

УДК 677.027.62

ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ ТЕКСТИЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДИ

© *Б.Р. Таусарова, С.М. Рахимова**

*Алматинский технологический университет, ул. Толе би, 100, Алматы,
050012 (Республика Казахстан), e-mail: birtausarova@mail.ru*

В статье представлены данные по разработке целлюлозных текстильных материалов с повышенными антимикробными свойствами с применением наночастиц меди. Синтез наночастиц меди осуществляли простым химическим восстановлением водного раствора сульфата меди с использованием в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты. Исследовано влияние концентрации сульфата меди, восстановителя, стабилизатора на синтез наночастиц меди.

Впервые разработана композиция на основе поливинилового спирта и наночастиц меди для придания повышенных антимикробных свойств целлюлозным текстильным материалам. Результаты исследований показали, что в контрольном образце (необработанная ткань) наблюдался значительный рост бактерий, в образцах, содержащих наночастицы меди, количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов (*Staphylococcus aureus*) снижается, с возрастанием концентрации наночастиц меди антибактериальные свойства возрастают. Модифицированные предлагаемым способом целлюлозные текстильные материалы показали высокую устойчивость к действию микроорганизмов и могут быть использованы для изготовления текстильных изделий санитарно-гигиенического назначения.

Ключевые слова: целлюлозные текстильные материалы, наночастицы меди, антимикробные свойства, аскорбиновая кислота, модификация.

Введение

В современных условиях активно развиваются исследования по совершенствованию приемов модификации целлюлозных волокон для создания широкого ассортимента новых высококачественных материалов с заданными свойствами. Одну из лидирующих позиций в этом направлении занимает антимикробная отделка текстильных материалов [1–4]. При разработке новых антимикробных препаратов необходимо учитывать ряд критериев: препарат должен быть эффективен против широкого спектра действий бактерий и грибов и в то же время быть нетоксичным для организма, не вызывать аллергии или раздражение. Наночастицы (НЧ) меди в настоящее время представляют значительный интерес и способны заменить более дорогие благородные металлы в наноформе. Известны антибактериальные свойства меди, которые усиливаются при переходе к НЧ и позволяют использовать их в производстве оборудования для медицины, пищевой, легкой промышленности и животноводства. Главным преимуществом НЧ меди, в отличие от НЧ серебра, является их небольшая цена и быстрая деградация в условиях окружающей среды, что снижает нагрузку на экосистему. Растущее с каждым годом число работ, посвященных изучению антивирусной и антибактериальной активности НЧ меди, доказывает наличие повышенного интереса исследова-

Таусарова Бижамал Раимовна – профессор кафедры «Химия, химическая технология и экология», доктор химических наук, e-mail: birtausarova@mail.ru

Рахимова Сауле Маратовна – начальник отдела организации научной работы, преподаватель кафедры «Технология текстильного производства», e-mail: s.rahimova@atu.kz

телей к этой проблеме, как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения [5–12].

Наиболее перспективным методом получения НЧ меди является химическая реакция восстановления, осуществляемая в водных растворах, не являющихся в отличие от большинства

* Автор, с которым следует вести переписку.

органических растворителей токсичными и опасными. Такой подход также не требует сложного технического оформления и экономических затрат, а также позволяет контролировать размер, состав и морфологию получаемых частиц. Однако присутствие даже небольших примесей кислорода в растворе вызывает окисление или даже растворение получаемых частиц, кроме того, коллоидные растворы могут со временем разрушаться, а НЧ агрегируют и выпадают в осадок. С целью предотвращения седиментации и окисления используют стабилизаторы различной природы.

Цель настоящей работы – разработка целлюлозных текстильных материалов с антимикробными свойствами с применением наночастиц меди и исследование их антибактериальных свойств.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являются: чисто хлопчатобумажная ткань бязевой группы арт. 94-533, выпускаемой ТОО «Almaty Cotton Plant», структурная характеристика хлопчатобумажной ткани: ширина ткани – 220 см, поверхностная плотность – 125 г/м², переплетение – полотняное, состав – 100% хлопок, химические соединения – сульфат меди, поливиниловый спирт, аскорбиновая кислота. Все реактивы, используемые в работе, имели квалификацию ч.д.а. и дальнейшей очистке не подвергались.

