

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий
и дизайна»

На правах рукописи

Кудрявцева Екатерина Викторовна

**МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
БИКОМПОНЕНТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ**

Специальность 2.6.11. – «Технология и переработка синтетических и природных
полимеров и композитов»

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель
кандидат технических наук, профессор
Буринская Алла Александровна

Санкт-Петербург
2024

Оглавление

Введение.....	6
ГЛАВА 1. АНТИМИКРОБНЫЕ СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ И СПОСОБЫ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).....	12
1.1 Антимикробные свойства наночастиц металлов	12
1.2 Дополнительные области применения наночастиц металлов	20
1.3 Способы синтеза наночастиц металлов	22
1.3.1 Физические способы получения металлических наночастиц	23
1.3.2 Химические способы синтеза металлических наночастиц	25
1.3.3 Физико-химические механизмы формирования и роста наночастиц серебра.....	32
1.4 Способы модификации полимерных материалов наночастицами металлов..	33
1.5 Заключение по обзору литературы, определение цели и постановка задач исследования.....	49
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ	52
2.1 Объекты исследования	52
2.1.1 Полимерные материалы	52
2.1.2 Химические материалы и реактивы	53
2.2 Методы исследований и испытаний	54
2.2.1 Определение оптической плотности и поглощения коллоидных растворов спектрофотометрическим методом.....	54
2.2.2 Оценка колористических характеристик полимерных материалов спектрофотометрическим методом	55
2.2.3 Микроскопические исследования	55

2.2.4 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия	55
2.2.5 Определение структурных изменений в полимерных материалах методом ИК-Фурье спектроскопии	56
2.2.6 Исследование характера взаимодействия полимерного материала с наночастицами методом комбинационного рассеяния	56
2.2.7 Рентгенодифракционный анализ модифицированных полимерных материалов	57
2.2.8 Определение ионов серебра методом Фольгарда	57
2.2.9 Определение ионов меди (II) методом йодометрии	58
2.2.10 Определение устойчивости модифицированных волокнистых материалов к мокрым обработкам.....	59
2.2.11 Определение степени повреждения целлюлозы	59
2.2.12 Определение степени повреждения шерстяного волокна	61
2.2.13 Определение устойчивости материалов к микробиологическому разрушению.....	62
2.2.14 Определение стойкости модифицированных полимерных материалов к воздействию плесневых грибов	63
2.2.15 Определение бактерицидной активности модифицированных образцов <i>in vitro</i>	63
2.2.16 Определение вирулицидной активности модифицированных полимерных материалов.....	64
2.2.17 Анализ модифицированных полимерных материалов на токсичность по ингибированию роста <i>S. cerevisiae</i>	65
2.2.18 Определение цитотоксических свойств модифицированных полимерных материалов.....	65

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ.....	68
3.1 Получение коллоидных растворов моно- и бикомпонентных наночастиц металлов для модификации полимерных материалов и исследование условий синтеза	68
3.2 Модификация полимерных материалов бикомпонентными наночастицами медь-серебро и механизм их фиксации	89
3.2.1 Исследование процесса модификации целлюлозосодержащих полимерных материалов	91
3.2.2 Модификация полипептидных полимерных материалов	125
3.2.3 Модификация полиамидных и полиэфирных полимерных материалов....	145
3.2.4 Исследование процесса модификации пленочных материалов	158
3.3 Модификация полимерных материалов наночастицами железа и железо-серебро.....	171
3.4 Исследования бактерицидной, вирулицидной активности и цитотоксических свойств модифицированных полимерных материалов.....	179
ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ.....	184
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	189
Список условных обозначений	191
Список использованной литературы.....	192
Приложение А. Устойчивость окраски модифицированных тканей к стиркам	209
Приложение Б. ИК-спектры образцов полимерных материалов	211

Приложение В. Акты опытно-производственных испытаний технологии получения текстильных материалов, модифицированных биметаллическими наночастицами медь-серебро	215
Приложение Г. Отчет о проведении испытаний	219

Введение

Актуальность темы диссертационного исследования

Полимерные материалы, волокно- и пленкообразующие, служат носителями и питательной средой для роста и развития микроорганизмов. Для придания им бактерицидных свойств в основном применяют обработку антимикробными препаратами, действие которых распространяется в отношении 5–10 видов штаммов, но микроорганизмы со временем развивают механизмы резистентности. С целью предотвращения распространения бактерий и снижения числа заболеваний, вызываемых их проникновением в организм человека, все большее внимание привлекают новые антибактериальные материалы.

Наночастицы металлов и их оксидов (серебро, медь и др.) обладают более широкими антимикробными свойствами и применяются в основном в виде готовых дисперсий для обработки полимерных материалов, однако это не дает прочного закрепления и устойчивости к физико-химическим воздействиям. Кроме того, коммерческое распространение препаратов, содержащих наночастицы серебра, привело к возникновению резистентных к серебру штаммов микроорганизмов – например, микобактерии *Agr-1*, что описано в работах Цз. Сюна.

Биметаллические наночастицы, например, медь-серебро, и ионы, выделяющиеся с их поверхности, способны проникать в клеточную мембрану резистентных к серебру штаммов и уничтожать их изнутри, причем, развитие у бактерии механизма резистентности сразу к двум металлам маловероятно.

В связи с этим модификация полимерных материалов путем синтеза непосредственно на их поверхности и в структуре бикомпонентных наночастиц металлов для придания антимикробной активности является актуальной. Наиболее значимыми работами в этой области являются работы О. В. Бакиной, П. А. Морыганова и др. Для обеспечения контролируемого выхода ионов О. В. Бакиной предложено использовать наночастицы, представляющие собой гальванические пары, такие как Cu-Fe, Cu-Ag, Cu-Zn, Zn-Ag. Однако многие проблемы остаются

нерешенными, в частности, невозможность контроля размера наночастиц и устойчивость антимикробных свойств материалов к мокрым обработкам.

Диссертационная работа выполнена в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Целью диссертационной работы является разработка экологически адаптированного способа модификации полимерных материалов натурального и химического происхождения бикомпонентными наночастицами металлов для придания им антибактериальных, противогрибковых, противовирусных свойств и устойчивости к микробиологическому разрушению при высокой сохранности указанных свойств в процессе эксплуатации.

Для достижения поставленной цели исследования необходимо решить следующие **задачи**:

- исследовать процесс синтеза бикомпонентных наночастиц Cu-Ag в модельных растворах, в структуре и на поверхности волокно- и пленкообразующих полимеров путем восстановления ионов металлов из растворов их солей;
- определить кинетику образования и особенности структуры бикомпонентных наночастиц Cu-Ag и Fe-Ag и механизм их взаимодействия с полимерными материалами;
- изучить антибактериальные, противогрибковые и противовирусные свойства модифицированных полимерных материалов, устойчивость этих свойств при эксплуатации и цитотоксичность материалов;
- предложить оборудование для реализации технологии получения модифицированных полимерных материалов в промышленности.

Научная новизна результатов работы заключается в следующем:

- разработан способ получения стабильных коллоидных растворов, содержащих бикомпонентные наночастицы, путем восстановления ионов металлов из растворов их солей электронодонорными функциональными группами полимерного стабилизатора и за счет разности окислительных потенциалов (E_0)

пар Ag^+/Ag^0 (+0,7994 В) и $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ (+0,3450 В), определены кинетические закономерности процесса;

- разработан способ модификации полимерных материалов натурального и химического происхождения бикомпонентными наночастицами непосредственно в структуре и на поверхности полимера путем восстановления электронодонорными функциональными группами полимера и за счет разности окислительных потенциалов (E_0) пар Ag^+/Ag^0 (+0,7994 В) и $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ (+0,3450 В), Ag^+/Ag^0 (+0,7994 В) и $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ (-0,440 В);

- предложен механизм образования и фиксации биметаллических наночастиц Cu-Ag и Fe-Ag в волокнистых и пленочных материалах на основе целлюлозы, полипептидов, полиамидов, полиэфиров.

