

**МОДИФИКАЦИЯ НАТУРАЛЬНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
БИМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ
И ИХ ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ**

**MODIFICATION OF NATURE TEXTILE MATERIALS
WITH BIMETALLIC NANOPARTICLES
AND THEIR PRACTICAL APPLICATION**

Е.В. КУДРЯВЦЕВА¹, А.А. БУРИНСКАЯ¹, П.А. ИЛЬИНА², Э.Л. АКИМ¹, А.А. ТАРАЗАНОВ³
E.V. KUDRIAVTSEVA¹, A.A. BURINSKAYA¹, P.A. ILYINA², E.L. AKIM¹, A.A. TARAZANOV³

¹Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,

²Санкт-Петербургский НИИ эпидемиологии и микробиологии им. Пастера,
³ООО «Проммонтажсервис НТ»)

(¹Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design,

²Saint-Petersburg Pasteur Institute,

³LTD “Prommontajservis”)

E-mail: ekaterina.kudr@bk.ru

*В статье представлены результаты процесса модификации текстильных материалов натурального происхождения путем синтеза бикомпонентных наночастиц медь-серебро для придания им антимикробных свойств. В процессе модификации материалы приобретают окраску, что позволяет исключить операцию крашения. Подтверждено вирулицидное действие модифицированных субстратов в отношении вирусов гриппа А и Коксаки В3, фунгицидное действие на штамм *P. chrysogenum*, бактерицидное действие в отношении штаммов, вызывающих нозокомиальные инфекции: *E. coli*, *S. aureus*, *A. baumannii*, *P. aeruginosa*, *K. pneumoniae*, *E. Faecalis*.*

*The article presents the results of the process of modifying textile materials of natural origin by synthesizing bicomponent copper-silver nanoparticles to possess antimicrobial properties. In the process of modification, the materials acquire color, which makes it possible to exclude the dyeing operation. The virucidal effect of the modified substrates against influenza A and Coxsackie B3 viruses, the fungicidal effect on the *P. chrysogenum* strain, the bactericidal effect on strains that cause nosocomial infections were confirmed: *E. coli*, *S. aureus*, *A. baumannii*, *P. aeruginosa*, *K. pneumoniae*, *E. Faecalis*.*

Ключевые слова: биметаллические наночастицы, медь, серебро, целлюлоза, шерсть, бактерицидное действие, вирулицидные свойства.

Keywords: bimetallic nanoparticles, copper, silver, cellulose, wool, bactericidal effect, virucidal properties.

Развитие резистентности микроорганизмов к существующим антимикробным препаратам является глобальной проблемой для здоровья человека. Это подчеркивает необходимость поиска более сильных действующих препаратов. Широкое применение антибиотиков приводит к возникновению новых резистентных к ним штаммов бактерий, что еще больше усугубляет обозначенную проблему. Как следствие, такие бактерии, как *Streptococcus pneumoniae*, *Streptococcus pyogenes*, *Staphylococci* и *S. aureus*, а также некоторые представители семейств *Pseudomonas* и *Enterobacteriaceae*, в настоящее время устойчивы почти ко всем обычным антибиотикам [1].

Натуральные текстильные материалы являются благоприятной питательной средой для развития и роста бактерий, вирусов и плесневых грибов. Таким образом, актуальной задачей является модификация текстильных материалов с целью придания им антимикробных свойств.

Наночастицы металлов и их оксидов (серебро, медь и др.) обладают более широкими антимикробными свойствами [1–4] по сравнению с обычными препаратами, спектр действия которых распространяется в среднем на 5–10 видов, и применяются для обработки текстильных материалов в виде готовых дисперсий [5–8]. Однако такой способ нанесения наночастиц не обеспечивает прочного их закрепления в субстрате и высокую устойчивость к физико-химическим воздействиям. Кроме того, коммерческое распространение препаратов, содержащих наночастицы серебра, привело к возникновению резистентных к серебру штаммов микроорганизмов, например микобактерии *Agr-1* [9]. Биметаллические наночастицы, например медь-серебро, способны уничтожать резистентные к серебру штаммы.

Нами проведены исследования процесса модификации текстильных материалов натурального происхождения (хлопчатобумажные и шерстяные) путем синтеза в

их структуре и на поверхности бикомпонентных наночастиц медь-серебро для придания им бактерицидных, фунгицидных и вирулицидных свойств. Использован метод восстановления катионов металлов из растворов их солей – пентагидрата сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и нитрата серебра AgNO_3 с концентрациями в диапазоне 0,0001–0,001 М – без использования восстановителей за счет разности окислительных потенциалов (E_0) пар Ag^+/Ag^0 и $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ и взаимодействия с функциональными группами текстильного материала, которые имеют восстановительный характер.