Образцы хлопчатобумажной ткани размером 100×100 мм после определения точной массы на аналитических весах подвергались пропитке водным раствором наночастиц меди на лабораторной двухвальной плюсовке с 90% отжимом, а сушка и термообработка проводились на игольчатых рамках в сушильном шкафу с терморегулятором. После сушки и термообработки образцы промывались в дистиллированной воде, после высушивались при комнатной температуре.

Микроскопические исследования проводилось при помощи электронной сканирующей микроскопии, Quanta 3D 200i.

Биоцидные свойства хлопчатобумажной ткани проверялись с применением метода Коха, который позволяет определить микробиологическую обсемененность образцов аппретированных тканей.

Обсуждение результатов

Синтез наночастиц меди проводился путем восстановления водного раствора сульфата меди. В качестве восстановителя использовалась аскорбиновая кислота, в качестве стабилизатора выступал ПВС. Аскорбиновая кислота в отличие от наиболее часто используемых для восстановления меди агентов является безопасной для человека, а предлагаемый процесс соответствует концепции «зеленой химии».

Химическое восстановление есть многофакторный процесс и зависит от подбора пары окислитель – восстановитель, их концентраций и условий осуществления процесса. Полученные растворы обрабатывали в микроволновой печи в течение 10 минут при мощности 700 Вт. Микроволновое излучение обеспечивает быстрое и равномерное нагревание всего объема реакционного раствора, что приводит к однородности и к получению НЧ наименьшего размера и одинаковой формы. Для определения оптимальных концентраций исходных компонентов проведены серии опытов (табл. 1).

Полученные гидрозолы изучали спектрофотометрическим методом в области длин волн от 300 до 700 нм на спектрофотометре Analyticjena в кварцевой кювете, длина оптического слоя – 1 см для установления устойчивости полученных золь во времени. Концентрацию, размеры, агрегативное состояние наночастиц меди в растворах определяли по положению и интенсивности полос поверхностного плазменного резонанса (ППР). Вид, интенсивность и положение ППР определяются размером, формой и степенью окисленности НЧ. Важным фактором для получения устойчивых золь является установление оптимальных концентраций реагентов.

Таблица 1. Концентрации исходных компонентов

Вещество	Концентрация, г/л			
	порядковый номер образца			
	I	II	III	IV
ПВС	0,002	0,03	0,5	0,1
CuSO ₄	0,005	0,02	0,06	0,09
C ₆ H ₈ O ₆	0,02	0,01	0,3	0,2
H ₂ O	100 мл	100 мл	100 мл	100мл

Как видно из данных рисунка 1, при увеличении концентрации аскорбиновой кислоты в интервале 0,02÷0,3 моль/л наблюдается прирост интенсивности в максимуме полосы поглощения при 566 нм. Концентрация аскорбиновой кислоты 0,2 моль/л выбрана в качестве оптимальной. При использовании концентраций больше 0,3 моль/л выпадает осадок коричневого цвета, который содержит металлические частицы со средним размером около 130 нм.

Влияние концентрации исходного раствора CuSO₄ приведены на рис. 2, как видно, происходит увеличение максимума поглощения при 570 нм (рис. 2). С увеличением концентрации CuSO₄ в растворе величина максимума поглощения увеличивается, что свидетельствует о наличии НЧ меди в растворе. Концентрация CuSO₄ 0,09 моль/л выбрана в качестве оптимальной. Окраска раствора при этом изменяется от бледно-желтой до зеленого. Такие изменения, вероятно, связаны с увеличением количества образующихся НЧ.

В качестве стабилизатора высокодисперсных частиц меди использовали поливиниловый спирт. Как видно на рисунке 3, при концентрации 0,1 моль/л происходит увеличение максимума поглощения, что свидетельствует о повышении количества НЧ.

