

УДК 677.027.62

ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА, И ИЗУЧЕНИЕ ИХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ

© *Б.Р. Таусарова, С.М. Рахимова**

*Алматинский технологический университет, ул. Толе би, 100, Алматы,
050012 (Республика Казахстан), e-mail: s.rahimova@atu.kz*

В статье рассматривается метод получения наночастиц (НЧ) серебра в водных растворах путем восстановления боргидридом натрия в присутствии поливинилового спирта; подобраны оптимальные условия синтеза. Образующиеся НЧ серебра имеют сферическую форму, диаметром от 30 до 130 нм. НЧ стабильны, не осаждаются и не меняют окраску в течение 3–4 недель. Электронно-микроскопические снимки подтверждают образование тонкой полимерной пленки на поверхности целлюлозного волокна и показывают изменение морфологической поверхности обработанных образцов по сравнению с необработанными. Данные энергодисперсионного микроанализа показали, что необработанная хлопковая ткань содержит С – 57.02%, О – 42.98%. После обработки на поверхности ткани инкапсулируются наноразмерные частицы серебра – 0.18–0.28%, которые распределены достаточно неравномерно. Модификация целлюлозных текстильных материалов НЧ серебра придает устойчивый антимикробный эффект, а также улучшает их физико-механические и гигиенические свойства. Показатели воздухопроницаемости для хлопчатобумажной исходной ткани – 180 дм³/м²×сек., для обработанной составом на основе поливинилового спирта, NaBH₄ и нитрата серебра – 175 дм³/м²×сек. Разрывная нагрузка ткани составляет: для исходной – 311 Н, для аппретированной – в пределах 320–360 Н. Показатели воздухопроницаемости и прочностные характеристики хлопчатобумажной ткани, обработанной предлагаемой композицией, соответствуют нормативным требованиям для данной группы тканей.

Ключевые слова: целлюлозные текстильные материалы, модификация, наночастицы серебра, антибактериальные свойства.

Введение

В последние годы интерес к изучению и получению наноразмерных частиц существенно возрос. Это связано с тем, что открылись новые перспективные возможности использования наноматериалов во многих областях науки и техники, в частности, для получения эффективных и избирательных катализаторов, для создания элементов микроэлектронных и оптических устройств, для синтеза новых материалов. Одним из путей решения этой задачи является получение материалов, содержащих НЧ серебра. Это связано с тем, что данные частицы обладают уникальным набором ценных свойств. Одно из них – это выраженная биологическая антимикробная активность, благодаря которой НЧ серебра могут применяться в экологических и медицинских целях, в производстве пищевых упаковочных и текстильных материалов. НЧ серебра нашли применение в качестве активного компонента перевязочных материалов для ран, покрытий для медицинских приборов, в обработке текстильных тканей. Применение НЧ серебра постоянно расширяется за счет их высоких бактерицидных свойств в сочетании с их низкой токсичностью.

В настоящее время в литературе обобщены многочисленные методы получения НЧ серебра, такие как физические, химические и биологические, проанализированы их достоинства и недостатки [1–10]. Разработаны методы синтеза НЧ серебра с помощью доступных экологически чистых природных соединений: L-

Таусарова Бижамал Раимовна – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии, химической технологии и экологии, e-mail: birtausarova@mail.ru
Рахимова Сауле Маратовна – PhD, старший преподаватель кафедры технологии текстильного производства, e-mail: s.rahimova@atu.kz

цистеина, который показал антимикробную активность в отношении *E. coli* и золотистого стафилококка [11], альгината натрия [12], щелочного гидролизованного пектина [13], аскорбиновой кис-

* Автор, с которым следует вести переписку.

лоты и хитозана [14]. Изучено влияние условий реакции, как концентрации биополимеров и AgNO_3 , время облучения и pH среды на синтез НЧ серебра. Полученные НЧ были исследованы с помощью УФ-, ИК-, Фурье-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции. НЧ серебра, полученные таким путем, являются однородными и стабильными в растворе в течение шести месяцев при комнатной температуре (25 °C) и не проявляют никаких признаков объединения. Особенностью метода является то, что в качестве восстановителя использовали доступные биополимеры, углеводы и полисахариды. НЧ серебра со средним размером 25 нм показали высокую антимикробную и бактерицидную активность в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий, в том числе к метициллину резистентному *Staphylococcus aureus*.

Модификация текстильных материалов экологически безопасными соединениями, такими как НЧ серебра, с целью придания им эффективных биоцидных свойств для изделий медицинского и санитарно-гигиенического применения, перевязочных материалов, тканей и текстильных изделий, различных видов упаковочных материалов и тары, является актуальным направлением.

Представлен метод синтеза НЧ серебра в *N*-метилморфолин-*N*-оксиде и связанный с ним механизм, а также их использование для модификации целлюлозных волокон [15]. Синтезированные частицы имели диаметр около 4 нм, а их коллоидный раствор был стабильным в течение 1 года. НЧ стабилизировались с использованием полиэтиленimina, который, помимо предотвращения агломерации НЧ, также ускорял Ag^+ ионного восстановления.

Разработан новый метод нанесения покрытий НЧ серебра на поверхность джутового волокна [16]. Результаты показали, что НЧ серебра размером 40–100 нм покрыли поверхность джутового волокна. Джутовая ткань с покрытием из НЧ серебра демонстрировала устойчивость к *Bacillus subtilis* и *Escherichia coli* с сохранением антимикробного эффекта до 15 стирок. Композитное покрытие проявляло противомикробную активность против тестируемых микробных штаммов *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* и *Candida albicans*. Нанокompозитные волокна из целлюлозы, модифицированные НЧ серебра, показали хорошие механические свойства, термическую стабильность и антибактериальную активность против *Staphylococcus aureus* [18].

Разработан способ обработки хлопчатобумажной ткани композицией на основе поливинилпирролидона, бензойной кислоты, ионов серебра для антимикробной отделки целлюлозных текстильных материалов [19]. Для проверки на грибоустойчивость образцов обработанной ткани в качестве тест-культур использовали грибы *Aspergillus niger*, *Penicillium brevi* и *Trichoderma viride*. Установлено, что для тканей, обработанной предложенным составом, устойчивость к микробиологическому разрушению увеличивается в 1.3 раза. Результат исследования показал, что через 28 суток на всех контрольных образцах наблюдался рост всех испытуемых грибов, а на поверхности обработанной ткани рост испытуемых грибов не наблюдался. Проведенные испытания на токсическое и раздражающее действие модифицированных хлопчатобумажных тканей показали их безопасность для здоровья человека.