Ранее проведенными исследованиями доказано образование химических связей в дополнение к физическим при взаимодействии катионов металлов с функциональными группами субстрата ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{S}-\text{S}-$), выступающими в качестве восстановителя для металлических наночастиц, что подтверждено ИК-Фурье и КР спектрами и испытаниями на устойчивость модификации к физико-химическим воздействиям по ГОСТ [10–12].

Вследствие модификации материалы приобретают цвет от золотисто-желтого до темно-коричневого в зависимости от условий синтеза, что позволяет исключить операцию крашения и таким образом снизить нагрузку на окружающую среду. Спектры отражения модифицированных образцов, зафиксированные с помощью спектрофотометров *ShimadzuUV-2401 PC* (Япония) и *GretagMacbeth* (Швейцария), показали минимумы коэффициента отражения в диапазоне длин волн 410–420 нм, что коррелирует с полосой поверхностного плазмонного резонанса нульвалентного серебра. Это свидетельствует о том, что в структуре и на поверхности материала формируются наночастицы, содержащие ядро из меди и оболочку из серебра.

Размер синтезированных наночастиц определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа фирмы *JEOL JSM-6390 LA* (Япония). На рис. 1 пред-

ставлена микрофотография хлопчатобумажной ткани, модифицированной наночастицами Cu-Ag, при суммарной концентрации прекурсоров 0,0009 М. Размеры образовавшихся наночастиц зафиксированы в диапазоне до 100 нм.

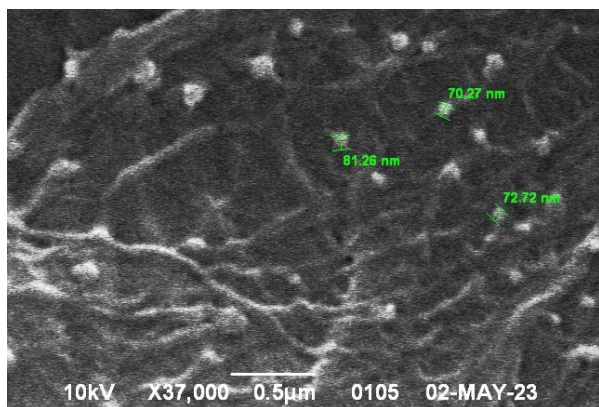


Рис. 1

На рис. 2 представлены результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии модифицированной хлопчатобумажной ткани, полученные с использованием полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа *HitachiS-4700* (Япония).

Представленные данные подтверждают образование на поверхности хлопчатобумажной ткани биметаллических наночастиц медь-серебро. Причем интенсивность пиков, характеризующих нульвалентное серебро, во много раз больше по сравнению с пиками, относящимися к нульвалентной меди. Это подтверждает образование наночастиц с оболочкой из серебра.

Ранее проведенными исследованиями подтверждена устойчивость модифицированных полимерных материалов к микробиологическому разрушению, воздействию плесневых грибов *P. chrysogenum*, их высокое бактерицидное действие в отношении штаммов *S. Aureus* и *E. coli*, а также штаммов, вызывающих нозокомальные инфекции (*E. coli*, *S. aureus*, *A. baumannii*, *P. aeruginosa*, *K. pneumoniae*, *E. Faecalis*). После 25 стирок в соответствии с ГОСТ Р ИСО 6330-99 бактерицидная активность сохранилась [10–12].

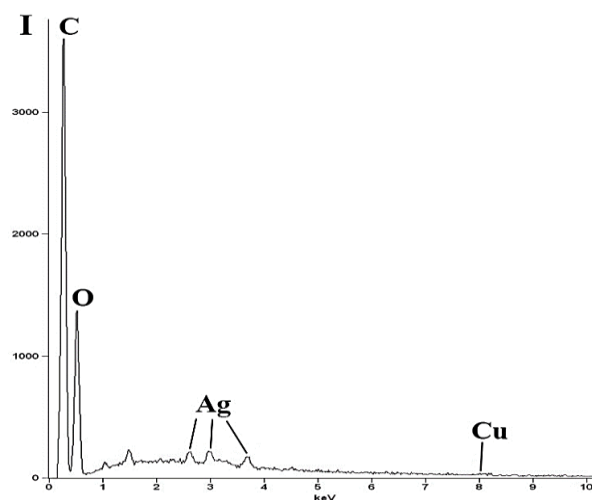


Рис. 2

Исследования вирулицидных свойств модифицированных образцов в отношении вируса гриппа А и вируса Коксаки В3 (табл. 1) проводились в Санкт-Петербургском НИИ эпидемиологии и микробиологии им. Пастера.