С целью измерения размера НЧ и изучения их агрегативной устойчивости, проведены исследования методом электронно-сканирующей микроскопии на приборе Quanta 3D 200i. Изучение представленных образцов (рис. 4) показало, что образующиеся НЧ меди имеют различную форму, размером от 1–131 нм, присутствуют как мелкие частицы, так и крупные. Во многих случаях мелкие частицы образовали скопления или агломераты. Образовавшиеся частицы стабильны, не осаждаются и не меняют окраску.

Образцы целлюлозных материалов (4 шт.) размером 100×100 мм пропитывали свежеприготовленным раствором, содержащим НЧ меди выбранной концентрации в течение 10 мин, после сушки и термообработки их промыли в дистиллированной воде. Сушка образцов производилась при комнатной температуре. Исследование поверхности обработанной ткани проводили с помощью многофункционального растрового электронного микроскопа Quanta 3D 200i. Исследования (рис. 5) подтвердили наличие наноразмерных частиц на поверхности обработанных материалов. Распределение частиц на поверхности модифицированных материалов являлось неравномерным.

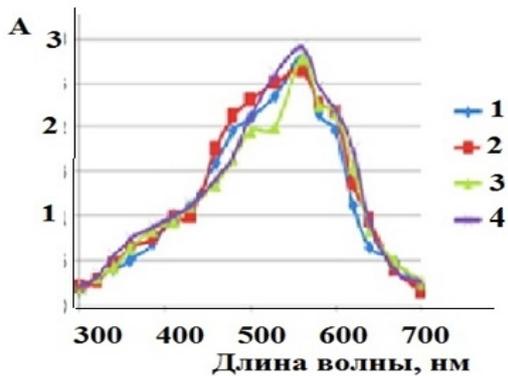


Рис. 1. Влияние концентрации аскорбиновой кислоты на оптические спектры поглощения образующихся наночастиц меди: 1–0,002 моль/л; 2–0,01 моль/л; 3–0,3 моль/л; 4–0,2 моль/л

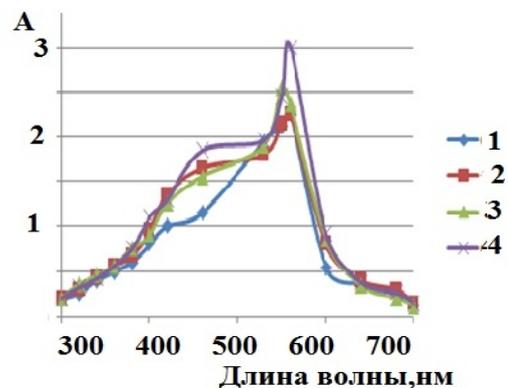


Рис. 2. Влияние начальной концентрации сульфата меди на оптические спектры поглощения образующихся наночастиц меди: 1–0,005 моль/л; 2–0,02 моль/л; 3–0,06 моль/л; 4–0,09 моль/л

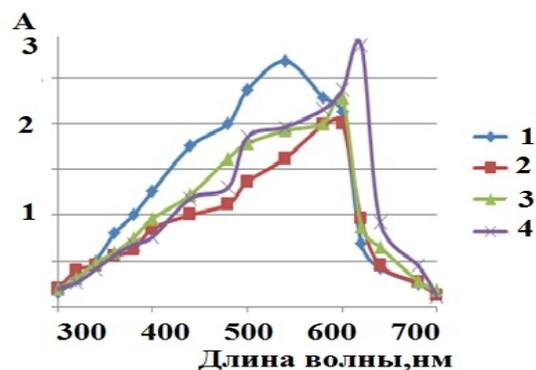


Рис. 3. Влияние концентрации ПВС на оптические спектры поглощения образующихся наночастиц: 1–0,002 моль/л; 2–0,03 моль/л; 3–0,08 моль/л; 4–0,1 моль/л