Тема, цель и содержание работы соответствуют паспорту специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов» в части п. 2 «Полимерные материалы и изделия: ...исследования в направлении прогнозирования состав-свойства,... последующая обработка с целью придания специальных свойств; процессы и технологии модификации;...», п. 4 «Физические, химико-физические и биотехнологические методы модификации синтетических и природных полимеров...», п. 6 «Полимерное материаловедение;... разработка принципов и условий направленного и контролируемого регулирования состава и структуры синтетических и природных полимерных материалов для обеспечения заданных технологических и эксплуатационных свойств...».

Теоретическая значимость работы заключается в объяснении механизма образования и фиксации наночастиц в полимерных волокнистых и пленочных материалах на основе целлюлозы, полипептидов, полиамидов, полиэфиров в процессе модификации и определении кинетических закономерностей процесса синтеза бикомпонентных наночастиц медь-серебро в растворе.

Практическая значимость результатов диссертационной работы заключается в разработке способа и определении наиболее благоприятных условий

синтеза биметаллических наночастиц в растворах и модификации полимерных материалов, обладающих высоким бактерицидным, противогрибковым и противовирусным действием. Исследованы качественные характеристики поверхности модифицированных субстратов, установлен колористический эффект полимерных материалов (цвета от золотисто-желтого до темно-коричневого, обусловленные поверхностным плазмонным резонансом наночастиц), что позволит использовать такие материалы в дизайне интерьера, одежды и исключить операцию колорирования, это положительно скажется на снижении нагрузки и сохранении окружающей среды. Проведена апробация разработанного способа модификации полимерных субстратов совместно с ООО «Проммонтажсервис НТ».

Модифицированные полимерные материалы могут найти применение в производстве текстильных изделий медицинского назначения (постельное белье для больниц, средства индивидуальной защиты, медицинская одежда, хирургические перчатки, бинты и др.), нижнего белья, чулочно-носочных изделий, спортивной одежды, для обивки мебели в поездах дальнего следования и самолетах, для создания антибактериальной биоразлагаемой упаковки и др.

Техническая новизна подтверждена патентом РФ № 2776057 от 13.07.2022 на изобретение «Способ получения антимикробного серебросодержащего материала».

Методология и методы исследования. В экспериментальных исследованиях применен комплекс современных химических, физических и биологических методов исследования и приборной техники (спектрофотометрия и спектроколориметрия, ИК-Фурье и КР-спектроскопия, микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия и рентгеновское картирование элементного состава, рентгеноструктурный анализ, определение прочностных показателей, степени повреждения волокон, бактерицидных, фунгицидных, вирулицидных свойств и цитотоксичности).

Достоверность и обоснованность результатов диссертационного исследования обеспечена анализом литературных данных, последовательностью

постановки исследовательских задач, использованием современных химических, физических и биологических методов исследования и приборной техники, согласованностью результатов, полученных различными методами.

Положения, выдвигаемые на защиту

Автор защищает:

- способ получения стабильных коллоидных растворов, содержащих бicomпонентные наночастицы медь-серебро, за счет восстановления ионов металлов электронодонорными группами полимерных стабилизаторов и разницы окислительных потенциалов пар ионов;

- способ модификации полимерных материалов путем синтеза бicomпонентных наночастиц медь-серебро и железо-серебро для придания им антибактериальных, противогрибковых и противовирусных свойств, в т.ч. в отношении штаммов, вызывающих нозокомиальные инфекции;

- механизм образования и фиксации биметаллических наночастиц в структуре и на поверхности полимерного материала.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии во всех этапах работы, выполнении экспериментальных исследований, научном анализе и интерпретации полученных результатов, их обобщении, а также подготовке публикаций, конкурсных работ и докладов по теме диссертации. Постановка задач исследования и обсуждение результатов работы проведены совместно с научным руководителем.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались, обсуждались и получили положительную оценку на международных и всероссийских конференциях: «Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах» (Санкт-Петербург, 2020, 2021 гг.), «Инновации молодежной науки» (Санкт-Петербург, 2020, 2021 гг.), «X Межвузовская конференция-конкурс (с международным участием) научных работ студентов им. чл.-корр. АН СССР А.А. Яковкина» (Санкт-Петербург, 2021 г.), «Современные тенденции развития

химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности» (2022 г.), «Отечественный и зарубежный опыт подготовки высококвалифицированных кадров для предприятий промышленности» (Ташкент, 2022 г.), «Физика, химия и новые технологии» XXIX Каргинские чтения (г. Тверь, 2023 г.), «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (г. Нальчик, 2023 г.), «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2023 г.).

Публикации. Основные положения диссертационной работы опубликованы в 32 печатной работе, в т. ч. 4 – в изданиях, входящих в международную базу данных Scopus, 9 – в изданиях, рекомендованных перечнем ВАК РФ, 1 – патент РФ на изобретение, 18 – в сборниках научных трудов и материалах конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, основных выводов и списка литературных источников (156 наименований). Работа изложена на 228 страницах и включает 30 таблиц, 104 рисунка, 4 приложения.

ГЛАВА 1. АНТИМИКРОБНЫЕ СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ И СПОСОБЫ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1 Антимикробные свойства наночастиц металлов

Серебро – природный элемент, издавна используемый для очистки воды и для лечения различных заболеваний.

Древние греки и римляне также использовали серебряные сосуды, чтобы сохранять воду свежей. В древних средиземноморских и восточных культурах серебряные колбы и контейнеры использовались хранения различных жидкостей, чтобы предотвратить их порчу, а серебряная фольга применялась для предотвращения развития инфекций в открытых ранах. Римляне включили серебро в свою официальную медицинскую книгу и, как известно, использовали нитрат серебра как лекарство. Амбруаз Паре (1510–1590 гг.), французский хирург, один из основателей современной медицины, применял серебряные зажимы для реконструкции лица. В 19 веке серебро и его нитрат получили широкое распространение в хирургии и лечении глазных заболеваний [1].

В 1887 году ученым Берингом были инициированы первые серьезные научные исследования антимикробного действия серебра и было обнаружено, что 1:10000 раствор нитрата серебра за 48 ч разрушает споры сибирской язвы.

Аналогичные исследования в России начались в 1907 году, когда Г. И. Сериков впервые провел опыты по обеззараживанию воды с помощью пластинок из чистого металлического серебра [2].

Ионизированное серебро (Ag^+) известно своими антибактериальными свойствами и применяется в лечении ожоговых поражений кожи уже более 200 лет. В конце XIX века ученые Европы доказали разрушительное действие ионов серебра Ag^+ более чем на 650 видов болезнетворных микроорганизмов, тогда как спектр действия любого антибиотика составляет в среднем 5–10 видов бактерий. Образующиеся при окислении наночастиц серебра ионы Ag^+ проникают в клетки бактерий и приводят к их гибели. Причем, непатогенная микрофлора устойчива к действию серебра, поэтому полезные бактерии сохраняются и не развивается

дисбактериоз, который возникает при употреблении антибиотиков. Средняя концентрация серебра, необходимая человеку ежедневно, составляет 80 мкг. При употреблении коллоидных растворов серебра активизируются обменные процессы в организме человека и повышается иммунитет [3; 4].

В работе [4] было доказано, что серебро в ионной форме и в форме наночастиц оказывает угнетающее действие на изученные авторами штаммы бактерий и грибов при небольших концентрациях без заметных различий в действии. Переход от ионной формы серебра (Ag^+) к металлическим нанокластерам позволяет снизить его токсичность к клеткам высших организмов, не подавляя антимикробной активности.

Серебро обладает более выраженным бактерицидным эффектом, чем пенициллин и другие антибиотики [5–7]. Однако, значительная доля ионного серебра при попадании его в желудочно-кишечный тракт образует нерастворимые соли, выпадает в осадок и частично теряет свою биоцидную активность.