Т а б л и ц а 1

Образец	Инфекционный титр вируса (lg TCID ₅₀ /0.2 мл) после инкубации с образцами хлопчатобумажной ткани		
	Контроль вируса	12 ч	24 ч
Вирус гриппа A/Puerto Rico/8/34 (H1N1)			
Без модификации	3,7±0,6	2,3±0,6 (p = 0.0474)	2,3±0,6 (p=0.1835)
Модификация НЧ Cu-Ag0,003 М		1,7±0,6 (p=0.0132)	1,0±0,0 (p<0.0001)
Модификация НЧ Cu-Ag0,0009 М		2,0±0,0 (p=0.0377)	1,3±0,6 (p=0.0377)
Модификация НЧ Ag0,002 М		2,3±0,6 (p=0.0474)	1,0±0,0 (p<0.0001)
Вирус Коксаки В3			
Без модификации	3,7±0,6	4,0±0,0 (p=0.4226)	3,0±0,0 (p=0.4226)
Модификация НЧ Cu-Ag0,003 М		0,3±0,6 (p=0.0021)	0,0±0,0 (p=0.0099)
Модификация НЧ Cu-Ag0,0009 М		0,0±0,0 (p=0.0082)	0,0±0,0 (p=0.0099)
Модификация НЧ Ag0,002 М		0,3±0,6 (p=0.0021)	0,0±0,0 (p=0.0099)

Вирус гриппа А культивировали в клетках *MDCK*, вирус Коксаки ВЗ – в клетках *Vero*. Клетки рассеивали в 96-луночные планшеты в количестве 10^4 кл./лунку и объеме 100 мкл/лунку полной среды *MEM*. Инкубацию проводили в течение суток в CO_2 -инкубаторе при 36°C в 5% атмосфере CO_2 . Непосредственно перед экспериментом клетки промывали средой *MEM*, дальнейшие манипуляции проводили в бессывороточной среде.

Образцы ткани размером 1×1 см помещали в лунки 6-луночного планшета, куда затем вносили 1 мл вирусосодержащей жидкости. Планшет закрывали и инкубировали при 36°C в течение 12 или 24 ч. По истечении этого срока в вирусосодержащей жидкости определяли инфекционную активность вируса, как описано ниже. В каждой группе образцов использовали три параллели.

Из исследуемой вирусосодержащей жидкости готовили серию 10-кратных разведений (10^{-1} – 10^{-7}) на среде *MEM*. Этими разведениями заражали клетки соответствующей линии и инкубировали в термостате в течение 72 часов. По окончании срока инкубации визуально оценивали проявление вирусоспецифического цитопатогенного действия (ЦПД) в клетках. За титр вируса принимали величину наибольшего разведения вируса, способного вызвать ЦПД. Титр выражали в логарифмах 50% инфекционной дозы вируса ($\lg\text{TCID}_{50}$).

Как видно из представленных результатов, инкубация обоих вирусов с контрольными образцами ткани не приводила к достоверной потере инфекционной активности вируса. В то же время инкубация с об-

разцами ткани, модифицированной наночастицами, во всех случаях достоверно снижала инфекционную активность вирусов. При этом степень инактивации прямо зависела от времени инкубации. Вирус Коксаки ВЗ был более чувствителен к инактивирующему действию модифицированных образцов, его инфекционная активность через 24 часа инкубации снизилась до значений ниже порога детекции.

Совместно с ООО «Проммонтажсервис НТ» проведены опытно-производственные испытания технологии получения текстильных материалов, модифицированных биметаллическими наночастицами медь-серебро. В процессе испытаний использовали варочный аппарат «*Digester*» (Австрия), позволяющий поддерживать циркуляцию раствора, заданную температуру и давление. Модуль ванны составлял от 5 до 10.

Модификации подвергали следующие текстильные материалы:

- хлопчатобумажное волокно суровое, степень белизны составляет $R = 53,45 \%$;
- хлопчатобумажную пряжу не отбеленную, $R = 41,33 \%$;
- шерстяную пряжу не отбеленную, $R = 21,46 \%$;
- носки состава: 70 % лен, 15 % крапива, 15 % хлопок, $R = 43,56 \%$.