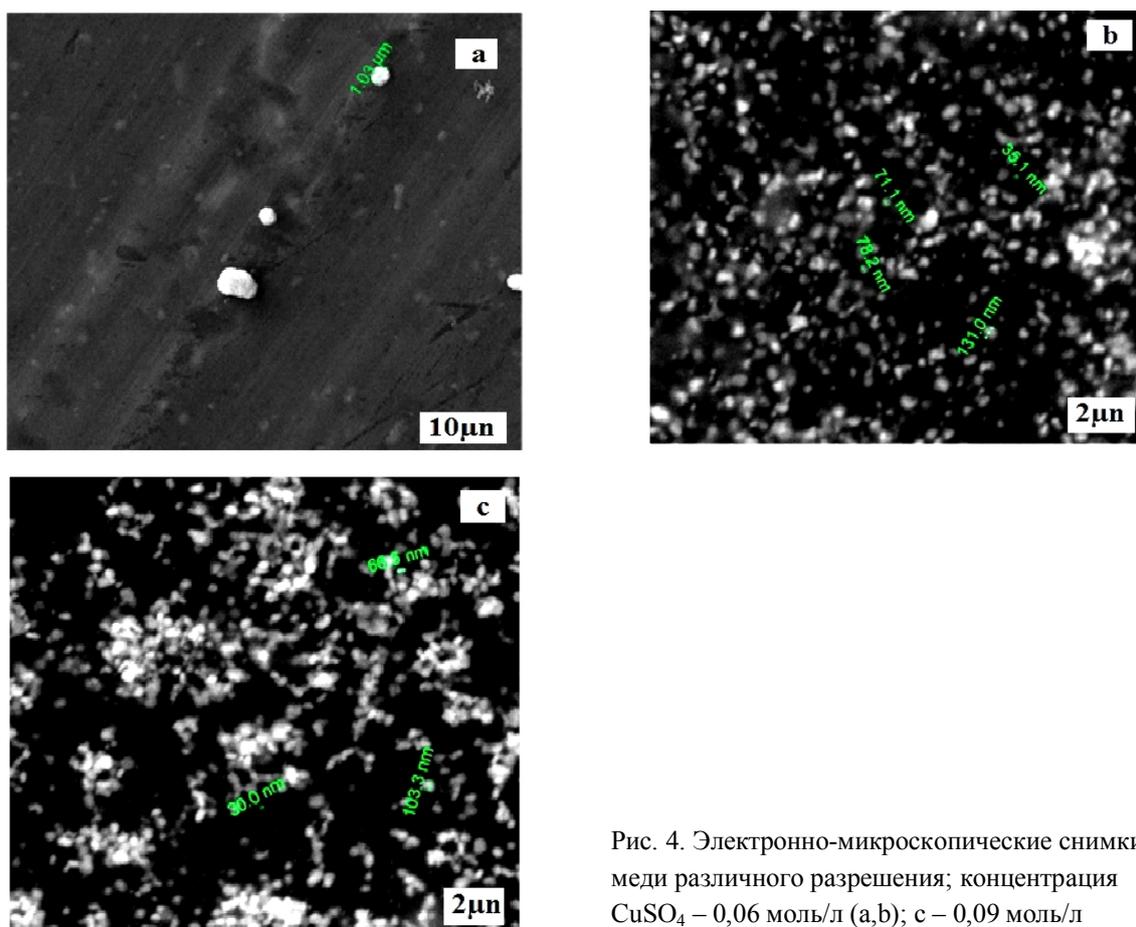


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки НЧ меди различного разрешения; концентрация CuSO_4 – 0,06 моль/л (a,b); c – 0,09 моль/л

