

**КАЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ХЛОПЧАТОБУМАЖНЫХ
ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
БИКОМПОНЕНТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ**

**QUALITATIVE ASSESSMENT OF COTTON TEXTILE MATERIALS
MODIFIED WITH BICOMPONENT METALLIC NANOPARTICLES**

Е.В. КУДРЯВЦЕВА, А.А. БУРИНСКАЯ

E.V. KUDRIAVTSEVA, A.A. BURINSKAYA

(Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна)

(Saint-Petersburg State University of Technology and Design)

E-mail: ekaterina.kudr@bk.ru

*В статье рассмотрены способы получения модифицированных биметаллическими наночастицами медь-серебро тканей и трикотажа из хлопчатобумажных волокон. Такая модификация позволяет придать антимикробные и противогрибковые свойства, а также устойчивость к микробиологическому разрушению. Кроме того, наблюдается колористический эффект: цвета от золотисто желтого до насыщенного коричневого. Полученная окраска характеризовалась спектрами отражения, зафиксированными с помощью спектрофотометра фирмы SHIMADZU UV-2401PC. Изменения поверхности модифицированных субстратов определялись с использованием эмиссионного сканирующего электронного микроскопа HITACHI S-4700. Механизм взаимодействия наночастиц с волокнистым материалом характеризовался методами ИК-Фурье спектроскопии и КР-спектроскопии и рентгеновского рассеяния, зафиксированного с помощью рентгеновского дифрактометра PANalytical X'Pert PRO Extended. Тесты на антибактериальное действие модифицированных образцов показали снижение колониеобразующих единиц (КОЕ) микроорганизмов *S. aureus* и *E.coli* в 1 мл питательного бульона на 4...5 порядков по сравнению с контрольным образцом (10^8 КОЕ/мл) за 24 часа. Подтверждено противогрибковое действие модифицированных образцов против *Penicillium chrysogenum*. Установлена устойчивость к микробиологическому разрушению по ГОСТ 9.060–75. Полученные антибактериальные материалы были подвергнуты многократным стиркам в соответствии с ГОСТ Р ИСО 105-C06-2011 для определения прочности фиксации наночастиц в субстратах. Модифицированные бикомпонентными наночастицами материалы не являются токсичными, что подтверждено тестами по чувствительности дрожжевой культуры *S. cerevisiae*.*

The article discusses methods for obtaining cotton fabrics and knitwear modified with bimetallic copper-silver nanoparticles. This modification makes it possible to impart antimicrobial and antifungal properties, as well as resistance to microbiological degradation. In addition, there is a colour effect: colours vary from golden yellow to deep brown. The resulting colour was characterized by reflection spectra recorded using a SHIMADZU UV-2401PC spectrophotometer. Changes in the surface of the modified substrates were determined using an emission scanning electron microscope HI-TACH S-4700. The mechanism of interaction of nanoparticles with fibrous material was characterized by the methods of IR-Fourier spectroscopy and

Raman spectroscopy and X-ray scattering recorded using the X-ray diffractometer PANalytical X'Pert PRO Extended. Tests for the antibacterial activity of modified samples showed a decrease in colony-forming units (CFU) of S. aureus and E. coli microorganisms in 1 ml of nutrient broth by 4–5 orders of magnitude compared with the control sample (10^8 CFU/ml) in 24 hours. The antifungal activity of modified samples against Penicillium chrysogenum was confirmed. Resistance to microbiological destruction was established according to GOST 9.060-75. The resulting antibacterial materials were subjected to repeated washing in accordance with GOST R ISO 105-C06-2011 to determine the strength of fixation of nanoparticles in substrates. Materials modified with bicomponent nanoparticles are not toxic, which was confirmed by tests on the sensitivity of the yeast culture S. cerevisiae.

Ключевые слова: биметаллические наночастицы, медь, серебро, модифицированные волокнистые материалы, хлопчатобумажная ткань, антимикробные, противогрибковые свойства, бактерицидное действие.

Keywords: bimetallic nanoparticles, copper, silver, modified fibres, cotton fabric, antimicrobial, antifungal, bactericidal properties.

Серебро – природный элемент, используемый уже многие тысячелетия для изготовления монет и украшений, предметов интерьера и посуды, для очистки воды и для лечения различных заболеваний.

Александр Македонский (335 г. до н.э.) хранил воду в серебряных сосудах во время военных кампаний. Древние греки и римляне также применяли серебро для этих целей, чтобы сохранять воду свежей. В древних средиземноморских и восточных культурах серебряные колбы и контейнеры использовались для хранения различных жидкостей, чтобы предотвратить их порчу, а серебряная фольга применялась для предотвращения развития инфекций в открытых ранах.

Ионизированное серебро (Ag^+) известно своими антибактериальными свойствами и применяется в лечении ожоговых поражений кожи уже более 200 лет.

Действие наночастиц серебра на бактерии объясняется способностью высвободить ионы Ag^+ , которые проникают через мембрану бактерии, взаимодействуют с ее ДНК, белками цитоплазмы и клеточной мембраны, повреждают дыхательную цепь переноса электронов (электрон-транспортную цепь), тем самым препятствуя росту и размножению бактерии и уничтожая ее [1...6]. Активные формы кислорода (АФК), такие как супероксид ($\cdot O_2^-$) и гидроксиль-

ный радикал ($\cdot OH$), могут образовываться в результате реакции ионов Ag^+ с молекулярным кислородом во внешней и внутренней среде бактерий [6].

Важной особенностью микроорганизмов является образование биопленок, более стабильных и менее чувствительных к воздействию антибактериальных агентов, по сравнению с единичными бактериальными клетками. В составе таких биопленок могут присутствовать резистентные к наночастицам серебра штаммы [7], [8], например, микобактерии *Agr-1* [9]. Таким образом, проникновение высвобожденных ионов Ag^+ внутрь такой биопленки будет затруднено [10]. Однако биметаллические наночастицы медь-серебро способны проникать в мембрану резистентных к серебру штаммов микроорганизмов и тем самым уничтожить бактерию изнутри [9].