Действие наночастиц серебра (рис. 1) на бактерии объясняется способностью высвободить ионы Ag^+ , которые проникают через мембрану бактерии, взаимодействуют с её ДНК, белками цитоплазмы и клеточной мембраны, повреждают дыхательную цепь переноса электронов (электрон-транспортную цепь), тем самым препятствуя росту и размножению бактерии и уничтожая её [8–14]. Активные формы кислорода (АФК), такие как супероксид ($\text{O}_2^{\cdot-}$) и гидроксильный радикал ($\cdot\text{OH}$) могут образовываться в результате реакции ионов Ag^+ с молекулярным кислородом во внешней и внутренней среде бактерий [14].

Важной особенностью микроорганизмов является образование биопленок, более стабильных и менее чувствительных к воздействию антибактериальных агентов, по сравнению с единичными бактериальными клетками. В составе биопленок могут присутствовать резистентные к наночастицам серебра штаммы – микобактерии [15; 16]. Таким образом, проникновение высвобожденных ионов Ag^+ внутрь такой биопленки будет затруднено [17].

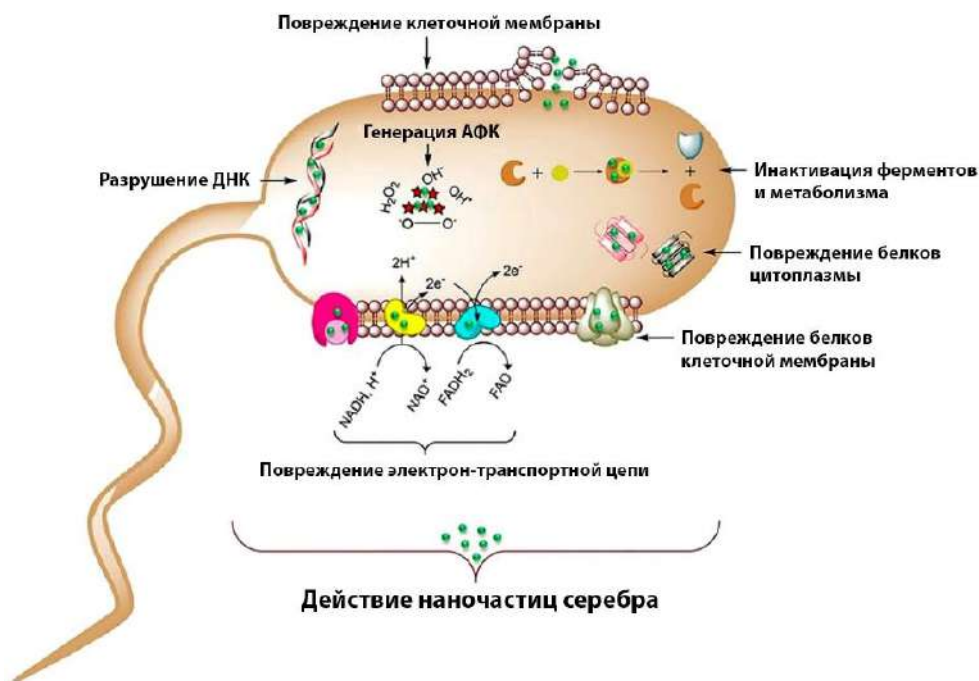


Рисунок 1 – Действие наночастиц серебра на бактерии [14]

Существует несколько возможных механизмов проявления устойчивости бактерий к металлам. Во-первых, металлические ионы могут быть отброшены от цитоплазматической мембраны бактерии в сформированной биопленке путем оттока за счет разности электрохимических потенциалов протонов на сопрягающих мембранах. Во-вторых, катионы металлов могут образовывать комплексное соединение с тиольными группами молекул. В-третьих, металлические ионы могут быть восстановлены до менее активного состояния. Часто такие продукты восстановления являются нерастворимыми и даже более токсичными, чем их прекурсоры, что ведет к процессу детоксификации клеток путем оттока, т.к. этот процесс требует меньших затрат биоэнергии. В случаях же, когда концентрация металлов относительно мала, комплексообразование является более энергетически выгодным процессом [18].

Важнейшие с научной точки зрения характеристики серебра следующие:

- Во-первых, ионы серебра воздействуют на дрожжи, грибки, вирусы и широкий спектр аэробных, анаэробных, грамположительных и грамотрицательных бактерий [18–20]. Как преимущество для использования в клинической медицине, серебро также характеризуется как «олигодинамик», т.е. такой широкий

бактерицидный эффект может быть достигнут очень маленьким количеством серебра [2; 4; 20–23].

- Во-вторых, количество серебра, необходимое для проявления антимикробной активности, не проявляет цитотоксичность, т.е. безвредно для клеток млекопитающих.

Имеются сведения, что наночастицы Ag обладают противоопухолевым действием и могут ингибировать процесс роста раковых клеток [24–26], а также противовирусным действием [27], в т.ч. против коронавируса SARS-COV-2 [28]. Наночастицы серебра также проявляют цитопротекторную активность в отношении ВИЧ-1-инфицированных клеток, способствуют заживлению ран и уменьшают рубцовую выраженность.

Медь использовалась как биоцидное средство на протяжении многих веков. Древние греки во времена Гиппократов (400 г. до н.э.) назначали медь при легочных заболеваниях, а также для очистки питьевой воды. В 1880-х годах смесь сульфата меди, извести и воды (бордоская смесь) и смесь сульфата меди и карбоната натрия (бургундская смесь) использовались в качестве фунгицида в США и Франции, соответственно, для опрыскивания винограда для борьбы с мучнистой росой. Кроме того, медь и ее соединения использовались в качестве эффективных антибактериальных, противогрибковых, противовирусных и моллюскоцидных средств.

Следует ограничить прямое использование меди и соединений меди в высоких дозах из-за токсичности. Однако, медь в виде наночастиц может быть прекрасной заменой, т.к. концентрации меди в таком случае значительно малы.

Литературных источников по эффективности наночастиц меди в отношении различных микроорганизмов значительно меньше по сравнению с наночастицами серебра [29].

Дас и др. [30] изучали антибактериальную активность наночастиц меди в отношении трех бактерий, а именно *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* и *Escherichia coli*. Было обнаружено, что наночастицы меди являются эффективными

ингибиторами роста этих бактерий. В другом исследовании Рамиадеви и др. [31] сообщалось, что наночастицы меди проявляют потенциальную антибактериальную активность в отношении *Micrococcus luteus*, *S. aureus*, *E. coli*, *Klebsiella pneumoniae* и *Pseudomonas aeruginosa*. Из них *E. coli* была наиболее восприимчивой бактерией, за ней следовали *S. aureus*, *M. luteus* и *K. pneumoniae*, в то время как *P. aeruginosa* оказалась устойчивой к наночастицам меди.

Как и в случае с наночастицами серебра, антибактериальная активность наночастиц меди зависит от размера [32; 33].

Механизм антибактериального действия наночастиц меди схож с действием наночастиц серебра [30; 34]. Шранд и др. [35] была выдвинута гипотеза о том, что наночастицы меди действуют как эффективное антибактериальное средство в отношении широкого спектра штаммов бактерий за счет взаимодействия с $-SH$ группами, что приводит к денатурации белка. Наночастицы меди оказывают воздействие на клеточную мембрану благодаря сродству к аминам и карбоксильным группам, присутствующим на клеточной поверхности таких организмов, как *B. Subtilis* [36; 37]. Попадая в клетку, наночастицы могут связываться с молекулами ДНК и нарушать спиральную структуру за счет образования поперечных связей. Ионы меди внутри бактериальных клеток также нарушают биохимические процессы [38–40]. На рис. 2 представлены варианты возможного действия наночастиц меди на бактерию.