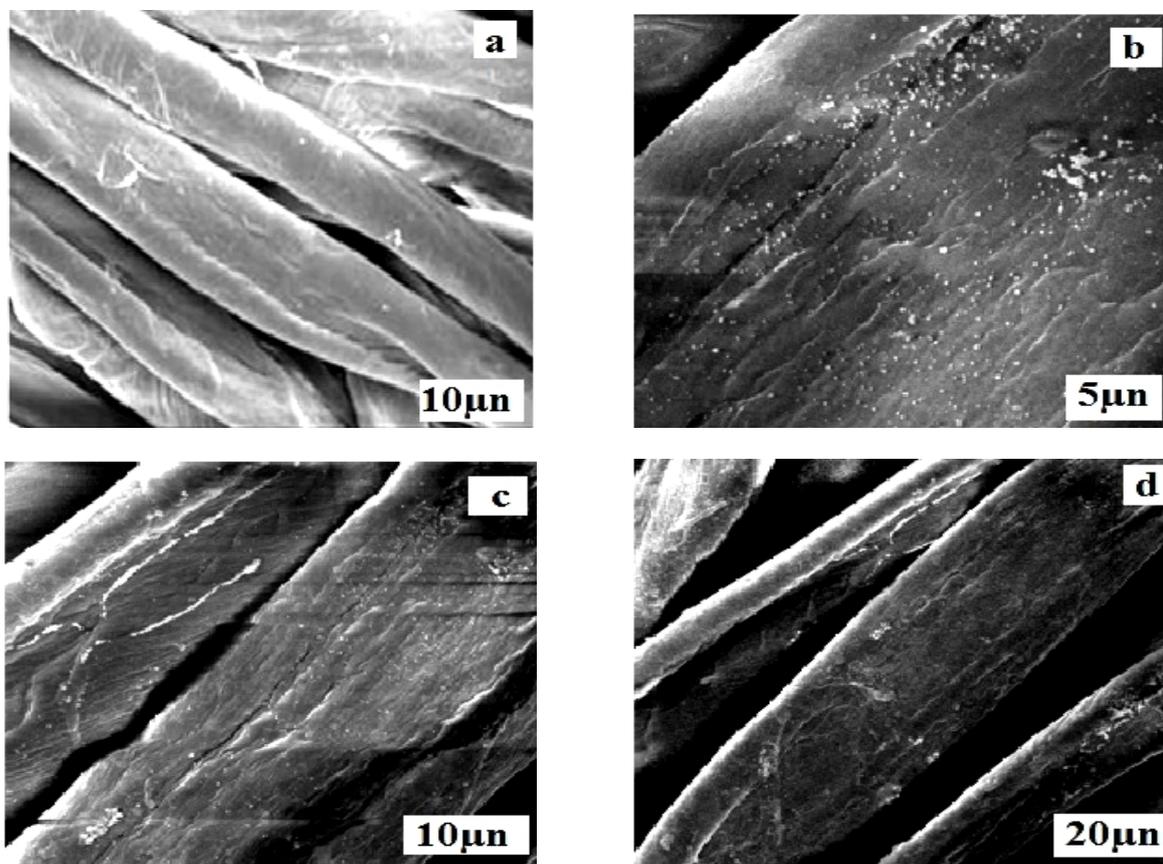
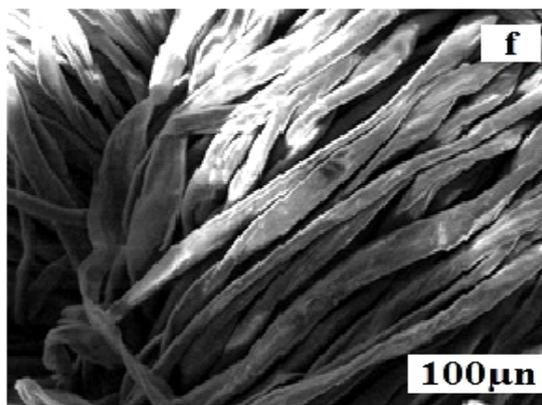


Рис. 5. (Начало) Электронно-микроскопические снимки исходной хлопчатобумажной ткани (a) и тканей, обработанных растворами наночастиц меди различного разрешения (b, c, d, f)

Рис. 5. (Окончание). Электронно-микроскопические снимки исходной хлопчатобумажной ткани (а) и тканей, обработанных растворами наночастиц меди различного разрешения (b, c, d, f)



Все больший интерес приобретает изучение бактерицидных свойств НЧ меди. Антимикробное действие обработанной ткани раствором наночастиц меди оценивали по степени угнетения роста бактерий через разное время инкубации по сравнению с контрольными образцами той же ткани без наночастиц. Микробиологические показатели КМАФАнМ, КОЕ г/см³, приведены в таблице 2.