Способы получения металлических наночастиц разнообразны: для их реализации необходимо применение дорогостоящего энергозатратного оборудования (физические методы) или вспомогательных веществ и компонентов, необходимых для обеспечения стабильности получаемых наносистем (химические методы). Многие вещества, используемые для получения металлических наночастиц, являются опасными химикатами, загрязняют окружающую среду, они осаждаются на оболочке

синтезированных наночастиц и могут являться причиной аллергических реакций при контакте человека с наноматериалом.

Таким образом, поиск экологичных и простых для реализации в условиях промышленности способов синтеза металлических наночастиц имеет особую значимость в наше время.

По результатам проведенных исследований научно-технической документации и патентных баз РФ, США, Европы, Японии и Китая за последние десятилетия стоит отметить, что по теме синтеза бикомпонентных наночастиц металлов непосредственно на полимерном материале найдено ограниченное количество источников [9; 11–13].

В последние годы тема получения бикомпонентных металлических наночастиц начинает развиваться и является актуальной для научных исследований ввиду больших возможностей применения в различных сферах промышленности.

В данной работе представляется важным исследовать экологически чистый синтез бикомпонентных наночастиц медь-серебро на хлопчатобумажных текстильных материалах, изучить характер их взаимодействия с субстратом, размеры, морфологию, распределение наночастиц в субстрате и на его поверхности, антигрибковые и антибактериальные свойства модифицированного материала, а также устойчивость такой обработки в процессе эксплуатации.

Методы

Перед обработкой ткани и трикотажные полотна предварительно отмывали в мыльно-содовом растворе от технологических и естественных примесей.

Для получения биметаллических наночастиц медь-серебро (НЧ Cu-Ag) волокнистые материалы обрабатывали в водном растворе пятиводного сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,0001–0,001 М, затем в водном растворе нитрата серебра AgNO_3 0,0001–0,002 М. Для интенсификации процесса синтеза вводили гидрат аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Затем субстрат тщательно промывали теплой водой и высушивали.

Определение спектральных и колористических характеристик модифицированных хлопчатобумажных материалов произ-

водилось на спектрофотометре фирмы Shimadzu UV-2401PC (Япония) при диапазоне длин волн от 190 нм до 800 нм.

Качественный анализ выполняли на инфракрасном Фурье спектрометре Shimadzu FTIR-8400S (Япония); исследования методом комбинационного рассеяния проводились на спектрометре DXR Raman Microscope фирмы Thermo Fisher Scientific (США), а также с помощью рентгеновского дифрактометра PANalitical X'Pert PRO Extended (Нидерланды).

Размер синтезированных наночастиц определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа фирмы JEOL JSM-6390 LA (Япония). Максимальное разрешение в режиме высокого вакуума составляет 3 нм.

Энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию и рентгеновское картирование состава модифицированных субстратов проводили с помощью полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа (ПЭСЭМ) фирмы Hitachi S-4700 (Япония).

Устойчивость модифицированных образцов к многократным стиркам определяли в соответствии с ГОСТ Р ИСО 105-С06-2011.

Исследования бактерицидных свойств *in vitro* образцов текстильных материалов с нанесенными биметаллическими наночастицами проводили в НИИ Эпидемиологии и микробиологии им. Пастера согласно Руководству Р 4.2.2643-10 "Методы лабораторных исследований и испытаний дезинфекционных средств для оценки их эффективности и безопасности", а именно: методом погружения исследуемых образцов в бульон с тест-культурами. В бульонную культуру, содержащую бактерии *S. aureus* и *E. coli* в количестве $1 \cdot 10^8$ КОЕ/мл (КОЕ – колониеобразующая единица), вносили образцы с площадью поверхности 2 см². Контролем служили пробирки с бактериями без волокнистого субстрата. Штатив с пробирками помещали на платформу шейкера (250 об/мин) на 24 ч. Затем из каждой пробирки отбирали по 1 мл суспензии, разводили в 10, 100, 1000 и 10 000 раз; засеивали на чашки Петри с мясопептонным агаром. Ин-

кубировали посеы в термостате 24 ч при 37° С. На следующий день производили подсчет выросших колоний микроорганизмов, умножали на степень разведения, данные заносили в таблицу в виде КОЕ/мл.

Лабораторные испытания модифицированных материалов на стойкость к воздействию плесневых грибов проводились в соответствии с ГОСТ 9.048-89. Образец исследуемого волокнистого материала площадью 2 см² помещали в центр чашки Петри на предварительно подготовленную питательную среду Чапека-Докса с агаром. На образец распыляли суспензию спор грибов *Penicillium chrysogenum*. Затем чашку Петри помещали в инкубатор Avantgarde.Line с естественной конвекцией фирмы Binder (Германия), модель BD 56. Испытания проводились при температуре (29±2) °С и относительной влажности более 90% в течение 28 суток.

Испытания на устойчивость к микробиологическому разрушению проводились согласно ГОСТ 9.060-75. Сущность метода заключается в том, что ткани в определенных условиях подвергают воздействию естественного комплекса почвенной микрофлоры путем нанесения на поверхность ткани специальной смеси, а затем определяют устойчивость к микробиологическому разрушению по изменению разрывной нагрузки. Продолжительность испытаний составляла 10 суток. Разрывную нагрузку определяли на разрывной машине РТ-250М.

Определение токсичности нанесенных на волокнистые материалы наночастиц по угнетению роста дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*. Согласно литературным источникам дрожжи *S. cerevisiae* являются удобным биологическим материалом для определения токсичности различных загрязнителей, в том числе тяжелых металлов [14].