Разработан экологически чистый синтез нанокompозитов целлюлоза /Ag с помощью микроволнового гидротермального метода с использованием гемицеллюлоз и наноцеллюлозы в качестве восстановителя, обладающих превосходными антимикробными свойствами в отношении как грамположительных (*S. aureus*), так и грамотрицательных (*E. coli*) бактерий [20, 21].

Целлюлозные материалы, модифицированные НЧ серебра и хитозаном, обладают устойчивыми антибактериальными свойствами против *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus hominis* и *Pseudomonas aeruginosa* [22, 23]. Хлопчатобумажные ткани с противомикробными свойствами против *S. aureus* и *E. coli* получены модификацией НЧ серебра, стабилизированного карбоксиметил хитозаном [24, 25].

Целлюлозные текстильные материалы, обработанные НЧ серебра и L-цистеином, показали превосходную антибактериальную активность против *E. coli* и *S. aureus* и отличную стойкость к стирке [26, 27]. После 50 последовательных циклов стирки уровень бактериальной редуции сохранялся на уровне более 97%.

Получены мультифункциональные хлопчатобумажные ткани с превосходной окраской, функцией защиты от ультрафиолетового излучения и антимикробной активностью [28]. Мультифункциональные ткани были разработаны путем синтеза in-situ НЧ серебра на поверхности хлопчатобумажной ткани с использованием простого «зеленого метода» с последующим УФ-облучением (диапазон 320–400 нм) в течение 1 ч. Обработанные ткани показывают высокие защитные функции от ультрафиолетового излучения (снижение на 65%) и роста кишечной палочки (99%).

Разработаны хлопчатобумажные ткани с тремя видами металлических НЧ: серебра, оксида меди и цинка [29]. Наличие триметаллических НЧ одновременно в микроструктурных характеристиках хлопка придает прочные антибактериальные свойства, защиту от ультрафиолетового излучения и проводимость.

Текстильные хлопчатобумажные ткани обрабатывали НЧ серебра с применением «зеленых методов» [30, 31]. Синтезированные НЧ серебра имеют сферическую форму со средним размером частиц 15 нм, являются эффективными в ингибировании роста грамположительных и грамотрицательных бактерий. Обработанные ткани показали отличные антибактериальные свойства против *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*.

Антимикробные составы на основе НЧ серебра и бутилакрилатного связующего нанесены на хлопчатобумажную ткань с последующим гамма-излучением или термическим отверждением [32]. НЧ серебра были получены биологическим методом с использованием фильтрата биомассы гриба *Alternaria alternata*. Обработанная хлопчатобумажная ткань показала высокую антимикробную активность и устойчивость к биодеградации, вызванной микрофлорой почвы.

Уникальные свойства медицинского текстиля и огромное количество потенциальных применений побуждают многих ученых, исследовательские группы и центры по всему миру сосредоточить свою работу на более эффективных и безопасных способах производства текстильных материалов и изделий, модифицированных НЧ серебра.

Цель работы – синтез НЧ серебра в присутствии поливинилового спирта, определение оптимальных условий синтеза, придание целлюлозным материалам бактерицидных свойств за счет фиксации на поверхности волокон НЧ серебра.

Экспериментальная часть

Объектом исследования в работе явились: 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.

Перед проведением экспериментальных работ хлопчатобумажную отбеленную, неаппретированную ткань подвергали промывке в дистиллированной воде с целью полного удаления остатков отбеливающей ванны. После сушки проводилось выдерживание в эксикаторе над обезвоженным CaCl₂ для определения точной навески образца. Синтез НЧ серебра проводили путем восстановления водного раствора нитрата серебра боргидридом натрия. В качестве стабилизатора использовали поливиниловый спирт. Для синтеза использовали дистиллированную воду и реактивы квалификации «ХЧ». К раствору нитрата серебра определенной концентрации (0.02–0.5 моль/л) добавляли раствор стабилизатора (0.1–1.0 моль/л) и (0.02–1.5 моль/л) восстановителя, доводили pH до заданного значения с помощью гидроксида натрия. Полученные растворы обрабатывали в микроволновой печи в течение 10 мин 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. Образцы хлопчатобумажной ткани размером 200×200 мм после определения точной массы на аналитических весах подвергались пропитке водным раствором композиций, содержащих НЧ серебра на лабораторной двухвальном плюсовке с 90% отжимом, а сушка и термообработка проводились на игольчатых рамках в сушильном шкафу с терморегулятором. Температура термообработки – 135 °С, время термообработки – 5 мин.

Исследование образцов текстиля на бактериальное обсеменение проводилось следующим образом: для проверки обсемененности с образцов ткани делали смывы. Взятие смывов производили с помощью стерильных увлажненных ватных тампонов. Перед посевом смывов в пробирку с тампоном добавляли 5 мл изотонического раствора хлорида натрия. Тампон тщательно был отмыт, после чего 0.1 мл смывной жидкости помещали в чашку Петри со средой МПА. Подсчет выросших колоний производили через 48 ч, окончательный – через 72 ч. Антимикробное действие ткани обработанной НЧ серебра оценивали по степени угнетения роста бактерий через разное время, по сравнению с контрольными образцами.

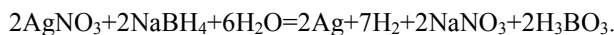
Воздухопроницаемость определяли на приборе ВПТМ-2 по ГОСТ 12088–77. Для определения разрывных характеристик использовалась разрывная машина РТ-250М (ГОСТ 3813–72).

Изучение взаимодействия композиции с макромолекулой целлюлозы проводилось с использованием ИК-спектрографа.

Микроскопическое исследование проводилось при помощи электронной сканирующей микроскопии JSM-6510LA.