Результаты показали, что в контрольном образце (необработанная хлопчатобумажная ткань) наблюдался значительный рост бактерий. На поверхности необработанной ткани (25 см²) содержится более 6000 клеток.

Из рисунка 6 следует, что мезофильные аэробные и факультативно-анаэробные микроорганизмы (*Staphylococcus aureus*) успешно размножаются на контрольном образце ткани (рис. 6а), но их число уменьшается у образцов ткани, обработанных НЧ меди, причем с возрастанием содержания НЧ меди, антибактериальные свойства образцов возрастают (рис. 6b-f).

Таблица 2. Результаты микробиологического анализа (ГОСТ 10444.15-94)

№ композиции	Микробиологические показатели КМАФАнМ, КОЕ/г
Необработанный образец	Сплошной рост (6000)
1	28
2	21
3	17
4	2

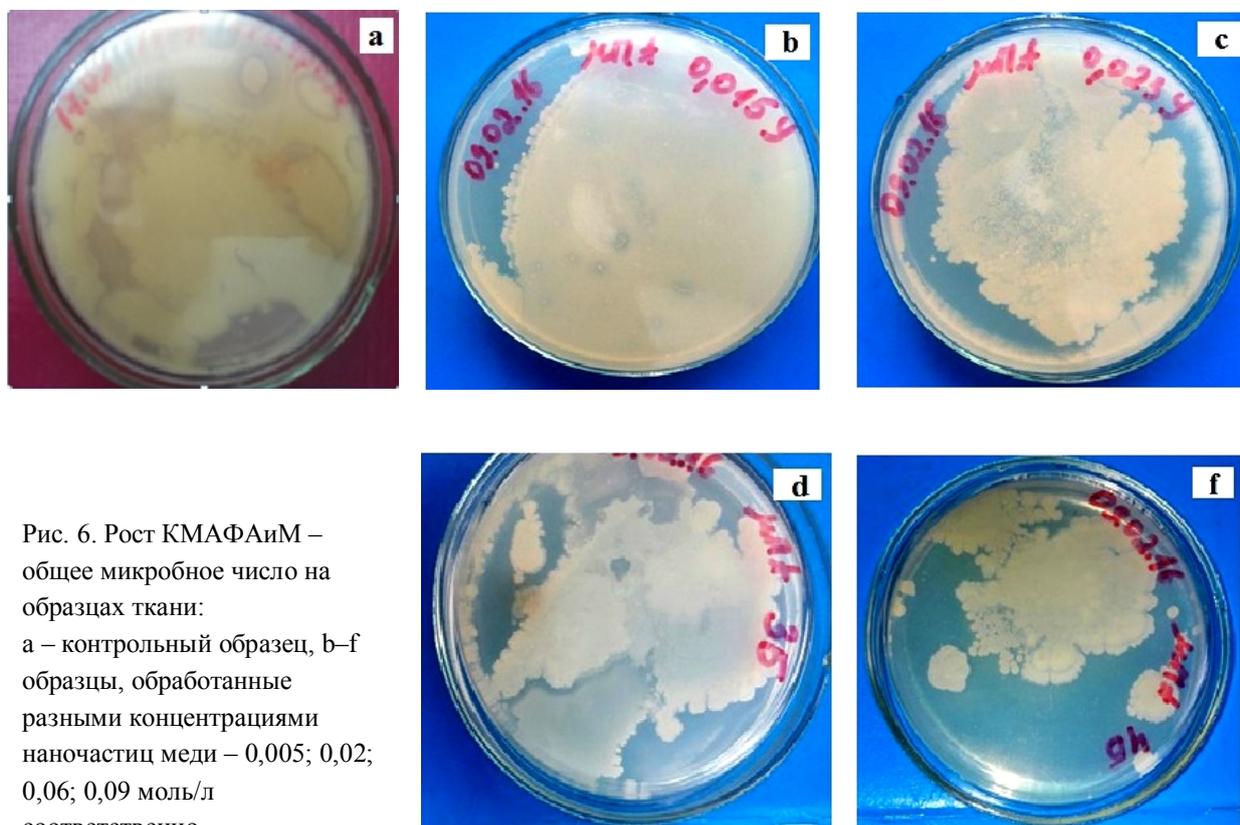


Рис. 6. Рост КМАФАиМ – общее микробное число на образцах ткани:
 а – контрольный образец, б–f образцы, обработанные разными концентрациями наночастиц меди – 0,005; 0,02; 0,06; 0,09 моль/л соответственно

Выводы

Впервые разработана композиция на основе поливинилового спирта и наночастиц меди для антимикробной отделки хлопчатобумажной ткани. Разработаны оптимальные условия обработки целлюлозных материалов наночастицами меди. Показано, что обработка целлюлозных материалов наночастицами меди придает им антимикробные свойства.

Список литературы

1. Tamayo L., Azócar M., Kogan M., Riveros A., Páez M. Copper-polymer nanocomposites: An excellent and cost-effective biocide for use on antibacterial surfaces // *Materials Science and Engineering*. С. 2016. Vol. 69. Pp. 1391–1409.
2. Hossam E. Emam, Avinash P. Manian, Barbora Široká, Heinz Duelli, Petra Merschak, Bernhard Redl, Thomas Bechtold. Copper(Dioxide surface modified cellulose fibers – Synthesis, characterization and antimicrobial properties // *Surface & Coatings Technology*. 2014. Vol. 254. Pp. 344–351.
3. Mary Grace M., Navin Chand, Sunil Kumar Bajpai. Copper Alginate-Cotton Cellulose (CACC) Fibers with Excellent Antibacterial Properties // *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. 2009. Vol. 4. Pp. 24–35.