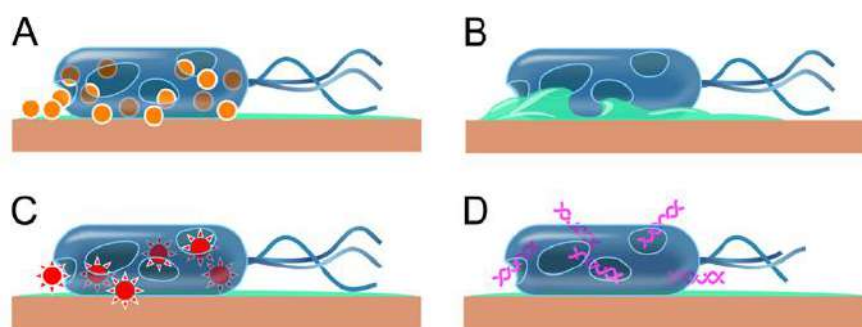


Рисунок 2 – Механизм антибактериального действия наночастиц меди:
А – повреждение клеток ионами меди; В – разрыв клеточной мембраны из-за воздействия меди и других стрессовых явлений, что приводит к потере мембранного потенциала и цитоплазматического содержимого; С – ионы меди вызывают образование активных форм кислорода, которые вызывают дальнейшее повреждение клеток; D – медь вызывает деградацию геномной и плазмидной ДНК [40]

Т.к. медь эффективна против резистентных к серебру бактерий, логично рассмотреть применение в качестве антимикробных агентов **бикомпонентных наночастиц медь-серебро**, поскольку маловероятно, что бактерии смогут развить устойчивость к двум различным антибактериальным механизмам. А в связи с тем, что медь является легко окисляемым металлом, создание защитной оболочки из серебра поможет стабилизировать ядро меди и предотвратить окисление.

Н. М. Зайн и др. [41] исследовали антибактериальную активность наночастиц серебра (Ag), меди (Cu), смесей наночастиц Ag и Cu и биметаллических наночастиц Ag-Cu в отношении штаммов микроорганизмов *Bacillus subtilis* и *Escherichia coli*. Наибольшую антибактериальную активность показали биметаллические наночастицы Ag/Cu с минимальными ингибирующими концентрациями (МИК) 0,054 и 0,076 мг/л в отношении *B. subtilis* и *E. coli*, соответственно.

М. Рейес-Блас и др. [42] исследовали антибактериальную активность наночастиц серебра Ag, меди Cu и биметаллических наночастиц Ag-Cu в отношении штаммов *E. coli*, *Salmonella* и *S. Aureus*, которые хорошо известны как возбудители наиболее распространенных заболеваний пищевого происхождения. Наночастицы также были протестированы на действие против патогенных дрожжеподобных грибов *C. albicans*. Проведенные исследования доказали, что бикомпонентные наночастицы Ag-Cu проявляют больший антибактериальный эффект при значительно меньших концентрациях по сравнению с монометаллическими наночастицами Ag и Cu.

Цз. Сюн [43] провел сравнительные исследования антибактериальной активности наночастиц серебра Ag, меди Cu и смеси наночастиц Ag и Cu в отношении двух штаммов микобактерий *M. Smegmatis* естественного типа (*MC² 155*) и устойчивых к Ag мутантов *M. Smegmatis Agr-1*. Процент выживаемости бактерий оценивали при воздействии наночастиц серебра в течение 48 ч. На рис. 3–5 представлены результаты антибактериальных тестов, где К% – процент роста штаммов бактерий.

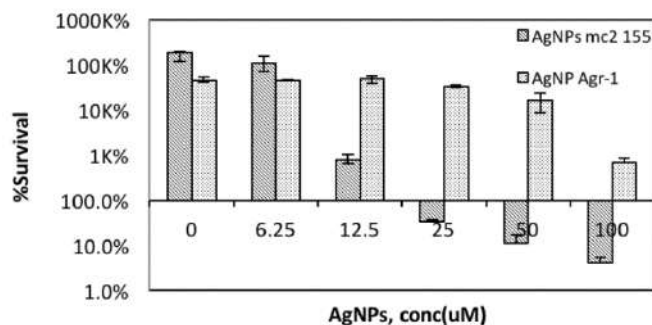


Рисунок 3 – Чувствительность штаммов *M. Smegmatis MC² 155* и *Agr-1* к наночастицам серебра [43]

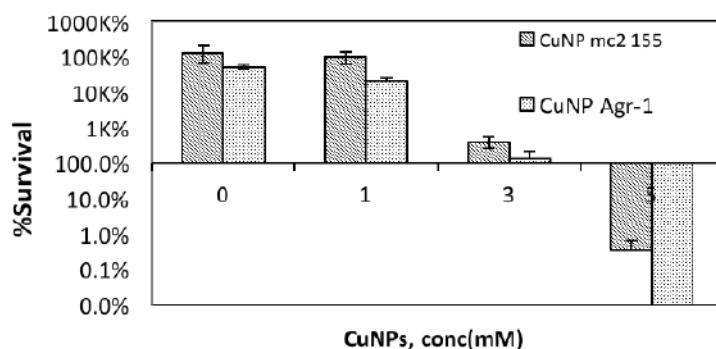


Рисунок 4 – Чувствительность штаммов *M. Smegmatis MC² 155* и *Agr-1* к наночастицам меди [43]

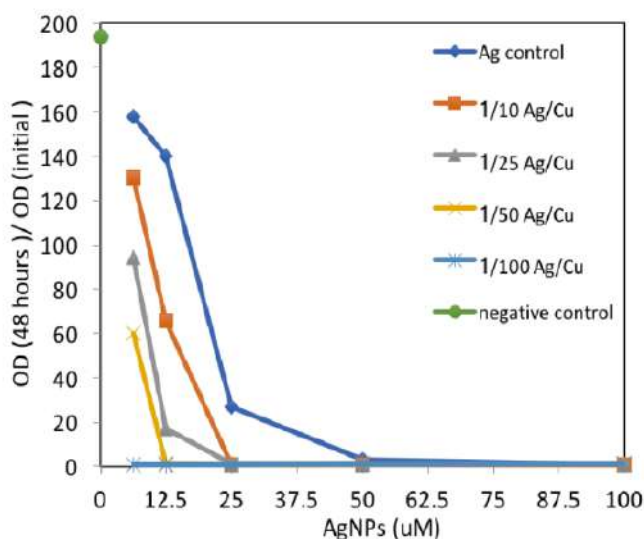


Рисунок 5 – Выживаемость *M. Smegmatis Agr-1* в смеси наночастиц Ag и Cu (*OD* после культивирования в течение 48 ч по сравнению с исходной *OD*) при длине волны 600 нм (*OD* – оптическая плотность) [43]

Как видно из рис. 3, штамм *MC² 155* был чувствителен к наночастицам Ag при относительно низких концентрациях, около 12,5 μM. Штамм *Agr-1* показал

гораздо меньшую восприимчивость, пока содержание серебра не превысило 100 μM . Важно отметить, что наночастицы Cu проявляли бактерицидный эффект при концентрации, в сотни раз превышающей концентрацию наночастиц Ag (рис. 4). Однако, штамм *Agr-1* несколько более восприимчив к уничтожению наночастицами Cu, чем наночастицами Ag, что видно из рис. 4.

По сравнению с суспензиями чистых наночастиц Ag или Cu, смешанные суспензии наночастиц Ag и Cu показали усиленный антибактериальный эффект (рис. 5). Бактерицидность в отношении устойчивого к серебру мутанта *Agr-1* у смеси наночастиц Ag и Cu наблюдается при концентрациях Cu (250 μM)/Ag (25 μM), что примерно в десять раз ниже, чем минимальная концентрация наночастиц Cu (3 мМ), необходимая для достижения такого же эффекта бактерицидности, и в четыре раза ниже, чем концентрация наночастиц серебра Ag (100 μM) [43].

Железосодержащие наночастицы (Fe^0 и оксиды железа) также обладают бактерицидным действием против различных болезнетворных микроорганизмов. Железо в природе существует в основном в виде магнетита (Fe_3O_4), гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Наночастицы оксида железа привлекают внимание ученых благодаря своей высокой магнитной проницаемости, простоты синтеза, хорошей коллоидной стабильности и малого нанометрического размера, а также возможностью использования в лечении онкологических заболеваний с помощью методов направленной доставки лекарств к раковым клеткам [44–48].