Результаты и их обсуждение

Синтез НЧ серебра проводился путем восстановления водного раствора нитрата серебра боргидридом натрия NaBH_4 в присутствии поливинилового спирта в качестве стабилизатора [33]. Из литературных данных известно, что поливиниловый спирт обладает лучшей стабилизирующей способностью, по сравнению с другими полимерами, его использование позволяет получать устойчивые стабильные золи серебра [34]. НЧ серебра, полученные в матрице поливинилового спирта, проявляют высокую антибактериальную активность в отношении грамположительных (*S. aureus*) и грамотрицательных (*E. coli*) бактерий [35]. Процесс протекает по следующей схеме:



Для определения оптимальных параметров синтеза НЧ серебра были проведены серии опытов (табл. 1). Реакция восстановления проходила в несколько стадий, причем каждой из них соответствовала определенная окраска раствора, на первом этапе (в течение 1–2 с) раствор приобретает грязно-зеленую окраску, переход к следующей стадии (20 мин) сопровождается изменением цвета до светло-желтого, на заключительном этапе раствор становится темным. При увеличении концентрации выше 0.1 моль/л образуются НЧ больших размеров. Установлены оптимальные условия синтеза НЧ серебра: pH 8–9, содержание нитрата серебра – 0.04 моль/л, поливинилового спирта – 0.05 моль/л, борогидрид натрия – 0.3 моль/л. В отличие от большинства разработанных ранее способов придания антимикробных свойств целлюлозным текстильным материалам с использованием НЧ серебра предлагаемый синтез происходит с растворе отдельно от текстильного материала при микроволновом облучении (700 Вт) в течение 10 мин.

Исследования, проведенные методом электронно-сканирующей микроскопии (рис. 1), показывают, что образующиеся НЧ серебра имеют сферическую форму, диаметром в пределах от 20 до 130 нм; присутствуют как мелкие частицы, так и крупные. Во многих случаях мелкие частицы образуют скопления, или агломераты. Образующиеся частицы стабильны, не осаждаются и не меняют окраску в течение 3–4 недель.

Процесс формирования НЧ серебра на поверхности целлюлозных материалов и их размеры были исследованы с помощью электронно-сканирующей микроскопии. Как видно на рисунке 2(а), диаметр необработанного волокна ниже, чем модифицированного НЧ серебра на рисунке 2 (b, c). Присутствие металлического серебра хорошо определяется по фазовому контрасту обработанного образца ткани, где видны черные точки и пятна с резкими границами – НЧ серебра.

Таблица 1. Концентрации исходных компонентов

Растворы композиций	Концентрация, моль/л		
	Поливиниловый спирт	AgNO_3	NaBH_4
1	0.01	0.01	0.02
2	0.02	0.02	0.05
3	0.03	0.04	0.1
4	0.04	0.05	0.2

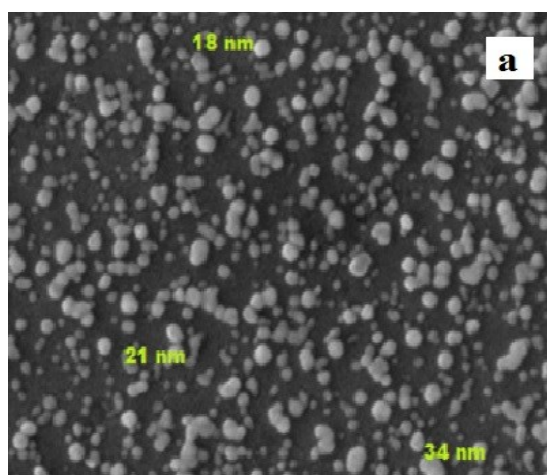


Рис. 1. Фотографии НЧ серебра, полученные с помощью ЭСМ. Концентрация AgNO_3 – 0.01 моль/л (а)

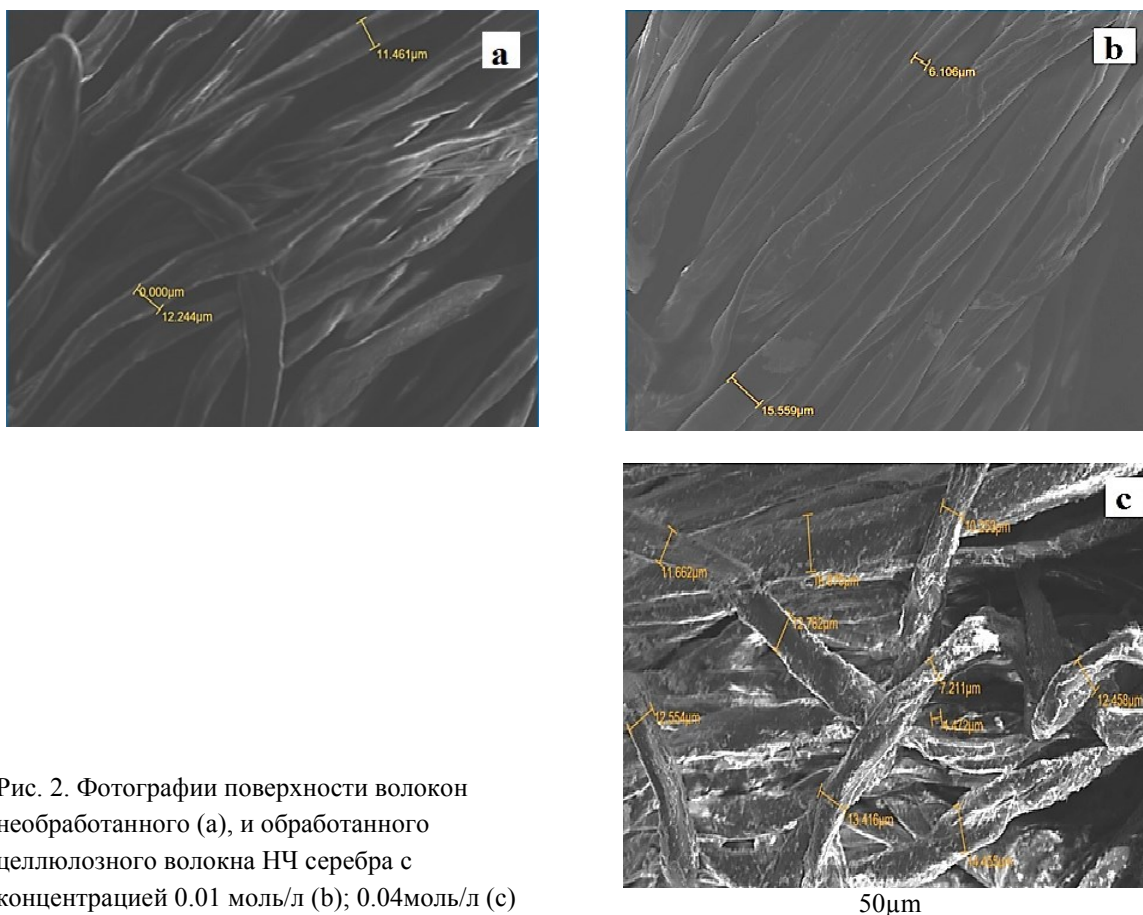


Рис. 2. Фотографии поверхности волокон необработанного (а), и обработанного целлюлозного волокна НЧ серебра с концентрацией 0.01 моль/л (b); 0.04 моль/л (c)

