulyarnymi i polimernymi al'degidami: avtoreferat dissertatsii na soiskaniye uchenoy stepeni kandidata khimicheskikh nauk (02.00.06). [Modification of film materials based on chitosan with low molecular weight and polymeric aldehydes: abstract of the dissertation for the degree of candidate of chemical sciences (02.00.06).] / E. B. Chernyshov. Federal'noye gosudarstvennoye byudzhetnoye obrazovatel'noye uchrezhdeniye vysshego obrazovaniya «Volgogradskiy gosudarstvennyy tekhnicheskiy universitet» [Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Volgograd State Technical University"] – Volgograd, 2018. 95 p. (In Russ.)

[22]. J., Wu, Y., Zhao, L. Antibacterial activity and mechanism of chitosan with ultra high molecular weight. *Carbohyd. Polym.*, 2016, vol. 148, pp. 200–205. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.04.025

[23]. Sebti, I., Martial-Gros, A., Carnet-Pantiez, A., Grelier, S., & Coma, V. Chitosan polymer as bioactive coating and film against Aspergillus niger contamination. *Journal of Food Science*, 2005, v. 70(2), pp. 100–M104. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2005.tb07098.x

[24]. Möller, H., Grelier, S., Pardon, P., & Coma, V. Antimicrobial and physicochemical properties of chitosan–HMPC based films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, vol. 52, pp. 6585–6591. DOI: 10.1021/jf0306690

[25]. Hadwiger L. A., Kendra D. F., Fristensky B. W., Wagoner W. Chitosan both activates genes in plants and inhibits RNA synthesis in fungi. In Chitin in Nature and Technology; Muzzarelli R., Jeuniaux C., Gooday G. W., Eds.; Plenum Press: New York, 1986, pp. 209–214.

DOI: 10.1007/978-1-4613-2167-5_28

[26]. Ferrero, F., Periolatto, M. Antimicrobial finish of textiles by chitosan UV curing. *J. Nanosci Nanotechnol*, 2012, vol. 12, pp. 4803–4810. DOI: 10.1166/jnn.2012.4902

[27]. Begin, A.; Van Calsteren, M.R. Antimicrobial films produced from chitosan. *Int. J. Biol. Macromol*, 1999, vol. 26, pp. 63–67. DOI: 10.1016/s0141-8130(99)00064-1

[28]. Shin,Y.; Yoo,D.I.; Jang,J. Molecular weight effect on antimicrobial activity of chitosan treated cotton fabrics. J. Appl. Polym. Sci, 2001, vol. 80, pp. 2495–2501. DOI: 10.1002/app.1357

[29]. Shin,Y.; Min,K.; Kim,H.-K. Antimicrobial finishing of polypropylene nonwoven fabric by treatment with chitosan. In Advances in Chitin Science, Domard, A., Roberts, G. A. F., Varum, K. M., Eds.; Jacques Andre´ Publisher: Lyon,France, 1997, vol. II, pp. 771–778.

[30]. M. D. Teli, Javed Sheikh, Extraction of chitosan from shrimp shells waste and application in antibacterial finishing of bamboo rayon, *Int. J. Biol. Macromol*, 2012, vol. 50, pp. 1195–1200.

DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2012.04.003

[31]. J. Shao, Y. Yang, Q. Zhong, Studies on preparation of oligoglucosamine by oxidative degradation under microwave irradiation. *Polym. Degrad. Stab*, 2003, vol. 82, pp. 395–398.

DOI:10.1016/S0141-3910(03)00177-0

[32]. Schlaeppi,F. Optimizing textile wet processes to reduce environmental impact. *Text. Chem. Color*, 1998, vol. 30(4), pp. 19–26.

[33]. Shin,Y.; Yoo,D.I. Use of chitosan to improve dyeability of DP finished cotton (I). *J. Korean Fiber Soc*, 1995, vol. 32 (5), pp. 520–526.

[34]. Hernández-Arteaga A. et al. Diagnosis of breast cancer by analysis of sialic acid concentrations in human saliva by surface-enhanced Raman spectroscopy of silver nanoparticles. *Nano Research*, 2017, vol. 10, № 11, pp. 3662–3670.