Готовили раствор Рингера (6,5 г хлорида натрия, 0,42 г хлорида калия и 0,25 г хлористого кальция в 1000 см³ дистиллированной воды). Добавляли глюкозу в количестве 2 % и дрожжевую культуру *S. cerevisiae* – 0,5 %. В стеклянные пробирки помещали измельченный волокнистый ма-

териал массой 0,1 г и добавляли 10 см³ приготовленного дрожжевого раствора. В качестве контроля использовали пробирку с дистиллированной водой.

Токсичность определяли оптическим методом – измеряли экстинкцию на фотокориметре при длине волны 650 нм.

Опытные и контрольные пробирки выдерживали в термостате при комнатной температуре в течение 48 ч. Рост дрожжей прекращали погружением пробирок в кипящую воду. По охлаждении производили измерение величины экстинкции опытных пробирок.

Результаты и обсуждения

Использовались следующие химические реактивы: серебро азотно-кислородное AgNO₃; медь II серно-кислая 5-водная CuSO₄·5H₂O; гидрат аммиака NH₃·H₂O.

Текстильные материалы: хлопчатобумажная ткань артикула 152 (бязь), вид переплетения – полотняное, поверхностная плотность 130 г/м²; трикотажное полотно из хлопковых волокон артикула 867113, поверхностная плотность 145 г/м².

Хлопчатобумажные волокна относятся к натуральным волокнам растительного происхождения и имеют в своем строении гидроксильные и карбоксильные группы, которые играют роль восстановителя при синтезе металлических наночастиц непосредственно в структуре волокнистого субстрата, что было ранее исследовано при синтезе наночастиц серебра [15].

Предполагается следующий механизм получения наночастиц медь-серебро на хлопчатобумажных волокнистых материалах: 1) на стадии пропитки в водном растворе CuSO₄·5H₂O происходит диффузия и равномерное распределение ионов меди или железа в пористой структуре материала и взаимодействие с функциональными группами субстрата, 2) затем при погружении в раствор нитрата серебра AgNO₃ происходит диффузия ионов серебра к ионам меди и 3) восстановление до нульвалентной формы за счет разности окислительных потенциалов (E₀) пар Ag⁺/Ag⁰ и Cu²⁺/Cu⁰, а также за счет взаимодействия с функциональными группами субстрата (рис. 1) и об-

разование прочных химических связей в дополнение к физическим.

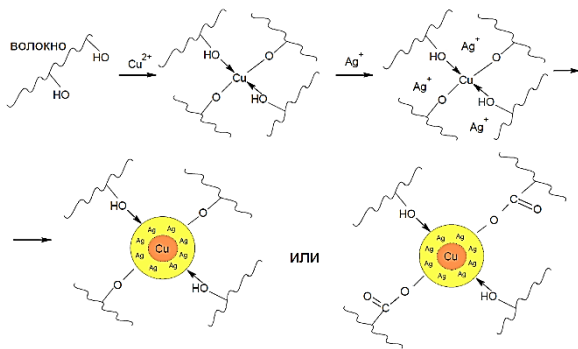


Рис. 1

Данный механизм закрепления наночастиц в субстрате позволяет сохранять антибактериальный эффект в течение всего срока эксплуатации текстильного изделия, благодаря устойчивости к процессам стирки.

Кроме того, при синтезе наночастиц в структуре материалов наблюдается колористический эффект: цвета от золотисто-желтого до темно-коричневого. Причем оттенок цвета контролируется изменением условий реакции и концентрации прекурсоров. Полученная окраска характеризовалась спектрами отражения, зафиксированными с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2401PC.

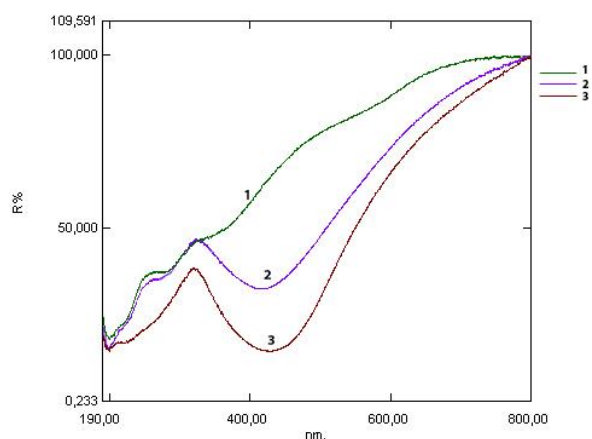


Рис. 2

На рис. 2 представлены спектры отражения образцов хлопчатобумажной ткани с нанесенными металлическими наночастицами. Кривая 1 – исходный необработанный образец хлопчатобумажной ткани.

Кривые 2 и 3 – образцы, модифицированные бикомпонентными наночастицами Cu-Ag при исходной концентрации солей $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,0005 М, AgNO_3 0,0005 М и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,001 М, AgNO_3 0,002 М соответственно.

Как видно из рис. 2 (спектры отражения хлопчатобумажной ткани: 1 – необработанный образец; 2 – обработка $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,0005 М, AgNO_3 0,0005 М; 3 – обработка $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,001 М, AgNO_3 0,002 М), минимумы отражения образцов, модифицированных НЧ Cu-Ag, находятся в диапазоне длин волн 410...430 нм. Наличие полосы плазмонного резонанса при 410–430 нм подтверждает, что оболочка полученных бикомпонентных наночастиц Cu-Ag состоит из серебра.