В работе Мадубуону и др. [45] отмечено, что FeO-наночастицы ингибируют рост шести патогенных штаммов бактерий с высокой активностью, главным образом в отношении *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*, при низкой концентрации по сравнению с другими стандартными антибактериальными препаратами.

В обзоре [46], посвященном железосодержащим наночастицам, их применению и свойствам, достаточно подробно описано антибактериальное действие наночастиц в отношении различных штаммов микроорганизмов, в т.ч. грамположительных *S. aureus*, *A. hydrophila* и *Streptococcus pyogenes* и

грамотрицательных *P. aeruginosa*, *E. faecalis* и *E. coli*. Также сообщается, что наночастицы гематита (Fe_2O_3) обладают большей антимикробной активностью по сравнению с наночастицами чистого железа.

Ван и др. [48] описывает способность наночастиц Fe_2O_3 и Fe_3O_4 производить активные формы кислорода, тем самым уничтожая вредоносные раковые клетки или микроорганизмы. Авторами отмечено, что наночастицы Fe_3O_4 способны снижать внутриклеточный оксидативный стресс (состояние, при котором в организме слишком много свободных радикалов) в организме *Drosophila*, проявляя свою активность по аналогии с каталазой – ферментом, катализирующим реакцию разложения перекиси водорода на воду и молекулярный кислород.

1.2 Дополнительные области применения наночастиц металлов

Наночастицы **серебра** используются для создания электронных, оптических, сенсорных устройств нового поколения. В связи с быстрым окислением нестабилизированных наночастиц серебра и последующей их агрегацией в растворах деятельность ученых направлена на разработку эффективных методов стабилизации таких частиц, а также исследование взаимодействия серебра с различными средами [49].

Благодаря своим бактерицидным свойствам наночастицы серебра применяются в медицине для создания разного рода сенсоров, диагностики и лечения различных заболеваний, направленной доставки лекарственных препаратов [50; 51], для создания перевязочных материалов с антимикробным действием [16; 52; 53], препараты с наночастицами Ag помогают в лечении многих инфекционных заболеваний [54].

В текстильной промышленности наночастицы серебра применяют в качестве препаратов для антимикробной и фунгицидной обработки текстильных изделий, а также придания большей прочности и износостойкости [55–60].

Наночастицы **меди** представляют большой интерес ввиду своих антибактериальных свойств как аналог более дорогостоящим благородным

металлам. Металлическая медь является кофактором, участвующим в биохимических превращениях более 20 ферментов в организмах млекопитающих и человека.

Наночастицы металлической меди высоко ценятся благодаря своим оптическим, каталитическим и сенсорным свойствам, а также электропроводности [61]. Они находят множество применений в системах теплопередачи [62], в качестве антимикробных агентов [43; 63] или сверхстойких материалов [64], в сенсорах [64; 65] и в качестве катализаторов. Металлическая медь и медные комплексы уже на протяжении многих веков использовались для дезинфекции жидкостей, различных твердых поверхностей (например, древесины) [66]. В текстильной промышленности соединения меди применяются для бактерицидной и фунгицидной обработки уже с начала XX в. В последние десятилетия для этих целей применяются наночастицы меди [67–69].

Железосодержащие наночастицы (Fe, Fe₃O₄ и др.) играют важную роль в наномедицине, фармацевтике и диагностических методах исследования, таких как магнитно-резонансная томография (МРТ), для повышения контраста изображения. Такие наночастицы могут быть использованы как магнитные наномаркеры для идентификации различных патогенов, а также для очистки загрязненных вод и почвы [44–48].

Железосодержащие наночастицы имеют постоянный или наведенный магнитный момент и могут быть использованы для гипертермического лечения рака [48; 70], направленной доставки лекарств, разделения и очистки биологических молекул и клеток [71; 72] и др. Такие наночастицы способны проникать через гематоэнцефалический барьер в головном мозге и могут применяться для лечения нейробластомы.

При сочетании ферромагнитного компонента (Fe, Fe₂O₃ или Fe₃O₄) с плазмонным (Ag или Au) наблюдается эффект плазмонного резонанса с магнитно-оптическими свойствами. Такие структуры называются магнито-плазмонными [73] и могут быть применены в сенсорных и телекоммуникационных устройствах.

Кроме того, такие бикомпонентные наночастицы могут быть использованы в медицине для обнаружения патогенных микроорганизмов [74].

1.3 Способы синтеза наночастиц металлов

Существует два основных подхода к синтезу металлических наночастиц: «сверху вниз» и «снизу вверх». Первый предполагает использование сыпучих материалов и преобразование их в наночастицы с помощью физических, химических или механических процессов, тогда как метод «снизу вверх» – это синтез или сборка нанообъектов из атомов и молекул.

Метод получения наночастиц «сверху вниз» обычно включает механическую энергию, высокоэнергетические лазеры, термические и литографические методы. Например, механическое измельчение, обработка плазмой, атомизация, дуговой разряд [75], лазерная абляция [76; 77], электронно-лучевое испарение, радиочастотное напыление [78], литография сфокусированным ионным пучком, микроволновый метод [79]. Такие технологии являются энергозатратными и многостадийными.

Метод «снизу вверх» делится на следующие категории: газофазные, жидкофазные, твердофазные и биологические методы. Химическое осаждение из паровой фазы и атомно-слоевое осаждение относятся к газофазным методам, тогда как восстановление солей металлов, золь-гель процессы, темплатный синтез и электроосаждение соответствуют жидкофазным методам [80].

К биологическим методам относится синтез наночастиц металлов с применением бактерий, грибов, растений и др. [81–84]. В 1999 г. был проведен внутриклеточный биосинтез наночастиц серебра с помощью штамма бактерий *Pseudomonas stutzeri* AG259. Установлено, что при росте клеток в присутствии ионов Ag^+ в их периплазматическом пространстве продуцируются плоские полиэдрические кристаллы серебра со средним диаметром 100–200 нм. Точный механизм такого биосинтеза наночастиц серебра не описан, но высказано

предположение о роли белков, обладающих сродством к серебру, отдельные участки которых могут выступать центрами нуклеации.

Ученые доказали, что грибы вида *Fusarium oxysporum* способны образовывать металлические наночастицы диаметром 20–50 нм путем внеклеточного восстановления водных растворов нитрата серебра. Вероятный механизм восстановления серебра включает сопряженные реакции окисления-восстановления электронных переносчиков с участием NADP-зависимой нитратредуктазы [85].

Мадубуону и др. [45] исследовали способ получения наночастиц оксида железа с использованием водного экстракта листьев *Psidium guajava* в качестве восстановителя. Поверхностный плазмонный резонанс образовавшихся наночастиц зафиксирован при 210, 305 и 315 нм. Отмечено, что синтезированные FeO-наночастицы показывают большую зону ингибирования в отношении возбудителей *E. coli* и *S. aureus* при концентрации 100 мкг/мл по сравнению со стандартным антибиотиком.

1.3.1 Физические способы получения металлических наночастиц

Метод лазерной абляции

Наночастицы серебра можно получить путем лазерной абляции (рис. 6) металлического серебра в жидких средах или микрочастиц серебра в аэрозолях.

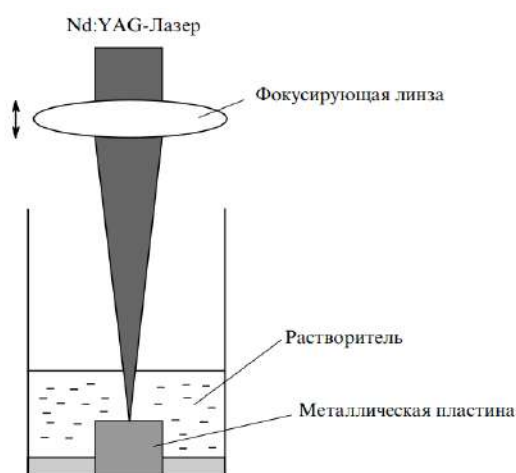


Рисунок 6 – Схема установки для лазерной абляции в жидких средах

Под действием лазерного импульса происходит быстрый разогрев микрочастиц, сопровождающийся испарением металла с их поверхности и ионизацией атомов. Начинается процесс распада микрочастицы с образованием ударной волны, направленной против потока лазерного излучения; эта ударная волна сталкивается с ударной волной, вызванной действием лазера и возникающей внутри частицы по направлению к ее центру. Столкновение приводит к разогреву материала до критической температуры и инициирует процесс катастрофической конденсации атомного пара, приводящий к образованию наночастиц в локальной области низких давлений рядом с маршрутом распространения ударной волны. В результате происходит образование наноматериала с бимодальным распределением частиц по размерам. Первая фракция (более мелкая) обусловлена присутствием наночастиц, образовавшихся в результате катастрофической конденсации под действием ударных волн, а вторая – частицами, сформированными за счет конденсации пара в результате первоначального разогрева микрочастиц до их перехода к стадии распада [76; 77; 86].