В ходе испытаний опытные образцы приобрели светло-коричневый цвет с минимумом коэффициента отражения, зафиксированным при длине волны 410 ± 10 нм (табл. 2), что подтверждает образование бicomпонентных наночастиц медь-серебро.

Т а б л и ц а 2

λ , нм	Шерст. пряжа исх.	Шерст. пряжа с НЧ Cu-Ag	Х/б волокно исх.	Х/б волокно с НЧ Cu-Ag	Х/б пряжа исх.	Х/б пряжа с НЧ Cu-Ag	Носки с НЧ Cu-Ag
380	14,2	3,61	35,2	22,55	26,22	14,59	20,64
390	14,48	3	38,36	23,22	27,86	16,58	22,3
400	15,05	2,63	40,61	23,28	29,34	17,15	23,78
410	15,99	2,61	42,96	23,12	31,33	17,06	25,29
420	17,16	2,78	45,12	23,2	33,32	16,9	24,63
430	18,33	2,98	47,22	23,47	35,27	17,03	28,13
440	19,44	3,2	49,27	24,01	37,24	17,33	28,53
450	20,48	3,43	51,38	24,81	39,25	17,83	28,62
460	21,46	3,71	53,45	25,95	41,33	18,59	28,59
470	22,41	4,05	55,44	27,35	43,42	19,46	28,64
480	23,32	4,45	57,37	28,98	45,49	20,38	28,93

ВЫВОДЫ

Исследованиями установлено, что при модификации текстильных материалов натурального происхождения путем синтеза бикомпонентных наночастиц Cu-Ag в структуре и на поверхности материала формируются наночастицы, содержащие медное ядро и серебряную оболочку, о чем свидетельствует минимум отражения при длине волны $\lambda_{\max} = 410\text{--}420$ нм. Размеры образовавшихся наночастиц зафиксированы в диапазоне до 100 нм. Модифицированные материалы приобретают окраску от золотисто-желтой до темно-коричневой, что позволяет исключить операцию крашения и таким образом снизить негативное воздействие на окружающую среду.

Подтверждено вирулицидное действие образцов модифицированной хлопчатобумажной ткани в отношении вируса гриппа А и вируса Коксаки В3, устойчивость к микробиологическому разрушению, воздействию плесневых грибов *P. chrysogenum*, высокое бактерицидное действие модифицированных материалов в отношении штаммов, вызывающих нозокомиальные инфекции: *E. coli*, *S. aureus*, *A. baumannii*, *P. aeruginosa*, *K. pneumoniae*, *E. Faecalis*.

Проведена апробация разработанного способа модификации текстильных материалов натурального происхождения совместно с ООО «Промонтажсервис НТ». Модифицированные материалы могут найти применение в производстве большого постельного белья, средств индивидуальной защиты, медицинской одежды, раневых повязок, нижнего белья, чулочно-носочных изделий, спортивной одежды и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ali S., Perveen S., Shah M.R. et al. Bactericidal potentials of silver and gold nanoparticles stabilized with cefixime: a strategy against antibiotic-resistant bacteria // J Nanopart Res. 2020, Vol. 22, № 201. P. 1...12.
2. Shirin M., Asghar E., Somayeh H.-N. Copper Nanoparticles as Antibacterial Agents // Journal of Molecular Pharmaceutics & Organic Process Research. 2018. Vol. 6, Issue 1, № 1000140. P. 1...7.
3. Zachar O. Formulations for COVID-19 Treatment via Silver Nanoparticles Inhalation Delivery

at Home and Hospital // ScienceOpen Preprints. 2020. P. 1...17.

4. Sa-nguanmoo N., Namdee K., Khongkow M. et al. Review: Development of SARS-CoV-2 immunoenhanced COVID-19 vaccines with nano-platform // Nano Res. 2022. Vol. 15. P. 2196...2225.

5. Song J., Birbach N.L., Hinestroza J.P. Deposition of silver nanoparticles on cellulosic fibers via stabilization of carboxymethyl groups // Cellulose. 2012. Vol. 19. P. 411...424.

6. Smiechowicz E., Niekraszewicz B., Kulpinski P. et al. Antibacterial composite cellulose fibers modified with silver nanoparticles and nanosilica // Cellulose. 2018. Vol. 25. P. 3499...3517.