Для интенсификации процесса синтеза наночастиц вводили раствор гидрата аммиака. На рис. 3 представлены спектры отражения образцов хлопчатобумажной ткани, обработанных следующим образом: кривая 1 – исходный необработанный образец хлопчатобумажной ткани; кривые 2 и 3 – образцы хлопчатобумажной ткани, модифицированные бикомпонентными наночастицами Cu-Ag при исходной концентрации солей $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,0003 М, AgNO_3 0,0006 М без введения гидрата аммиака и с введением соответственно.

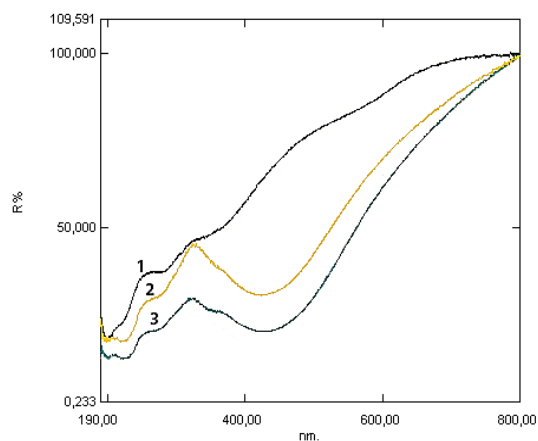


Рис. 3

Спектры отражения полученных образцов, представленные на рис. 3, свидетельствуют о значительной интенсификации процесса образования и роста биметаллических наночастиц на субстрате в щелочной

среде при дополнительном введении гидрата аммиака. Наилучшее значение было получено при добавлении к нитрату серебра гидрата аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до pH 8–9.

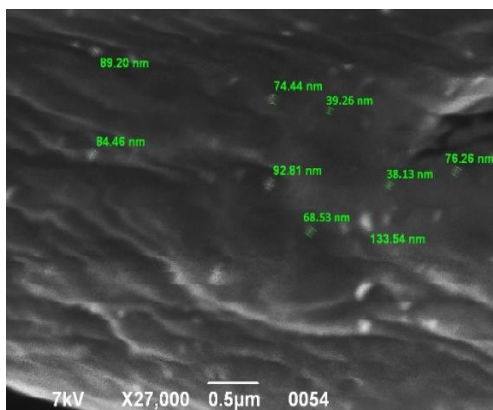


Рис. 4

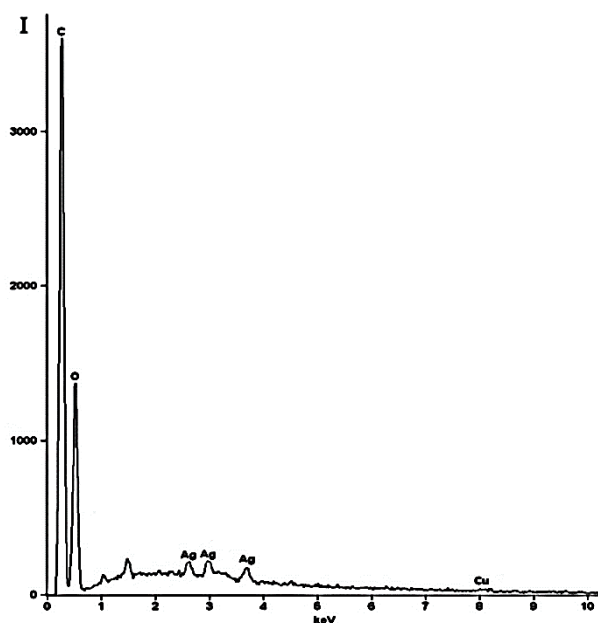


Рис. 5

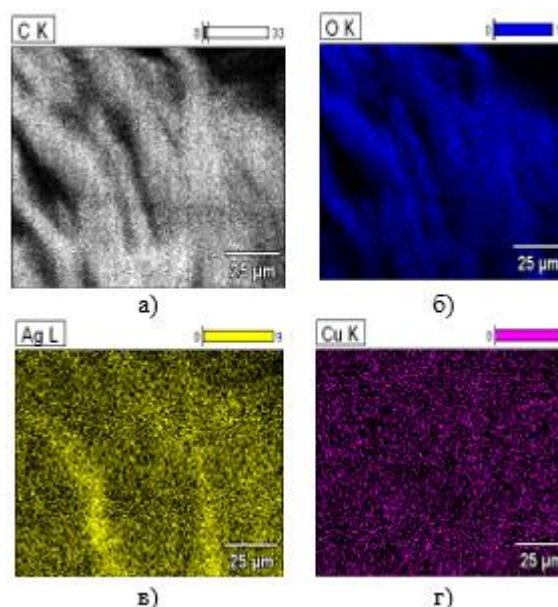


Рис. 6

Данные, полученные с помощью ПЭСЭМ HITACHI S-4700, подтверждают образование на поверхности хлопчатобумажной ткани биметаллических наночастиц медь-серебро, а также показывают достаточно равномерное распределение образовавшихся наночастиц на поверхности и в структуре субстрата (рис. 6).

На рис. 7 представлены ИК-спектры, полученные с помощью инфракрасного Фурье спектрометра Shimadzu FTIR-8400S, для образцов хлопчатобумажной ткани: а – без обработки, б – с нанесенными биметал-

Размеры образовавшихся на хлопчатобумажной ткани биметаллических наночастиц Cu–Ag, зафиксированные с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390 LA, варьируются в диапазоне от 38 до 93 нм при исходной концентрации солей $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,0003 М и AgNO_3 0,0003 М (рис. 4).