4. Михайлиди А.М., Котельникова Н.Е., Сапрыкина Н.Н., Лаврентьев В.К. Получение и свойства льняных материалов, содержащих частицы меди нано- и микрометровых размеров // *Известия ВУЗов. Технология легкой промышленности*. 2009. Т. 3, №1. С. 61–65.
5. Burkitbay A., Taussarova B.R., Kutzhanova A.Z., Rakhimova S.M. Development of a Polymeric Composition for Antimicrobial Finish of Cotton Fabrics // *Fibers & Textiles in Eastern Europe*. 2014. Vol. 22, N2. Pp. 96–101.
6. Рахимова С.М., Таусарова Б.Р., Кутжанова А.Ж., Буркитбай А. Разработка композиционного состава для придания антимикробных свойств хлопчатобумажной ткани // *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности*. 2015. №3. С. 75–78.
7. Rakhimova S.M., Vig A., Taussarova B.R., Kutzhanova A. Zh. The use of nanosized metal oxides for antimicrobial finish of cotton fabric. *Proceedings of higher education institutions // Textile industry technology*. 2015. N3. Pp. 202–205.
8. Патент 29451 (ПК). Состав для придания антимикробных свойств целлюлозным текстильным материалам / Таусарова Б.Р., Кутжанова А.Ж., Буркитбай А., Рахимова С.М. 2015.
9. Патент 26922 (ПК). Состав для антимикробной отделки целлюлозного текстильного материала / Таусарова Б.Р., Кутжанова А.Ж., Буркитбай А. 2013.
10. Таусарова Б.Р., Рахимова С.М. Разработка целлюлозных материалов с антибактериальными свойствами на основе композиций поливинилового спирта и салициловой кислоты // *Химический журнал Казахстана*. 2016. №1. С. 316–323.
11. Shaikhova Zh.E., Taussarova B.R., Zhexenbay N. Synthesis of nanoparticle of copper in the presence of polyvinylpyrrolidone and the study of their properties // *Вестник Алматинского технологического университета*. 2016. №2. С. 78–82.
12. Kobayashi Y., Yasuda Y., Morita T. Recent advances in the synthesis of copper-based nanoparticles for metalemetal bonding processes // *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 2016. N1. Pp. 413–430.
13. Mat Zain N., Stapley A.G.F., Shama G. Green synthesis of silver and copper nanoparticles using ascorbic acid and chitosan for antimicrobial applications // *Carbohydrate Polymers*. 2014. Vol. 112. Pp. 195–202.