Криохимический метод

Криохимический метод состоит из нескольких стадий. Исходные растворы растворимых солей металлов подвергают диспергированию с помощью форсунок или фильер. Полученный поток микрокапель направляют в жидкий хладагент, не смешивающийся с водой и не взаимодействующий с растворенными солями (как правило, жидкий азот). Затем путем сублимации производят удаление льда из криогранул. Температура и давление поддерживаются на достаточно низком уровне, чтобы предотвратить процессы плавления замороженного продукта. Затем производят сушку и термическое разложение для получения высокодисперсных и свободнотекучих порошков [87].

Криохимический метод имеет свои недостатки, а именно: при быстром замораживании растворов кристаллизация протекает частично, сохраняется большое количество аморфных фаз, что способно привести к плавлению материала

при сублимационной сушке и, соответственно, к нарушению гомогенности смешения, достигнутой при быстром замораживании.

Криохимический метод реализован в области получения нанопорошков различных классов веществ (ферриты, титанаты, алюминаты).

Вакуумное испарение металла и электроконденсационный метод Сведберга

Электроконденсационный метод Сведберга, разработанный в 1960-х гг, состоит в пропускании высокочастотного (800–900 кГц) разряда сквозь слой органического растворителя, содержащего порошок металла, в результате чего между частицами возникает импульсный искровой высокочастотный разряд, под действием которого происходят испарение металла и последующая конденсация паров в объеме растворителя. Для снижения среднего размера частиц (до 1,5 нм) и повышения устойчивости дисперсий (в течение более 6 месяцев) в систему вводят поверхностно-активных веществ.

Для данного метода используют кислородсодержащие растворители, например: ацетон или этилацетат. В неполярных средах (гептане, октане, бензоле, толуоле) для повышения устойчивости золя используют стабилизаторы, такие как каучук или алюминиевые соли органических кислот. Этот способ существенно проще вакуумного испарения металла. Существенным недостатком данного метода является разложение органического растворителя при пропускании разряда [85].

1.3.2 Химические способы синтеза металлических наночастиц

Цитратный метод (метод Туркевича)

В 1951 г. Туркевич описал способ получения наночастиц золота путем восстановления тетрахлороаурата (III) водорода цитратом натрия в водном растворе при температуре кипения. На рис. 7 представлены два механизма роста наночастиц серебра, синтезированных методом Туркевича.

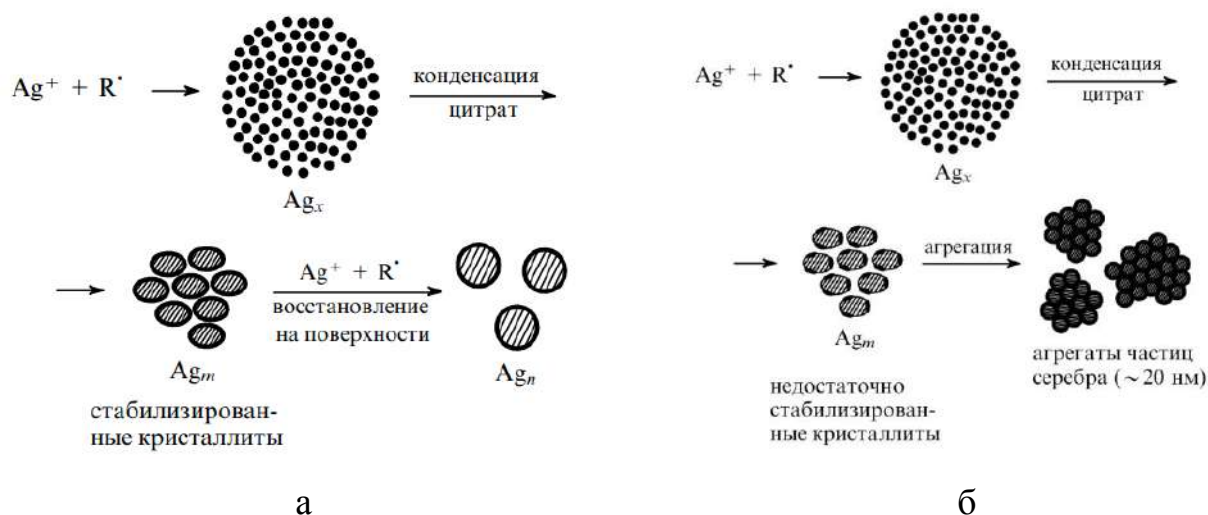


Рисунок 7 – Механизмы роста наночастиц серебра, стабилизированных цитрат-анионом [85]

Ag_x – кластеры серебра (<1 нм), Ag_m – первичные частицы, стабилизированные цитратом (~1 нм), Ag_n – конечные частицы, R^\bullet – восстанавливающие радикалы.

Сначала происходит формирование зародыша, затем постепенно осуществляется его дальнейший рост. Образующиеся по такому механизму наночастицы серебра не склонны к агрегации, имеют сферическую форму и узкое распределение по размерам [85; 88; 89].

Однако, вследствие низкой скорости метода (длительность реакции составляет 30–40 мин) образующиеся наночастицы имеют крупные размеры 50–100 нм. Добавление в водную среду глицерина (40 % об.), высоковязкого растворителя, снижает полидисперсность и позволяет контролировать размер образующихся наночастиц (до 30 нм). Кроме того, Н. Л. Пациони и соавторами установлено, что введение различных количеств едкого натра (NaOH) во время синтеза перенаправляет реакцию на образование кристаллических серебряных нанопроволок [89].

В исследованиях С. Д. Уточкина [90; 91] для предотвращения агрегации наночастиц синтез проводился при тщательном перемешивании мешалкой ~377

об/мин. Температура синтеза составляла 110 °С. Этим методом были получены наночастицы золота и серебра имеющие размер от 11 до 55 нм.

Борогидридный метод

Второй наиболее распространенный химический метод – это восстановление борогидридом натрия (NaBH_4). Средняя длительность реакции восстановления 6–11 мин. В результате образуются меньшие по размеру наночастицы (5–8 нм). Добавление в реакционную среду объемного стабилизатора, такого как поливинилпирролидон (ПВП), не меняет механизма роста, но снижает продолжительность процесса и полидисперсность на 15–20 %, как указано в работах Цз. Сюн, Н. Л. Пациони и др. [43; 89].

Существенным недостатком методов синтеза наночастиц серебра и других металлов в водных средах является сложность получения высококонцентрированных коллоидных растворов (лишь $< 10^{-4}$ моль/л), что связано с агрегативной неустойчивостью наночастиц.

Синтез наночастиц меди более сложен, чем серебра. Из-за склонности меди к окислению результирующие частицы могут быть Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и CuO . Подобно синтезу наночастиц Ag, химические восстановители, используемые для синтеза наночастиц Cu, включают: NaBH_4 , аскорбиновую кислоту и этиленгликоль. Заявленные размеры находятся в диапазоне от 30 до 80 нм [43].

К. Дж. Кэрролл и др. [92] исследовали простой однофазный синтез наночастиц железо-серебро Fe-Ag путем водного восстановления в условиях окружающей среды. Авторы показали, что время введения нитрата серебра в реакционный сосуд, содержащий водную соль двухвалентного железа, борогидрид натрия и цитрат натрия, является наиболее важным параметром для точного контроля желаемой структуры ядро/оболочка.