Электронно-микроскопические снимки (рис. 2) подтверждают образование тонкой полимерной пленки на поверхности волокна и показывают изменение морфологической поверхности обработанных образцов по сравнению с необработанными образцами. Образцы хлопчатобумажной ткани, обработанные растворами с различными концентрациями серебра, исследовались на низковакуумном растровом электронном микроскопе в комплексе с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром. Согласно электронно-сканирующей микроскопии и энергодисперсионному микроанализу (рис. 3а) необработанная хлопковая ткань содержит С – 57.02%, О – 42.98%, после модификации НЧ серебра на поверхности обработанной ткани (рис. 3б) образуются частицы серебра – 0.18–0.28%, которые распределены достаточно неравномерно (табл. 2).

Результаты энергодисперсионного микроанализа (табл. 2) дают количественное представление о содержании элементов в обработанных и необработанных образцах.

Модифицированные НЧ серебра ткани проверены на способность придания антимикробных свойств обработанным тканям. В результате исследования выявлено, что на поверхности необработанной ткани (25 см²) содержится более 6000 клеток, а на модифицированных тканях наблюдается угнетение бактериального роста: чем выше концентрация НЧ серебра, тем выше бактерицидная активность. Из таблицы 3 видно, что количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов (КМАФАнМ) успешно размножаются на контрольном образце ткани, но их количество уменьшается у образцов ткани, обработанных НЧ серебра.

Показатели воздухопроницаемости для хлопчатобумажной исходной ткани – 180 дм³/м²×сек., для обработанной составом на основе поливинилового спирта, NaBH₄, и нитрата серебра – 175 дм³/м²×сек. Разрывная нагрузка ткани составляет: для исходной – 311 Н, для аппретированной в пределах 320–360 Н. Незначительное повышение разрывной нагрузки связано с образованием тонкой полимерной пленки на поверхности материала, что подтверждается данными электронно-микроскопических снимков хлопчатобумажной ткани и обработанной НЧ серебра. Показатели воздухопроницаемости и прочностные характеристики хлопчатобумажной ткани, обработанной предлагаемой композицией, соответствуют нормативным требованиям для данной группы тканей.

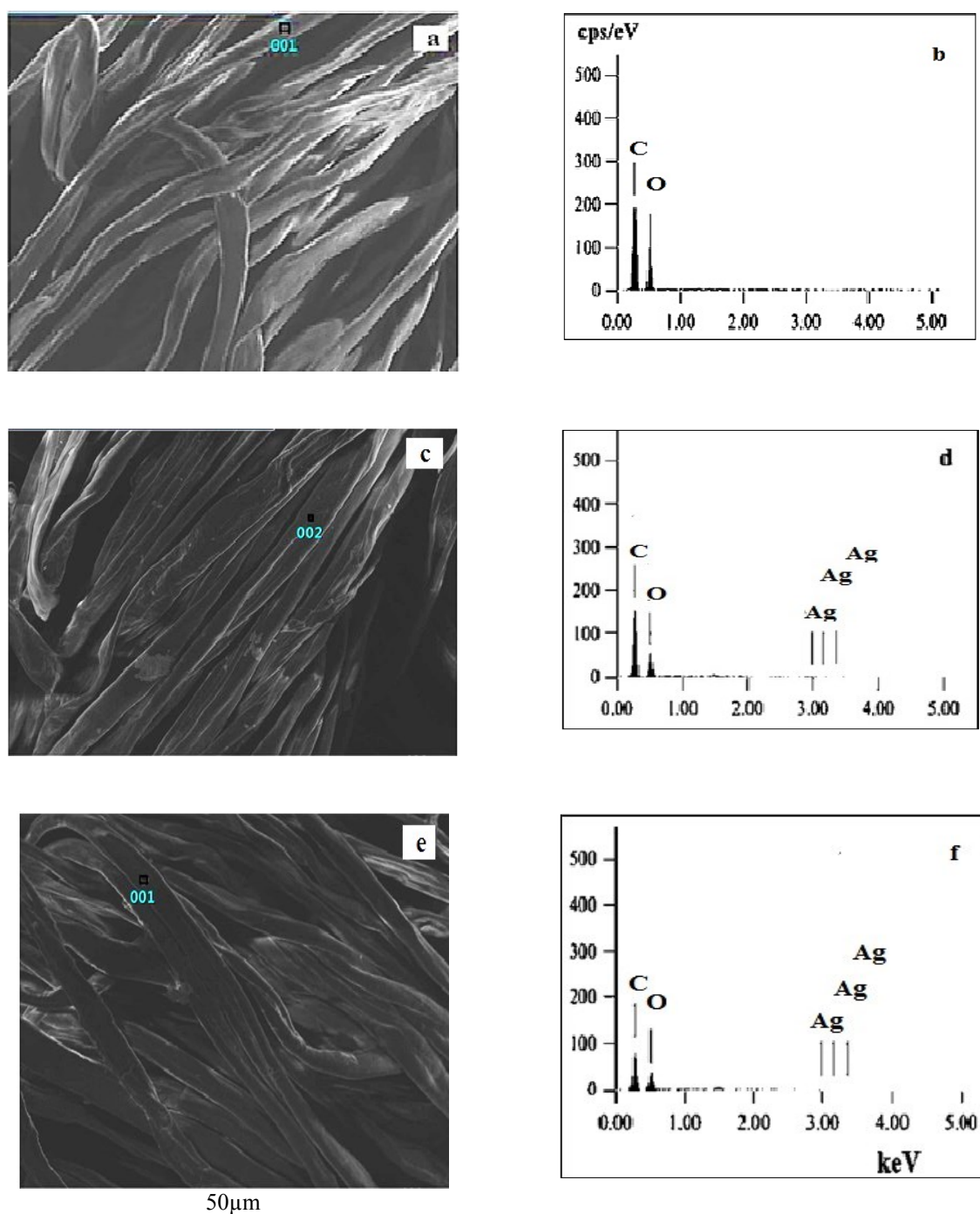


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки хлопчатобумажной ткани (а), обработанной раствором НЧ серебра с концентрациями 0.02 моль/л (с); 0.04 моль/л (е) и энергодисперсионный микроанализ (b, d, f) соответственно