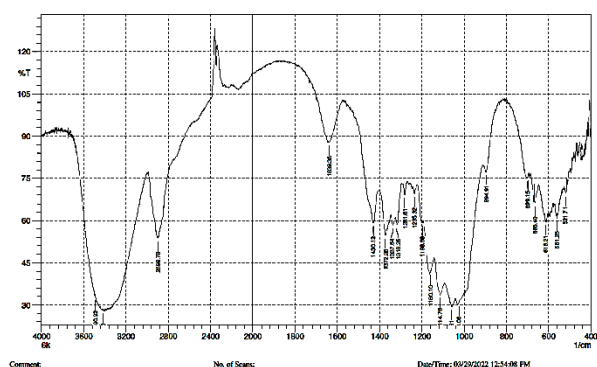
На рис. 5 и 6 представлены спектр рентгеновского излучения и рентгеновское картирование элементного состава модифицированной биметаллическими наночастицами хлопчатобумажной ткани, полученные с помощью ПЭСЭМ HITACHI S-4700. При обработке ткани концентрации исходных солей меди и серебра составляли 0,001 М и 0,002 М соответственно, pH 9 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

лическими наночастицами медь-серебро, концентрации прекурсоров: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,001 М, AgNO_3 0,002 М, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

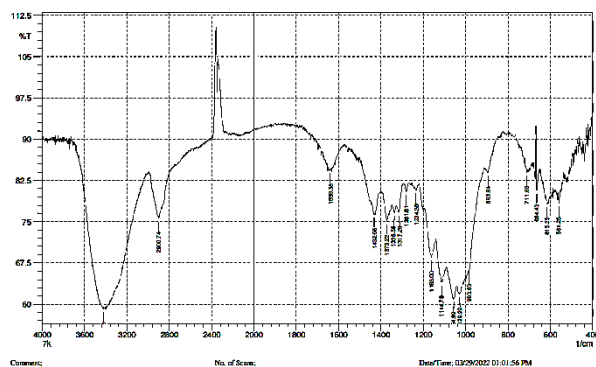
Спектры хлопковой целлюлозы характеризуются следующими частотами: интенсивная размытая полоса $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ и менее интенсивная в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями гидроксильных групп, включенных в водородную связь, и групп $=\text{CH}-$ и $-\text{CH}_2-$; $1650\text{--}1635\text{ см}^{-1}$ – деформационные колебания (ДК) связей $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, обусловлены присутствием связанной воды; $1457\text{--}1236\text{ см}^{-1}$

– ДК связанной ОН-группы; 1430 см^{-1} , 1370 см^{-1} – ДК групп CH_2 ; 1340 см^{-1} – ДК О–Н в

CH_2OH ; 1160 см^{-1} , 1110 см^{-1} , 1060 см^{-1} – ВК связей С–О [16], [17].



а)

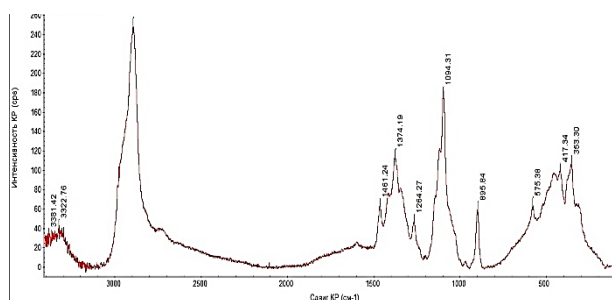


б)

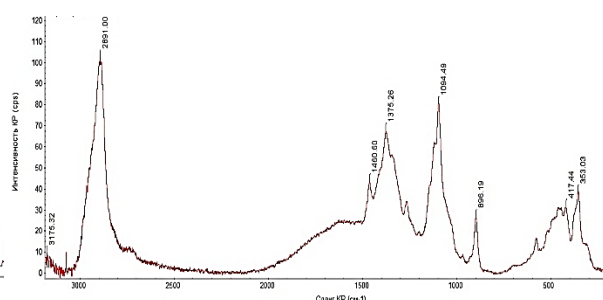
Рис. 7

У образца хлопчатобумажной ткани, модифицированного биметаллическими наночастицами медь-серебро, наблюдаются структурные изменения в области валентных колебаний групп –ОН, участвующих в межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связях ($3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$), а также в области деформационных колебаний связанной ОН-группы ($1457\text{--}1236\text{ см}^{-1}$), что указывает на взаимодействие функциональных групп с наночастицами.

На рис. 8 представлены КР-спектры, полученные методом комбинационного рассеяния. Исследование проводилось на спектрометре DXR Raman Microscope, для образцов хлопчатобумажной ткани: а – без обработки; б – с нанесенными биметаллическими наночастицами медь-серебро при концентрации прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $0,001\text{ М}$ и AgNO_3 $0,002\text{ М}$ с добавлением $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



а)



б)

Рис. 8

Спектры комбинационного рассеяния хлопчатобумажной ткани характеризуются следующими частотами: $2892\text{--}2891\text{ см}^{-1}$ – колебания связей CH ; $1461\text{--}1374\text{ см}^{-1}$ – асимметричные и симметричные колебания связей CH_2 ; 1094 см^{-1} – колебания связей $\text{C}\text{--}\text{C}$; 896 см^{-1} – колебания связей $\text{C}\text{--}\text{C}\text{--}\text{O}$; $520\text{--}353\text{ см}^{-1}$ – скелетные колебания $\text{C}\text{--}\text{O}\text{--}\text{C}$, $\text{C}\text{--}\text{C}$, $\text{O}\text{--}\text{C}\text{--}\text{C}$, $\text{O}\text{--}\text{C}\text{--}\text{O}$ [18], [19]. Интенсивность колебаний $2892\text{--}2891\text{ см}^{-1}$ значительно снизилась у модифицированного образца (102 ед.) по сравнению с необработанным образцом (248,8 ед.). Также наблюдается снижение интенсивности и других колебаний в 2–3 раза (1460 , 1375 , 1094 , 896 , 417 см^{-1}). Это также подтверждает химичес-

кое взаимодействие функциональных групп с наночастицами.

кое взаимодействие функциональных групп с наночастицами.