В работе [93] авторы проводили синтез наночастиц серебра в среде водного цистеин-серебряного раствора при различных значениях pH с использованием борогидрида натрия в качестве восстановителя. Авторами исследована

зависимость размера и стабильности наночастиц от величины рН, которая регулируется щелочью, и от концентрации цистеин-серебряного раствора. При определенных условиях авторы получили наночастицы серебра со средним размером ~40 нм.

Синтез в двухфазных водно-органических системах

Одной из важнейших работ в развитии синтеза наночастиц в двухфазных системах являются исследования синтеза гидрофобных нанокластеров золота (1–3 нм), стабилизированных самособирающимся монослоем алкантиола, в двухфазной водно-органической системе (сейчас известный как метод Бруста-Шифрина).

Сущность метода заключается в получении наночастиц путем смешения прекурсора металла и восстановителя, разделенных в двух несмешивающихся фазах. Скорость взаимодействия реагентов ограничивается площадью поверхности раздела фаз и интенсивностью переноса реагентов из одной фазы в другую, что регулируется с помощью четвертичной алкиламмониевой соли. Стабилизация и гидрофобизация образующихся на границе фаз кластеров происходит в результате монослойного покрытия их поверхности алкантиолом, находящимся в неполярной среде [94–96].

Существенным недостатком метода является применение вспомогательных реагентов, в т.ч. четвертичной алкиламмониевой соли, которые адсорбируются на поверхности синтезированных наночастиц.

Методы синтеза в обратных мицеллах

Сущность метода состоит в смешении двух обратных микроэмульсий (типа «вода в масле»), одна из которых содержит растворенную соль серебра, а другая – восстановитель [85].

Микроэмульсия является гомогенной в макромасштабе и микрогетерогенной в наномасштабе дисперсией, состоящей из двух несмешивающихся жидкостей с наноразмерными частицами, стабилизированных межфазным слоем поверхностно-

активных молекул. Существенное отличие микроэмульсий от обычных эмульсий – это размер их частиц и стабильность. Микроэмульсии термодинамически стабильны и обладают ультранизким поверхностным натяжением, большой площадью поверхности раздела и способностью солюбилизировать как гидрофобные, так и гидрофильные компоненты [97–98].

Данный метод позволяет контролировать размеры образующихся наночастиц путем изменения молярного отношения (W_0) вода : ПАВ.

На рис. 8 представлен механизм формирования наночастиц в обратных мицеллах, включающий в себя четыре основных стадии:

- 1) слияние водных ядер сталкивающихся мицелл (k_{ex});
- 2) химическую реакцию между компонентами солюбилизированных растворов (k_{chem});
- 3) стадию нуклеации (k_n);
- 4) внутримицеллярный рост (k_g) образовавшейся наночастицы согласно коагуляционной модели Смолуховского.

Данный способ подходит для синтеза различных наноматериалов, в т.ч. металлы (Pt, Pd, Ir, Rh, Au, Ag, Cu), кварц и другие оксиды, полимеры, полупроводники, сверхпроводящие материалы и биметаллические наночастицы (Pt/Pd, Pt/Ru, Pt/Ir, Pt/Rh, Ag/Au, Ag/Cu), как говорится в работе *Anna Zielińska-Jurek* [98].

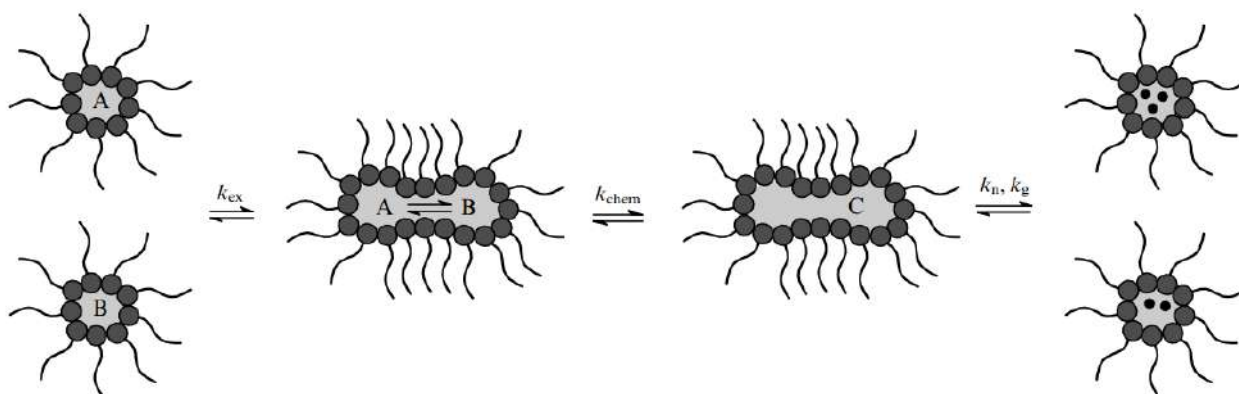


Рисунок 8 – Механизм формирования наночастиц в обратных микроэмульсиях

Наночастицы, полученные данным методом, меньше по размеру в сравнении с обычным осаждением в водных средах. Размер синтезированных частиц контролируется выбранным ПАВ, растворителем, концентрацией используемых реагентов, соотношением вода : ПАВ, различными ионными добавками [98].

Экологичные способы синтеза

Химические методы могут привести к абсорбции опасных химических веществ на поверхности наночастиц, тем самым вызывая нежелательные проблемы токсичности и ограничивая их биомедицинское применение. Из-за важных свойств наночастиц серебра в биомедицинской области, таких как дезинфицирующие, противомикробные и противораковые, их синтез имеет первостепенное значение для их пригодности в этих целях. Для этих целей используются преимущества принципов «зеленой химии» за счет использования нетоксичных реагентов для сохранения чистоты полученных наночастиц.

В работах [99-100] описано исследование синтеза коллоидного серебра с применением лигносульфонатов и технического лигнина в щелочной среде, которая обеспечивается добавкой аммиачной воды. В качестве восстановителя использовали глюкозу.

В работах [101–104] для синтеза наночастиц серебра авторы используют *L*-цистеин, хитозан, карбоксиметилцеллюлозу и др. Показано, что «процесс самоорганизации сопровождается образованием и укрупнением кластеров из олигомерных цепочек меркаптида серебра $(-Ag-S(Cys)-Ag-S(Cys)-)_n$ с последующим их связыванием в пространственную сетку благодаря электрокинетическим взаимодействиям ионов электролита на поверхности кластеров» [101]. В работе [104] подробно рассмотрен процесс комплексообразования в системе $Ag(I)-Cys$ и предложены структуры комплексов. В работе [102] авторы представили способ получения новых катионных антисептиков на основе композиций цистеин-серебряного раствора и хитозана, а

также подробно описали физико-химические закономерности этих систем и рассмотрен возможный механизм антимикробного действия.

Н. М. Зайн и др. [41] также использовали в своей работе принципы «зеленой химии». Наночастицы серебра и меди, а также биметаллические наночастицы медь-серебро были получены восстановлением их соответствующих нитратов аскорбиновой кислотой в присутствии хитозана с микроволновым нагревом.

Аскорбиновая кислота является нетоксичным альтернативным восстановителем, который также используется для синтеза наночастиц Cu. В присутствии поверхностно-активных веществ можно получить более мелкие наночастицы Cu (от 2 до 20 нм). Стоит отметить, что аскорбиновая кислота защищает наночастицы меди от окисления. Этиленгликоль является еще одним возможным восстановителем, стабилизатором и растворителем. Этиленгликоль обладает способностью предотвращать окисление и агрегацию образовавшихся наночастиц [58].