Таблица 2. Средний элементный состав необработанных и модифицированных целлюлозных материалов, полученный на основе результатов ЭДС анализа

№	Массовая доля, %			Атомная доля, %		
	C	O	Ag	C	O	Ag
Контроль	57.02	42.98		63.86	36.14	
1	62.34	37.48	0.18	68.88	31.09	0.02
2	59.32	40.40	0.28	66.15	33.82	0.03

Таблица 3. Результаты микробиологического анализа, исследования образцов на воздухопроницаемость и разрывную нагрузку

Образцы	КМАФАНМ, КОЕ/г г/см ³	Воздухопроницаемость, дм ³ /м ² ×с	Разрывная нагрузка, Н
Контроль	6×10 ⁴	180	311
1	4×10 ⁴	180	320
2	3×10 ³	178	340
3	2×10 ⁴	175	335
4	0	175	360

В ИК-спектре исходного целлюлозного волокна (рис. 4а) присутствуют полосы поглощения, соответствующие частотам валентных и деформационных колебаний групп: 3348 (О-Н), 2901 (СН), 1642 (ОН), 1430 (СН₂ОН), 1240, 1282 (ОН) [20, 31]. После обработки НЧ серебра в спектре (рис. 4б) наблюдается сдвиг полос поглощения в диапазоне 3348 до 3271 (О-Н), 2901 до 2899 (СН), другие пики сохраняются неизменными. Полоса 3348 см⁻¹, характерная для ОН групп, сдвигается к более низким волновым числам 3271 см⁻¹, что свидетельствует о сильных взаимодействиях между НЧ серебра и гидроксильными группами целлюлозного волокна [36]. Полосы поглощения, характерные для целлюлозного волокна, сохраняются.

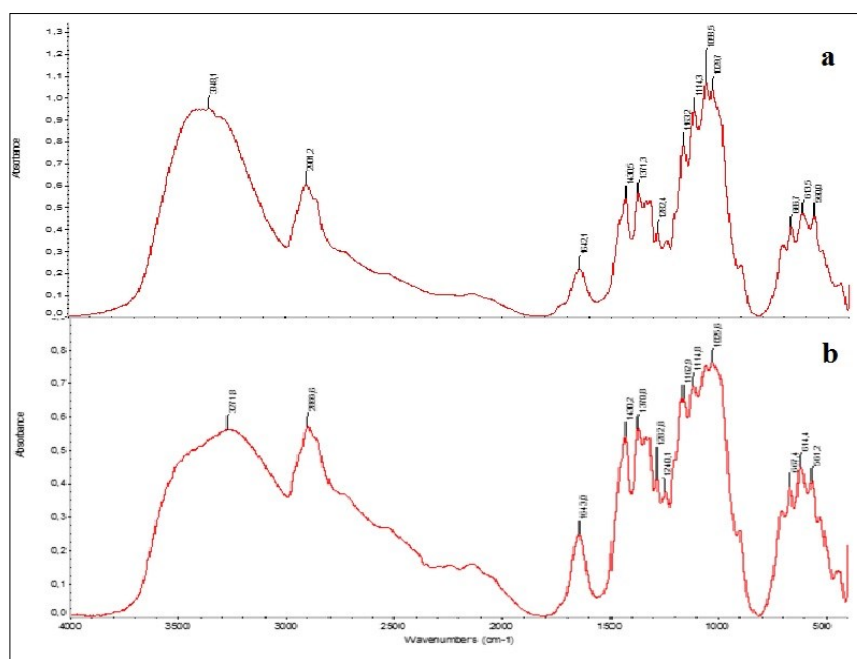


Рис. 4. ИК-спектр необработанной хлопчатобумажной ткани (а), обработанной НЧ серебра (б)

Выводы

Синтезированы НЧ серебра путем восстановления боргидридом натрия в присутствии поливинилового спирта в качестве стабилизатора. Предложен метод модифицирования целлюлозных тканей, придающий устойчивый антимикробный эффект, а также улучшающий их физико-механические и гигиенические свойства. В отличие от большинства разработанных ранее способов придания антимикробных свойств целлюлозным текстильным материалам с использованием НЧ серебра, предлагаемый синтез происходит в растворе отдельно от текстильного материала при микроволновом облучении (700 Вт) в течение 10 мин. Фиксация НЧ серебра протекает на текстильном материале после его пропитки в растворе композиции и последующей термообработкой при температуре 135 °С в течение 5 мин.

Методом электронно-сканирующей микроскопии установлено, что формируются НЧ серебра размером от 30 до 130 нм. Данные энергодисперсионного микроанализа показали, что необработанная хлопковая ткань содержит С – 57.02%, О – 42.98%. После модификации НЧ серебра на поверхности ткани образуются НЧ серебра – 0.18–0.28%, которые распределены достаточно неравномерно. Модификация целлюлозных текстильных материалов НЧ серебра придает устойчивый антимикробный эффект, а также улучшает их физико-механические и гигиенические свойства.