DOI: 10.1007/s12274-017-1576-5

[35]. Parham S. et al. In Situ Synthesis of Silver Nanoparticles for Ag-NP/Cotton Nanocomposite and Its Bactericidal Effect. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2017, vol. 64, № 11, pp. 1286–1293.

DOI: 10.1002/jccs.201700157

[36]. Limpiteeprakan P. et al. Release of silver nanoparticles from fabrics during the course of sequential washing. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, vol. 23, № 22, pp. 22810–22818.

DOI:10.1007/s11356-016-7486-3

[37]. He S. et al. Flexible and highly conductive Ag/G-coated cotton fabric based on graphene dipping and silver magnetron sputtering. *Cellulose*, 2018, vol. 25, №. 6, pp. 3691-3701.

DOI:10.1007/s10570-018-1821-4

[38]. Xu Q. B. et al. One-pot fabrication of durable antibacterial cotton fabric coated with silver nanoparticles via carboxymethyl chitosan as a binder and stabilizer. *Carbohydrate polymers*, 2019, vol. 204, pp. 42–49. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.09.089

[39]. Dechojarassri D. et al. Adsorption and desorption behaviors of cesium on rayon fibers coated with chitosan immobilized with Prussian blue. *International journal of biological macromolecules*, 2017, vol. 104, pp. 1509–1516.

DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.03.056

[40]. Mikhailov S. N. et al. Novyye sshivayushchiye reagenty dlya polucheniya biosovmestimykh materialov na osnove khitozana [New cross-linking reagents for obtaining biocompatible materials based on chitosan]. – 2011. (In Russ.)

[41]. Kildeeva N.R., Kasatkina M.A. Sposob polucheniya plenok na osnove khitozana s ispol'zovaniyem ionnykh sshivayushchikh reagentov [Method for producing films based on chitosan using ionic cross-linking reagents]: Pat. 2586697 RF : IPC C08J 5/18;

patentoobladatel' FGBOU VPO MGUDT [Patent holder FGBOU VPO MGUDT]. - No. 2014151870/05; application nl. 12/22/2014; publ. 06/10/2016, Bull. No. 16. – 8 p. (In Russ.)

[42]. Efremenko E., Peregudov A., Kildeeva N., Perminov P., Varfolomeyev S. New enzymatic immobilized biocatalysts for detoxification of organophosphorus compounds. *Biocatalysis and Biotransformation*, 2005, vol. 23 (2), pp. 103–108.

DOI: 10.1080/10242420500132474

[43]. Shirvan A. R., Shakeri M., Bashari A. Recent advances in application of chitosan and its derivatives in functional finishing of textiles. *The impact and prospects of green chemistry for textile technology*, 2019, pp. 107-133.

DOI: 10.1016/B978-0-08-102491-1.00005-8

[44]. Li T. T. et al. Highly absorbent antibacterial hemostatic dressing for healing severe hemorrhagic wounds. *Materials,* 2016, v. 9, № 9, pp. 793. DOI: 10.3390/ma9090793

Kalugina D. S. — Student, Department of Chemistry and Technology of Polymeric Materials and Nanocomposites, The Kosygin State University of Russia (Malaya Kaluzhskaya st., 1, Moscow, 119071, Russian Federation).

Zakharova V. A. — Postgraduate student, assistant lecturer, Department of Chemistry and Technology of Polymeric Materials and Nanocomposites, The Kosygin State University of Russia (Malaya Kaluzhskaya st., 1, Moscow, 119071, Russian Federation).

Kildeeva N. R. — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Head of the Department of Chemistry and Technology of Polymeric Materials and Nanocomposites, The Kosygin State University of Russia (Malaya Kaluzhskaya st., 1, Moscow, 119071, Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Применение хитозана для придания антимикробной активности текстильным материалам / Д. С. Калугина, В. А. Захарова, Н. Р. Кильдеева // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 1. С. 50 – 65.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-1-50-65

Please cite this article as:

Kalugina D. S., Zakharova V. A., Kildeeva N. R. The use of chitosan to impart antimicrobial activity to textile materials. Industrial processes ang Technologies, 2022, vol. 2., no. 1, pp. 50 – 65

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-1-50-65