На рис. 9 представлены кривые интенсивности рентгеновского рассеяния трикотажа из хлопчатобумажных волокон, полученные с помощью рентгеновского дифрактометра PANalitical X'Pert PRO Extended: 1 – необработанный образец; 2 – образец, модифицированный бикомпонентными наночастицами Cu-Ag при концентрации прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,0003 М, AgNO_3 0,0006 М, с добавлением $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до pH 9; 3 – образец, модифицированный бикомпонентными наночастицами Cu-Ag при концентрации прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,001 М, AgNO_3 0,002 М, с добавлением $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до pH 9.

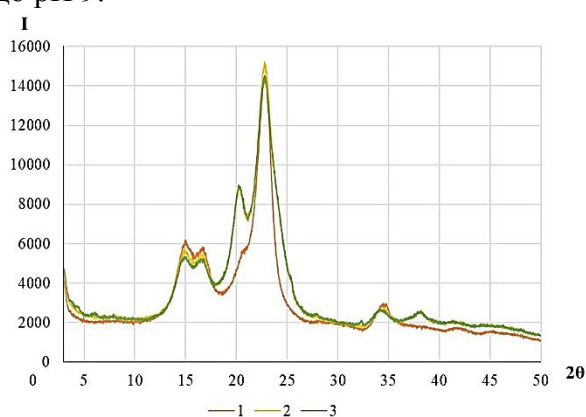


Рис. 9

Положения основных рефлексов на рентгенодифрактограмме необработанного образца трикотажа из хлопчатобумажных волокон (рис. 9, кривая 1) находятся в обла-

сти, характерной для полиморфной модификации целлюлозы I, на что указывают рефлексы при $2\theta \sim 14,5^\circ$; $16,5^\circ$; $22,4^\circ$ и $34,5^\circ$. У модифицированных образцов (рис. 9, кривые 2, 3) наблюдается дополнительный рефлекс при $2\theta \sim 20^\circ$, что характерно для полиморфной модификации целлюлозы II, которая имеет термодинамически более устойчивую, чем у целлюлозы I, решетку. Кроме того, у модифицированного образца трикотажа из хлопчатобумажных волокон наблюдаются дополнительные рефлексы в области $2\theta \sim 27,5^\circ$, $32,5^\circ$ и 38° , что относится к наночастицам Ag, согласно литературным источникам [20].

Модифицированные текстильные материалы были подвергнуты многократным стиркам в соответствии с ГОСТ Р ИСО 105-C06-2011 для определения изменения приобретенной окраски. Все образцы показали отличные результаты, оценки составляют от 5/5/5 до 5/4-5/5 даже после 5-й стирки при температуре кипения и постоянном перемешивании в течение 240 мин. Спектральные характеристики модифицированных хлопчатобумажных материалов, зафиксированные на спектрофотометре Shimadzu UV-2401PC, после стирки практически не изменились.

Были исследованы антибактериальные и противогрибковые свойства модифицированных тканей. В табл. 1 представлены данные по проведенным испытаниям на устойчивость к микробиологическому разрушению согласно ГОСТ 9.060-75.

Таблица 1

№	Образец, краткое описание	Разрывная нагрузка, кгс		Коэффициент устойчивости к микробиологическому разрушению П, %
		до выдержки в земле	после выдержки в земле	
1	Хлопчатобумажная ткань необработанная	17,2	2,6	15,12
2	Хлопчатобумажная ткань, модифицированная Cu-Ag при исходных концентрациях солей $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,0003 М, AgNO_3 0,0002 М	22,9	22,9	100,00

Хлопчатобумажная ткань, модифицированная биметаллическими наночастицами медь-серебро, не подвергается микробиологическому разрушению, коэффициент устойчивости к микробиологическому разрушению П $\geq (80 \pm 5) \%$.

Лабораторные испытания модифицированной ткани на стойкость к воздействию плесневых грибов *Penicillium chrysogenum* показали, что при концентрациях прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,0003 М, AgNO_3 0,0002 М

наблюдается угнетение роста плесневых грибов по сравнению с контрольной пробой.

Исследования бактерицидных свойств *in vitro* образца хлопчатобумажной ткани с нанесенными биметаллическими наночастицами Cu-Ag при концентрациях прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,001 М, AgNO_3 0,002 М проводили в НИИ Эпидемиологии и микробиологии им. Пастера. При проведении теста обнаружен бактерицидный эффект: количество выросших за 24 ч микроорганизмов (КОЕ/мл) *E. coli* у образца с наночастицами ($1 \cdot 10^3$) на 5 порядков ниже по сравнению с контрольной

пробой ($3 \cdot 10^8$), количество микроорганизмов *S. aureus* на 4 порядка ниже ($5 \cdot 10^4$) по сравнению с контрольной пробой ($5 \cdot 10^8$).

Помимо придаваемых противомикробных свойств для потребителя очень важно, чтобы материал был нетоксичным, не вызывал аллергии. Поэтому модифицированные хлопчатобумажные ткани были исследованы на токсичность методом биотестирования по чувствительности дрожжевой культуры *S. cerevisiae*. Полученные данные представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

№	Образец, краткое описание	Оптическая плотность (А) при $\lambda = 650$ нм	А при $\lambda = 650$ нм через 48 ч
0	Контрольный раствор	1,965	2,179
1	Хлопчатобумажная ткань необработанная	1,965	2,120
2	Хлопчатобумажная ткань, модифицированная Cu-Ag 0,0005 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,0002 М AgNO_3	1,965	2,150
3	Хлопчатобумажная ткань, модифицированная Cu-Ag 0,001 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,002 М AgNO_3	1,965	2,040

Как видно из данных, представленных в табл. 2, угнетение роста дрожжевой культуры *S. cerevisiae* не наблюдается. Это доказывает, что модифицированный текстильный материал не является токсичным.