Список литературы

1. Abdelghany T.M., Al-Rajhi A.M.H., Al Abboud M.A., Alawlaqi M.M., Magdah A.G., Helmy E.A.M., Mabrouk A.S. Recent Advances in Green Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Applications: About Future Directions. A Review // *BioNanoScience*. 2018. Vol. 8. Pp. 5–16. DOI: 10.1007/s12668-017-0413-3.
2. Siddiqi K.S., Husen A., Rao R.A.K. A review on biosynthesis of silver nanoparticles and their biocidal properties // *J. Nanobiotechnol.* 2018. Vol. 16. Article 14. DOI: 10.1186/s12951-018-0334-5.
3. Chung I.M., Park I., Seung-Hyun K., Thiruvengadam M., Rajakumar G. Plant-Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles: Their Characteristic Properties and Therapeutic Applications // *Nanoscale Res Lett.* 2016. Vol. 11. Article 40. DOI: 10.1186/s11671-016-1257-4.
4. Deshmukh S.P., Pati L.S.M., Mullani S.B., Delekar S. D. Silver nanoparticles as an effective disinfectant: A review // *Materials Science and Engineering: C*. 2019. Vol. 97. Pp. 954–965. DOI: 10.1016/j.msec.2018.12.102.
5. Rajeshkumar S., Bharath L.V. Mechanism of plant-mediated synthesis of silver nanoparticles – A review on biomolecules involved, characterization and antibacterial activity // *Chemico-Biological Interactions*. 2017. Vol. 273. Pp. 219–227. DOI: 10.1016/j.cbi.2017.06.019.
6. Sundar S., Kumar D., Kumar N., Nicolette R., Hourelid N., Abrahamse H. Recent advances on silver nanoparticle and biopolymer-based biomaterials for wound healing applications // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018. Vol. 115. Pp. 165–175. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.04.003.
7. Koduru J.R., Kailasa S.K., Bhamore J.R., Kimc K.H., Duttac T., Vellingiric K. Phytochemical-assisted synthetic approaches for silver nanoparticles antimicrobial applications: A review // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2018. Vol. 256. Pp. 326–339. DOI: 10.1016/j.cis.2018.03.001.
8. Franci G., Falanga A., Galdiero S., Palomba L., Rai M., Morelli G., Galdiero M. Silver Nanoparticles as Potential Antibacterial Agents // *Molecules*. 2015. Vol. 20. Pp. 8856–8874. DOI: 10.3390/molecules20058856.
9. Yuan Y.G., Peng Q.L., Gurunathan S. Effects of Silver Nanoparticles on Multiple Drug-Resistant Strains of *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa* from Mastitis-Infected Goats: An Alternative Approach for Antimicrobial Therapy // *Int. J. Mol. Sci.* 2017. Vol. 18. P. 569. DOI: 10.3390/ijms18030569.
10. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // *Успехи химии*. 2008. Т. 77. №3. С. 243–269.
11. Perni S., Hakala V., Prokopovich P. Biogenic synthesis of antimicrobial silver nanoparticles capped with l-cysteine // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2014. Vol. 460. Pp. 219–224. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.09.034.
12. Zhao X., Xia Y., Li Q., Ma X., Quan F., Geng C., Han Z. Microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles using sodium Alginate and their antibacterial activity // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2014. Vol. 444. Pp. 180–188. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.12.008.
13. Zahran M.K., Ahmed H.B., El-Raffie M.H. Facile size-regulated synthesis of silver nanoparticles using pectin // *Carbohydrate Polymers*. 2014. Vol. 111. Pp. 971–978. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.05.028.
14. Zain N.M., 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. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.05.081.
15. Rac-Rumijowska O., Fiedot M., Karbownik I., Suchorska-Wozniak P., Teterycz H. Synthesis of silver nanoparticles in NMMO and their in situ doping into cellulose fibers // *Cellulose*. 2017. Vol. 24. Pp. 1355–1370. DOI: 10.1007/s10570-016-1168-7.
16. Lakshmanan A., Chakraborty S. Coating of silver nanoparticles on jute fibre by in situ synthesis // *Cellulose*. 2017. Vol. 24. Pp. 1563–1577. DOI: 10.1007/s10570-017-1204-2.
17. Irfan M., Perero S., Miola M., Maina G., Ferri A., Ferraris M., Balagna C. Antimicrobial functionalization of cotton fabric with silver nanoclusters/silica composite coating via RF co-sputtering technique // *Cellulose*. 2017. Vol. 24. Pp. 2331–2345. DOI: 10.1007/s10570-017-1232-y.
18. Li R., He M., Li T., Zhang L. Preparation and properties of cellulose/silver nanocomposite fibers // *Carbohydrate Polymers*. 2015. Vol. 115. Pp. 269–275. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.08.046.
19. 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(104). Pp. 96–101.
20. Fu L.H., Gao Q.L., Qi C., Ma M.G., Li J.F. Microwave-Hydrothermal Rapid Synthesis of Cellulose/Ag Nanocomposites and Their Antibacterial Activity // *Nanomaterials*. 2018. Vol. 8(12). Article 978. DOI: 10.3390/nano8120978.
21. Zhang X., Sun H., Tan S., Gao J., Fu Y., Liu Z. Hydrothermal synthesis of Ag nanoparticles on the nanocellulose and their antibacterial study // *Inorganic Chemistry Communications*. 2019. Vol. 100. Pp. 44–50. DOI: 10.1016/j.inoche.2018.12.012.
22. Guibala E., Cambe S., Bayle S., Taulemesse J., Vincent T. Silver chitosan cellulose fibers foam composites: From synthesis to antibacterial properties // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013. Vol. 393. Pp. 411–420. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.10.057.
23. Xu Q.B., Wu Y.H., Zhang Y.Y., Fu F.Y., Liu X.D. Durable antibacterial cotton modified by silver nanoparticles and chitosan derivative binder // *Fibers and Polymers*. 2016. Vol. 17. Pp. 1782–1789. DOI: 10.1007/s12221-016-6609-2.