Поступило в редакцию 23 мая 2017 г.

После переработки 25 октября 2017 г.

Taussarova B.R., Rakhimova S.M.* CELLULOSIC TEXTILE MATERIALS WITH ANTIBACTERIAL PROPERTIES MODIFIED WITH COPPER NANOPARTICLES

Almatinskii tekhnologicheskii universitet, Tole bi st., 100, Almaty, 050012 (The Republic of Kazakhstan),
e-mail: birtausarova@mail.ru

The paper presents data on the development of cellulosic textile materials with increased antimicrobial properties using copper nanoparticles. Synthesis of copper nanoparticles was carried out by simple chemical reduction of an aqueous solution of copper using ascorbic acid as a reducing agent. The influence of the concentration of copper, a reducing agent, and a stabilizer on the synthesis of copper nanoparticles was studied.

A composition based on polyvinyl alcohol and copper nanoparticles was developed to impart enhanced antimicrobial properties to cellulosic textile materials. The results of the studies showed that a significant growth of bacteria was observed in the control sample (untreated fabric), the amount of mesophilic aerobic and facultative anaerobic microorganisms (*Staphylococcus aureus*) decreased with increasing concentrations of copper nanoparticles, antibacterial properties increased. Modified by the proposed method cellulosic textile materials showed high resistance to the action of microorganisms and can be used for the production of sanitary and hygienic textile products.

Keywords: cellulosic textile materials, copper nanoparticles, antimicrobial properties, ascorbic acid, modification.

References

1. Tamayo L., Azócar M., Kogan M., Riveros A., Páez M. *Materials Science and Engineering. C*, 2016, vol. 69, pp. 1391–1409.
2. Hossam E. Emam, Avinash P. Manian, Barbora Šíroková, Heinz Duelli, Petra Merschak, Bernhard Redl, Thomas Bechtold. *Surface & Coatings Technology*, 2014, vol. 254, pp. 344–351.
3. Mary Grace M., Navin Chand, Sunil Kumar Bajpai. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2009, vol. 4, pp. 24–35.
4. Mikhailidi A.M., Kotel'nikova N.E., Saprykina N.N., Lavrent'ev V.K. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Tekhnologiya legkoi promyshlennosti*, 2009, vol. 3, no. 1, pp. 61–65. (in Russ.).
5. Burkitbay A., Taussarova B.R., Kutzhanova A.Z., Rakhimova S.M. *Fibers & Textiles in Eastern Europe*, 2014, vol. 22, no. 2, pp. 96–101.
6. Rakhimova S.M., Tausarova B.R., Kutzhanova A.Zh., Burkitbai A. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Tekhnologiya tekstil'noi promyshlennosti*, 2015, no. 3, pp. 75–78. (in Russ.).
7. Rakhimova S.M., Vig A., Taussarova B.R., Kutzhanova A. Zh. *Textile industry technology*, 2015, no. 3, pp. 202–205.
8. Patent 29451 (RK). 2015. (in Russ.).
9. Patent 26922 (RK). 2013. (in Russ.).
10. Tausarova B.R., Rakhimova S.M. *Khimicheskii zhurnal Kazakhstana*, 2016, no. 1, pp. 316–323. (in Russ.).
11. Shaikhova Zh.E., Taussarova B.R., Zhexenbay N. *Vestnik Almatinskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2016, no. 2, pp. 78–82.
12. Kobayashi Y., Yasuda Y., Morita T. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2016, no. 1, pp. 413–430.
13. Mat Zain N., Stapley A.G.F., Shama G. *Carbohydrate Polymers*, 2014, vol. 112, pp. 195–202.

Received May 23, 2017

Revised October 25, 2017

* Corresponding author.