7. Ashraf S., Saif-ur-Rehman, Sher F., Khalid Z. M., Mehmood M., Hussain I. Synthesis of cellulose-metal nanoparticle composites: development and comparison of different protocols // Cellulose. 2014. № 21. P. 395...405.

8. Xu Q., Ke X., Ge N. et al. Preparation of Copper Nanoparticles Coated Cotton Fabrics with Durable Antibacterial Properties // FibersPolym. 2018. Vol.19. P.1004...1013.

9. XiongZiye. Ag-Cu bimetallic nanoparticle synthesis and properties. Doctoral Dissertation, University of Pittsburgh. 2017. 177 p.

10. Кудрявцева Е.В., Буринская А.А., Malinowski P. Синтез биметаллических наночастиц медь-серебро в растворах и на полимерных материалах // Химические волокна. 2022. № 3. С. 17...23.

11. Кудрявцева Е.В., Буринская А.А. Качественная оценка хлопчатобумажных текстильных материалов, модифицированных бикомпонентными наночастицами металлов // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2022. № 6 (402). С. 106...116.

12. Кудрявцева Е.В., Буринская А.А. Антибактериальные текстильные материалы, модифицированные бикомпонентными наночастицами металлов // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы: сб. материалов XXV Междунар. науч.-практ. форума «SMARTEX-2022», 25 августа 2022 года, 6–7 октября 2022 года. Иваново: ИВГПУ, 2022. С. 215...220.

REFERENCES

1. Ali S., Perveen S., Shah M.R. et al. Bactericidal potentials of silver and gold nanoparticles stabilized with cefixime: a strategy against antibiotic-resistant bacteria // J Nanopart Res. 2020, Vol. 22. № 201. P. 1...12.
2. Shirin M., Asghar E., Somayeh H.-N. Copper Nanoparticles as Antibacterial Agents // Journal of Molecular Pharmaceutics & Organic Process Research. 2018, Vol. 6, Issue 1, № 1000140. P. 1...7.
3. Zachar O. Formulations for COVID-19 Treatment via Silver Nanoparticles Inhalation Delivery

at Home and Hospital // ScienceOpen Preprints. 2020. P. 1...17.

4. Sa-nguanmoo N., Namdee K., Khongkow M. et al. Review: Development of SARS-CoV-2 immunoenhanced COVID-19 vaccines with nano-platform // Nano Res. 2022. Vol. 15. P. 2196...2225.

5. Song J., Birbach N.L., Hinestroza J.P. Deposition of silver nanoparticles on cellulosic fibers via stabilization of carboxymethyl groups // Cellulose. 2012. Vol. 19. P. 411...424.

6. Smiechowicz E., Niekraszewicz B. Kulpinski P. et al. Antibacterial composite cellulose fibers modified with silver nanoparticles and nanosilica // Cellulose. 2018, Vol. 25. P. 3499...3517.

7. Ashraf S., Saif-ur-Rehman, Sher F., Khalid Z. M., Mehmood M., Hussain I. Synthesis of cellulose-metal nanoparticle composites: development and comparison of different protocols // Cellulose. 2014. № 21. P. 395...405.

8. Xu Q., Ke X., Ge N. et al. Preparation of Copper Nanoparticles Coated Cotton Fabrics with Durable Antibacterial Properties // Fibers Polym. 2018. Vol. 19. P. 1004...1013.

9. Xiong Ziye. Ag-Cu bimetallic nanoparticle synthesis and properties. Doctoral Dissertation, University of Pittsburgh. 2017. 177 p.

10. Kudriavtseva E.V., Burinskaya A.A., Malinowski P. Synthesis of Bimetallic Copper-Silver Nanoparticles in Solutions and on Polymeric Materials // Fibre Chemistry. 2022. Vol. 54. No. 3. P. 160...165.

11. Kudriavtseva E.V., Burinskaya A.A. Qualitative assessment of cotton textile materials modified with bicomponent metallic nanoparticles // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2022. № 6 (402). P. 106...116.

12. Kudriavtseva E.V., Burinskaya A.A. Antibacterial textile materials modified with bicomponent metallic nanoparticles // Physics of fibrous materials: structure, properties, high technology and materials: collection. materials of the XXV International scientific-practical forum "SMARTEX-2022", August 25, 2022, October 6-7, 2022. Ivanovo: IVGPU, 2022. P. 215...220.

Рекомендована оргкомитетом XIX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». Поступила 04.10.23.