24. Xu Q.B., Zheng W.S., Duan P.P., Chen J.N., Zhang Y.Y., Fu F.Y., Diao H.Y., Liu X.D. 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.
25. Xu Q.B., Xie L.J., Diao H.Y., Li F., Zhang Y.Y., Fu F.Y., Liu X.D. Antibacterial cotton fabric with enhanced durability prepared using silver nanoparticles and carboxymethyl chitosan // Carbohydrate Polymers. 2017. Vol. 177. Pp. 187–193. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.08.129.
26. Xu Q. B., Gu J.Y., Zhao Y., Ke X.T., Liu X.D. Antibacterial cotton fabric with enhanced durability prepared using L-cysteine and silver nanoparticles // Fibers and Polymers. 2017. Vol. 18. Pp. 2204–2211. DOI: 10.1007/s12221-017-7567.
27. Xu Q.B., Ke X.T., Cai D.R., Zhang Y.Y., Fu F.Y., Endo T., Liu X.D. Silver-based, single-sided antibacterial cotton fabrics with improved durability via an L-cysteine binding effect // Cellulose. 2018. Vol. 25. Pp. 2129–2141. DOI: 10.1007/s10570-018-1689-3.
28. Rehan M., Barhoun A., Assche G.V., Dufresne A., Gätjen L., Wilken R. Towards multifunctional cellulosic fabric: UV photo-reduction and in-situ synthesis of silver nanoparticles into cellulose fabrics // International Journal of Biological Macromolecules. 2017. Vol. 98. Pp. 877–886. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.02.058.
29. Hassabo A.G., El-Naggar M.E., Mohamed A.L., Hebeish A.A. Development of multifunctional modified cotton fabric with tri-component nanoparticles of silver, copper and zinc oxide // Carbohydrate Polymers. 2019. Vol. 210. Pp. 144–156. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.01.066.
30. Hebeish A., El-Bisi M.K., El-Shafei A. Green synthesis of silver nanoparticles and their application to cotton fabrics // International Journal of Biological Macromolecules. 2015. Vol. 72. Pp. 1384–1390. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.10.028.
31. Shaheen T.I., Abd El Aty A.A. In-situ green myco-synthesis of silver nanoparticles onto cotton fabrics for broad spectrum antimicrobial activity // International Journal of Biological Macromolecules. 2018. Vol. 118. Pp. 2121–2130. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.07.062.
32. Ibrahim H.M.M., Hassan M.S. Characterization and antimicrobial properties of cotton fabric loaded with green synthesized silver nanoparticles // Carbohydrate Polymers. 2016. Vol. 151. Pp. 841–850. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.05.041.
33. Патент 31290 (РК). Способ получения целлюлозных текстильных материалов с антимикробными свойствами / Б.Р. Таусарова, А.Ж. Кутжанова, А.Н. Мэукенова, А. Буркитбай. – 2016.
34. Pencheva D., Bryaskova R., Kantardjiev T. Polyvinyl alcohol/silver nanoparticles (PVA/AgNps) as a model for testing the biological activity of hybrid materials with included silver nanoparticles // Materials Science and Engineering: C. 2012. Vol. 32. Pp. 2048–2051. DOI: 10.1016/j.msec.2012.05.016.
35. Chandran S., Ravichandran V., Chandran S., Chemmanda J., Chandarshekar B. Biosynthesis of PVA encapsulated silver nanoparticles // Journal of Applied Research and Technology. 2016. Vol. 14. Pp. 319–324. DOI: 10.1016/j.jart.2016.07.001.
36. Seku K., Gangapuram B.R., Pejjai B., Kadimpati K.K., Golla N. Microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles and their application in catalytic, antibacterial and antioxidant activities // Journal of Nanostructure in Chemistry. 2018. Vol. 8. Pp. 179–188. DOI: 10.1007/s40097-018-0264-7.

Поступила в редакцию 25 июня 2019 г.

После переработки 29 декабря 2019 г.

Принята к публикации 31 января, 2020 г.

Для цитирования: Таусарова Б.Р., Рахимова С.М. Целлюлозные материалы, модифицированные наночастицами серебра, и изучение их антибактериальных свойств // Химия растительного сырья. 2020. №2. С. 345–355. DOI: 10.14258/jcrpm.2020025986.

Tausarova B.R.*, Rakhimova S.M. CELLULOSE MATERIALS MODIFIED BY SILVER NANOPARTICLES AND THE STUDY OF THEIR ANTIBACTERIAL PROPERTIES

Almaty Technological University, ul. Tole bi, 100, Almaty, 050012 (The Republic of Kazakhstan),
e-mail: birtausarova@mail.ru

The article discusses a method for producing silver nanoparticles (NPs) in aqueous solutions by reducing sodium borohydride in the presence of polyvinyl alcohol; selected optimal conditions for the synthesis. The resulting silver NPs have a spherical shape, with a diameter of from 30 to 130 nm. NPs are stable, do not precipitate and do not change color for 3–4 weeks. Electron microscopic images confirm the formation of a thin polymer film on the surface of cellulose fiber and show a change in the morphological surface of the treated samples compared to untreated ones. The energy dispersive microanalysis data showed that the raw cotton fabric contains C – 57.02%, O – 42.98%. After processing, nanoscale particles of silver are encapsulated on the surface of the fabric – 0.18–0.28%, which are distributed rather unevenly. Modification of cellulosic textile materials of silver NPs imparts a stable antimicrobial effect, as well as improves their physico-mechanical and hygienic properties. The air permeability indicators for cotton original fabric $180 \text{ dm}^3/\text{m}^2 \times \text{sec.}$, For the treated composition based on polyvinyl alcohol, NaBH_4 , and silver nitrate – $175 \text{ dm}^3/\text{m}^2 \times \text{sec.}$ The breaking load of the fabric is: for the initial – 311 N, for treated – within 320–360 N. The indicators of air permeability and strength characteristics of cotton fabric treated with the proposed composition comply with the regulatory requirements for this group of fabrics.

Keywords: cellulosic textiles, modification, silver NPs, antibacterial properties.