В Ы В О Д Ы

В ходе проведенных исследований химического синтеза биметаллических наночастиц медь-серебро (Cu-Ag) в структуре хлопчатобумажных волокнистых материалов установлено, что образующиеся наночастицы Cu-Ag имеют оболочку из нульвалентного серебра, что подтверждено данными, полученными с помощью спектрофотометра SHIMADZU UV-2401PC, а также кривыми интенсивности рентгеновского рассеяния, полученными с помощью рентгеновского дифрактометра PANalitical X'Pert PRO Extended.

Данные, полученные с помощью ПЭСЭМ HITACHI S-4700, подтверждают образование на поверхности хлопчатобумажной ткани биметаллических наноча-

стиц медь-серебро, а также показывают достаточно равномерное распределение образовавшихся наночастиц на поверхности и в структуре субстрата

С помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390 LA определены размеры образовавшихся на хлопчатобумажной ткани биметаллических наночастиц Cu-Ag, они составляют 38–133 нм.

За счет взаимодействия катионов металлов с функциональными группами самого субстрата, такими как $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, выступающими в качестве восстановителя для металлических наночастиц, происходит закрепление прочными связями, что подтверждено испытаниями в соответствии с ГОСТ Р ИСО 105-C06-2011 на устойчивость к стиркам, а также ИК-Фурье спектрами и КР-спектрами.

Подтверждены антибактериальные и противогрибковые свойства модифицированных хлопчатобумажных текстильных материалов, а также устойчивость к микробиологическому разрушению. Кроме того,

модифицированные таким способом текстильные материалы не являются токсичными, что подтверждено тестами по чувствительности дрожжевой культуры *S. cerevisiae*.

Модифицированные материалы могут найти применение в производстве медицинской спецодежды, постельного белья для больниц, нижней одежды и чулочно-носочных изделий, а также обивки для мебели в поездах дальнего следования и самолетах.

Вместе с тем, такая обработка позволяет придать материалу цвета от золотисто-желтого до темно-коричневого, что позволяет использовать такие материалы в дизайне интерьера, одежды и др.

На разработанный способ получен патент РФ № 2776057 от 13.07.2022 на изобретение "Способ получения антимикробного серебросодержащего материала" - Е.В. Кудрявцева, А. А. Буринская, заявка № 2021114834 от 24.05.2021.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hajipour M.J., Fromm K.M., Ashkarran A.A., D.J. de Aberasturi, I.R. de Larramendi, Rojo T., Serpooshan V., Parak W.J., Mahmoudi M. Antibacterial properties of nanoparticles // Trends in Biotechnology. – 2012. Vol. 30. P. 499...511.

2. Bharti S., Mukherji S. Enhanced antibacterial activity of decahedral silver nanoparticles // J. Nanopart. Res. – 2021. Vol. 23, № 36. P. 1...18.

3. Dorobantu L.S., Fallone C., Noble A.J., Veinot J., Ma G., Goss G.G., Burrell R.E. Toxicity of silver nanoparticles against bacteria, yeast, and algae // J. Nanopart. Res. – 2015, Vol. 17, № 172. P.1...13.

4. Mordorski B., Prow T. Nanomaterials for Wound Healing // Curr. Derm. Rep. – 2016. Vol.5. P. 278...286.

5. Prasher P., Singh M., Mudila H. Silver nanoparticles as antimicrobial therapeutics: current perspectives and future challenges // 3 Biotech. – 2018. Vol. 8, №411. P. 1...23.

6. Alavi M., Varma R.S. Antibacterial and wound healing activities of silver nanoparticles embedded in cellulose compared to other polysaccharides and protein polymers // Cellulose. – 2021. Vol. 28. P. 8295...8311.

7. Larimer C., Islam M.S., Ojha A., Nettleship I. Mutation of environmental mycobacteria to resist silver nanoparticles also confers resistance to a common antibiotic // Biometals. – 2014. Vol. 27, № 4. P.695...702.

8. Silver L.L. Challenges of antibacterial discovery // Clinical microbiology reviews. – 2011. Vol. 24, № 1. P. 71...109.

9. Xiong Z. Ag-Cu bimetallic nanoparticle synthesis and properties: dissertation for the degree of Doctor of Philosophy // Pittsburgh, 2017. P. 1...154.

10. Mijndonckx K., Leys N., Mahillon J., Silver S., Houdt R.V. Antimicrobial silver: uses, toxicity and potential for resistance // Biometals. – 2013. Vol. 26, №4. P. 609...621.

11. Galashina V.N., Erokhina E.V., Dymnikova N.S. et al. Modification of polyester and cellulose fiber-based materials with biologically active mono- and bimetallic nanoparticles // Russ J Gen Chem. – 2017. Vol. 87. P.1403...1411.

12. Бакина О.В. Физико-химические основы получения высокоэффективных антимикробных материалов на основе бикомпонентных наночастиц металлов и оксидов металлов: Дис... докт. техн. наук. – Т., 2021.

13. Reyes-Blas M., Maldonado-Luna N.M., Rivera-Quiñones C.M., Vega-Avila A.L., Roman-Velázquez F.R., Perales-Perez O.J. Single Step Microwave Assisted Synthesis and Antimicrobial Activity of Silver, Copper and Silver-Copper Nanoparticles // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. – 2020. Vol. 8. P. 13...29.

14. Вятчина О.Ф., Жданова Г.О., Стом Д.И. Сравнительная оценка чувствительности разных тест-функций *Saccharomyces cerevisiae* к солям тяжелых металлов // Вестник РУДН. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. – М., 2017. Т. 25, № 2. С. 206...216.

15. Буринская А.А., Газизулина А.Р., Кудрявцева Е.В. Получение наночастиц серебра на полимерных материалах без использования восстановителей // Изв. вузов. Технология легкой промышленности. – 2020, № 1/47. С. 83...87.