References

1. Abdelghany T.M., Al-Rajhi A.M.H., Al Abboud M.A., Alawlaqi M.M., Magdah A.G., Helmy E.A.M., Mabrouk A.S. *BioNanoScience*, 2018, vol. 8, pp. 5–16. DOI: 10.1007/s12668-017-0413-3.
2. Siddiqi K.S., Husen A., Rao R.A.K. *J. Nanobiotechnol.*, 2018, vol. 16, article 14. DOI: 10.1186/s12951-018-0334-5.
3. Chung I.M., Park I., Seung-Hyun K., Thiruvengadam M., Rajakumar G. *Nanoscale Res Lett.*, 2016, vol. 11, article 40. DOI: 10.1186/s11671-016-1257-4.
4. Deshmukh S.P., Pati S.M., Mullani S.B., Delekar S. D. *Materials Science and Engineering: C*, 2019, vol. 97, pp. 954–965. DOI: 10.1016/j.msec.2018.12.102.
5. Rajeshkumar S., Bharath L.V. *Chemico-Biological Interactions*, 2017, vol. 273, pp. 219–227. DOI: 10.1016/j.cbi.2017.06.019.
6. Sundar S., Kumar D., Kumar N., Nicolette R., Houreld N., Abrahamse H. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, vol. 115, pp. 165–175. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.04.003.
7. Koduru J.R., Kailasa S.K., Bhamore J.R., Kimc K.H., Duttac T., Vellingiric K. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2018, vol. 256, pp. 326–339. DOI: 10.1016/j.cis.2018.03.001.
8. Franci G., Falanga A., Galdiero S., Palomba L., Rai M., Morelli G., Galdiero M. *Molecules*, 2015, vol. 20, pp. 8856–8874. DOI: 10.3390/molecules20058856.
9. Yuan Y.G., Peng Q.L., Gurunathan S. *Int. J. Mol. Sci.*, 2017, vol. 18, p. 569. DOI: 10.3390/ijms18030569.
10. Krutyakov Yu.A., Kudrinskiy A.A., Olenin A.Yu., Lisichkin G.V. *Uspekhi khimii*, 2008, vol. 77, no. 3, pp. 243–269. (in Russ.).
11. Perni S., Hakala V., Prokopovich P. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2014, vol. 460, pp. 219–224. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.09.034.
12. Zhao X., Xia Y., Li Q., Ma X., Quan F., Geng C., Han Z. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2014, vol. 444, pp. 180–188. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.12.008.
13. Zahran M.K., Ahmed H.B., El-Rafie M.H. *Carbohydrate Polymers*, 2014, vol. 111, pp. 971–978. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.05.028.
14. Zain N.M., Stapley A.G.F., Shama G. *Carbohydrate Polymers*, 2014, vol. 112, pp. 195–202. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.05.081.
15. Rac-Rumijowska O., Fiedot M., Karbownik I., Suchorska-Wozniak P., Teterycz H. *Cellulose*, 2017, vol. 24, pp. 1355–1370. DOI: 10.1007/s10570-016-1168-7.
16. Lakshmanan A., Chakraborty S. *Cellulose*, 2017, vol. 24, pp. 1563–1577. DOI: 10.1007/s10570-017-1204-2.
17. Irfan M., Perero S., Miola M., Maina G., Ferri A., Ferraris M., Balagna C. *Cellulose*, 2017, vol. 24, pp. 2331–2345. DOI: 10.1007/s10570-017-1232-y.
18. Li R., He M., Li T., Zhang L. *Carbohydrate Polymers*, 2015, vol. 115, pp. 269–275. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.08.046.
19. Burkitbay A., Tausarova B.R., Kutzhanova A.Z., Rakhimova S.M. *Fibers & Textiles in Eastern Europe*, 2014, vol. 22, no. 2(104), pp. 96–101.
20. Fu L.H., Gao Q.L., Qi C., Ma M.G., Li J.F. *Nanomaterials*, 2018, vol. 8(12), article 978. DOI: 10.3390/nano8120978.
21. Zhang X., Sun H., Tan S., Gao J., Fu Y., Liu Z. *Inorganic Chemistry Communications*, 2019, vol. 100, pp. 44–50. DOI: 10.1016/j.inoche.2018.12.012.
22. Guibala E., Cambe S., Bayle S., Taulemesse J., Vincent T. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, vol. 393, pp. 411–420. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.10.057.
23. Xu Q.B., Wu Y.H., Zhang Y.Y., Fu F.Y., Liu X.D. *Fibers and Polymers*, 2016, vol. 17, pp. 1782–1789. DOI: 10.1007/s12221-016-6609-2.

* Corresponding author.

24. Xu Q.B., Zheng W.S., Duan P.P., Chen J.N., Zhang Y.Y., Fu F.Y., Diao H.Y., Liu X.D. *Carbohydrate Polymers*, 2019, vol. 204, pp. 42–49. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.09.089.
25. Xu Q.B., Xie L.J., Diao H.Y., Li F., Zhang Y.Y., Fu F.Y., Liu X.D. *Carbohydrate Polymers*, 2017, vol. 177, pp. 187–193. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.08.129.
26. Xu Q. B., Gu J.Y., Zhao Y., Ke X.T., Liu X.D. *Fibers and Polymers*, 2017, vol. 18, pp. 2204–2211. DOI: 10.1007/s12221-017-7567.
27. Xu Q.B., Ke X.T., Cai D.R., Zhang Y.Y., Fu F.Y., Endo T., Liu X.D. *Cellulose*, 2018, vol. 25, pp. 2129–2141. DOI: 10.1007/s10570-018-1689-3.
28. Rehan M., Barhoum A., Assche G.V., Dufresne A., Gätjen L., Wilken R. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, vol. 98, pp. 877–886. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.02.058.
29. Hassabo A.G., El-Naggar M.E., Mohamed A.L., Hebeish A.A. *Carbohydrate Polymers*, 2019, vol. 210, pp. 144–156. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.01.066.
30. Hebeish A., El-Bisi M.K., El-Shafei A. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, vol. 72, pp. 1384–1390. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.10.028.
31. Shaheen T.I., Abd El Aty A.A. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, vol. 118, pp. 2121–2130. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.07.062.
32. Ibrahim H.M.M., Hassan M.S. *Carbohydrate Polymers*, 2016, vol. 151, pp. 841–850. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.05.041.
33. Patent 31290 (KZ). 2016. (in Russ.).
34. Pencheva D., Bryaskova R., Kantardjiev T. *Materials Science and Engineering: C*, 2012, vol. 32, pp. 2048–2051. DOI: 10.1016/j.msec.2012.05.016.
35. Chandran S., Ravichandran V., Chandran S., Chemmanda J., Chandarshekar B. *Journal of Applied Research and Technology*, 2016, vol. 14, pp. 319–324. DOI: 10.1016/j.jart.2016.07.001.
36. Seku K., Gangapuram B.R., Pejjai B., Kadimpati K.K., Golla N. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2018, vol. 8, pp. 179–188. DOI: 10.1007/s40097-018-0264-7.

Received June 25, 2019

Revised December 29, 2019

Accepted January 31, 2020

For citing: Tausarova B.R., Rakhimova S.M. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 2, pp. 345–355. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2020025986.