16. Гисматулина Ю.А., Бударева В.В. Сравнение целлюлоз, выделенных из мискантуса, с хлопковой целлюлозой методом ИК-Фурье спектроскопии // Ползуновский Вестник. – Барнаул, 2014, № 3. С.177...181.

17. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений: Справочные материалы // МГУ имени М.В. Ломоносова. – М., 2012. С.1...55.

18. Li-Ling Cho. Identification of textile fiber by Raman microspectroscopy // Forensic Science Journal. – 2007, № 6 (1). P. 55...62.

19. Puchowicz D., Cieślak M. Raman Spectroscopy in the Analysis of Textile Structures // Recent Developments in Atomic Force Microscopy and Raman Spectroscopy for Materials Characterization. – 2021. P.1...21.

20. Ragab H.M., Rajeh A. Structural, thermal, optical and conductive properties of PAM/PVA polymer composite doped with Ag nanoparticles for electrochemical application // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2020, № 31. P.16780...16792.

REFERENCES

1. Hajipour M.J., Fromm K.M., Ashkarran A.A., D.J. de Aberasturi, I.R. de Larramendi, Rojo T., Serpooshan V., Parak W.J., Mahmoudi M. Antibacterial

properties of nanoparticles // Trends in Biotechnology. – 2012. Vol. 30. P. 499...511.

2. Bharti S., Mukherji S. Enhanced antibacterial activity of decahedral silver nanoparticles // J. Nanopart. Res. – 2021. Vol. 23, № 36. P. 1...18.

3. Dorobantu L.S., Fallone C., Noble A.J., Veinot J., Ma G., Goss G.G., Burrell R.E. Toxicity of silver nanoparticles against bacteria, yeast, and algae // J. Nanopart. Res. – 2015, Vol. 17, № 172. P.1...13.

4. Mordorski B., Prow T. Nanomaterials for Wound Healing // Curr. Derm. Rep. – 2016. Vol.5. P. 278...286.

5. Prasher P., Singh M., Mudila H. Silver nanoparticles as antimicrobial therapeutics: current perspectives and future challenges // 3 Biotech. – 2018. Vol. 8, №411. P. 1...23.

6. Alavi M., Varma R.S. Antibacterial and wound healing activities of silver nanoparticles embedded in cellulose compared to other polysaccharides and protein polymers // Cellulose. – 2021. Vol. 28. P. 8295...8311.

7. Larimer C., Islam M.S., Ojha A., Nettleship I. Mutation of environmental mycobacteria to resist silver nanoparticles also confers resistance to a common antibiotic // Biometals. – 2014. Vol. 27, № 4. P.695...702.

8. Silver L.L. Challenges of antibacterial discovery // Clinical microbiology reviews. – 2011. Vol. 24, № 1. P. 71...109.

9. Xiong Z. Ag-Cu bimetallic nanoparticle synthesis and properties: dissertation for the degree of Doctor of Philosophy // Pittsburgh, 2017. P. 1...154.

10. Mijndonckx K., Leys N., Mahillon J., Silver S., Houdt R.V. Antimicrobial silver: uses, toxicity and potential for resistance // Biometals. – 2013. Vol. 26, №4. P. 609...621.

11. Galashina V.N., Erokhina E.V., Dymnikova N.S. et al. Modification of polyester and cellulose fiber-based materials with biologically active mono- and bimetallic nanoparticles // Russ J Gen Chem. – 2017. Vol. 87. P.1403...1411.

12. Бакина О.В. Физико-химические основы получения высокоэффективных антимикробных материалов на основе бикомпонентных наночастиц металлов и оксидов металлов: Дис... докт. техн. наук. – Т., 2021.

13. Reyes-Blas M., Maldonado-Luna N.M., Rivera-Quiñones C.M., Vega-Avila A.L., Roman-Velázquez F.R., Perales-Perez O.J. Single Step Microwave Assisted Synthesis and Antimicrobial Activity of Silver, Copper and Silver-Copper Nanoparticles // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. – 2020. Vol. 8. P. 13...29.

14. Vyatchina O.F., Zhdanova G.O., Stom D.I. Comparative evaluation of sensitivity of different test functions of *Saccharomyces cerevisiae* of heavy metals // RUDN Journal of Ecology and Life Safety. – M., 2017, Vol. 25, № 2. P. 206...216.

15. Burinskaya A.A., Gazizullina A.R., Kudriavtseva E.V. Obtaining of silver nanoparticles on polymer materials without reducing agents // The News of higher educational institutions. Technology of Light Industry. – SPbGUPTD, 2020, No. 1/47. P. 83...87.

16. Gismatulina Yu.A., Budareva V.V. Comparison of cellulose isolated from miscanthus with cotton cellulose by IR-Fourier spectroscopy // Polzunovskiy Vestnik. - Barnaul, 2014, No. 3. S. 177 ... 181.

17. Tarasevich B.N. IR spectra of the main classes of organic compounds: Reference materials // Lomonosov Moscow State University. - M., 2012. P.1...55.

18. Li-Ling Cho. Identification of textile fiber by Raman microspectroscopy // Forensic Science Journal. – 2007, № 6 (1). P. 55...62.

19. Puchowicz D., Cieślak M. Raman Spectroscopy in the Analysis of Textile Structures // Recent Developments in Atomic Force Microscopy and Raman Spectroscopy for Materials Characterization. – 2021. P.1...21.

20. Ragab H.M., Rajeh A. Structural, thermal, optical and conductive properties of PAM/PVA polymer composite doped with Ag nanoparticles for electrochemical application // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2020, № 31. P.16780...16792.

Рекомендована кафедрой химических технологий им. А.А. Хархарова. Поступила 26.10.22