М. Рейес-Блас и соавторы [42] исследовали процесс синтеза наночастиц меди и серебра путем восстановления этиленгликолем с применением микроволнового нагрева до 175 °С в течение двух минут. Синтезированные наночастицы имели сферическую форму и размеры менее 10 нм. Бикомпонентные наночастицы медь-серебро Ag-Cu, полученные указанным способом, имели несферическую форму с размером кристаллитов менее 15 нм.

В исследованиях Цз. Сюн [43] наночастицы, включая Ag, Cu и бикомпонентные Ag-Cu, были синтезированы методами восстановления, используя экологически безвредные диспергаторы и восстановители (ПВП, этиленгликоль). При синтезе использовали микроволновой нагрев до 175 °С и контрастное охлаждение в ледяной бане. Наночастицы имели малые размеры (до 30 нм) и подтвержденную антибактериальную активность.

1.3.3 Физико-химические механизмы формирования и роста наночастиц серебра

На рис. 9 представлена зависимость поверхностной и объемной энергии Гиббса от радиуса нанокластера при гомогенном зародышеобразовании [105], предложенная Низамовым Т. Р.

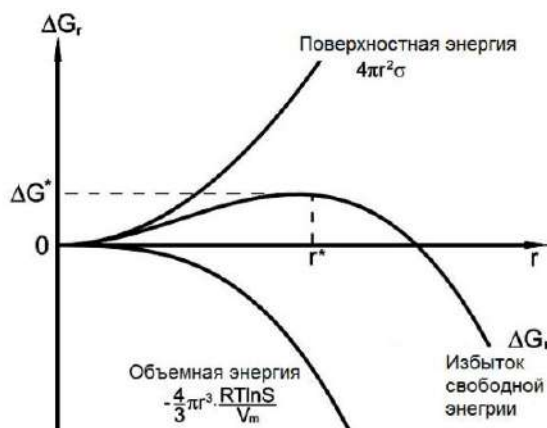
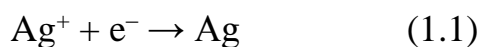


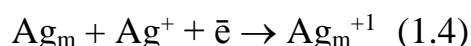
Рисунок 9 – «Зависимость поверхностной и объемной энергии Гиббса от радиуса нанокластера при гомогенном зародышеобразовании» [105, с. 28]

«В процессе гомогенного образования новой фазы при восстановлении ионов металлов первоначально формируются атомы металла с очень высокой энергией. Понижение общей энергии системы обычно происходит за счет формирования метастабильных нанокластеров и образования химических связей поверхностных атомов с компонентами окружающей среды. Нанокластеры, не достигшие критического радиуса r^* , распадаются т.к. не преодолевают потенциальный барьер. По достижении критического размера r^* на образовавшихся зародышах начинают лавинообразно конденсироваться атомарный металл, кластеры и докритические кластеры. Помимо атомарного металла с кластерами взаимодействуют также ионы металла, в результате чего кластеры становятся положительно заряженными, что препятствует их коагуляции» [105, с. 28]:

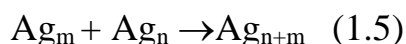


«Образование сферических наночастиц, в общем случае, обусловлено минимальной удельной поверхностью, и связанной с ней минимизацией поверхностной энергии гетерогенной системы. При отсутствии ограничивающих сорбционных или пространственных факторов рост зародыша протекает во всех направлениях равновероятно. После образования исходных зародышей дальнейший рост может протекать по двум механизмам» [105, с. 29]:

1) Последовательное восстановление ионов серебра на кластере:



2) Агрегация кластеров:



«В реальных системах при образовании наночастиц совместно реализуются оба механизма роста» [105, с.29]. Термодинамически наиболее устойчивая форма – шарообразная, т.к. обладает минимумом поверхности при данном объеме.

Однако в условиях термодинамического контроля реакции на начальной стадии возможно формирование наночастиц несферической формы: быстро образуются частицы-зародыши, которые затем медленно превращаются в продукты синтеза.

1.4 Способы модификации полимерных материалов наночастицами металлов

Волокно- и пленкообразующие полимерные материалы являются отличным субстратом для роста бактерий при соответствующей влажности и температурных условиях. Указанные материалы не обладают устойчивостью к воздействию бактерий и патогенных низших грибов как в повседневной жизни, так и в больничных условиях. В настоящее время нет химически не измененных натуральных или синтетических волокон, которым свойственна противомикробная устойчивость. Кроме того, появляются новые штаммы микроорганизмов, проявляющие резистентность к имеющимся антимикробным препаратам.

Рост патогенных микроорганизмов на текстильном материале не только повреждает их и приводит к неприятному запаху, но и представляет опасность для здоровья человека. В частности, патогенные бактерии, присутствующие на поверхности текстильного материала, могут вызывать серьезные кожные инфекции, такие как кожная аллергия и раздражение, а в некоторых случаях даже могут привести к проблемам с сердцем и пневмонии. Поэтому создание антибактериальных волокнистых материалов становится одним из главных объектов исследования многих ученых.

Резистентность бактерий к биоцидам является серьезной проблемой, что связано с чрезмерным и неправильным использованием синтетических антибиотиков. Биоактивные свойства, такие как бактерицидные, вирулицидные, фунгицидные, противораковые, антиоксидантные и противовоспалительные, делают металлические наночастицы чрезвычайно важным материалом для разработки новых нанолекарств, которые можно использовать в биомедицинских и фармацевтических целях [107].

Способы получения наночастиц серебра на полимерных материалах

Наиболее используемые соединения серебра следующие: сульфадиазин серебра, металлическое серебро, ацетат серебра и серебросодержащие протеины. Путем обработки нитратом серебра производятся серебросодержащие бинты. Такие бинты могут обладать цитотоксичностью для человека, а также в них происходит постепенное выщелачивание серебра и выделение ионов Ag^+ . Применение наночастиц серебра лишено этих недостатков, т.к. их антимикробные свойства достаточно сильны при малых концентрациях.

Один из способов нанесения наночастиц серебра на целлюлозу состоит в восстановлении нитрата серебра ($AgNO_3$) борогидридом натрия ($NaBH_4$). Наночастицы формируются небольших размеров, сферической формы и равномерно адсорбируются целлюлозой. При тестировании устойчивости

Escherichia coli и *Staphylococcus aureus*, антимикробная эффективность целлюлозы с наночастицами серебра составила более 99,99 % [108].

Другой метод – электроспиннинг волокон ацетата целлюлозы с AgNO_3 с последующим облучением нановолокон ультрафиолетом при длине волны 245 нм [109]. Похожие способы получения наночастиц серебра были исследованы на полиакрилонитрильных (ПАН) и поливинилхлоридных (ПВХ) матрицах для тестирования антимикробных свойств [110]. Такие материалы имеют различные степени антимикробной эффективности, поэтому в приоритете создание продуктов с максимальной антимикробной активностью, хорошей биосовместимостью и низкой цитотоксичностью.

В научной статье Цз. Ким и др. [111] описывается способ получения серебрясодержащего целлюлозного материала, где использовался метод растворения хлорида серебра AgCl в водном растворе NH_4OH , после чего ионы серебра Ag^+ связывались с целлюлозной матрицей. NH_4OH высвобождался в газообразной форме NH_3 , и на протяжении всей реакции поддерживался нейтральный pH. Способ образования наночастиц серебра на матрице из целлюлозы, описанный в работе, состоит из двух стадий: 1) пропитка целлюлозной матрицы в растворе AgCl в NH_4OH в течение 24-х ч; 2) замещение водорода (H^+) в гидроксильных группах целлюлозы на Ag^+ путем высушивания целлюлозной матрицы, пропитанной ионным серебром, формируя таким образом комплекс целлюлоза– OAg , имеющий связь химической или физической природы. Водород H^+ главным образом удаляется из целлюлозных гидроксильных групп, расположенных в позиции С-3, в связи с их наибольшей кислотностью, что является причиной формирования алкоксильных ионов ($\text{R}-\text{O}^-$). Целлюлозный ион ($\text{R}-\text{O}^-$) реагирует с ионами серебра, химически связывая два компонента и формируя соединение с возможной конформационной структурой, изображенной на рис. 10.

Один ион серебра притягивается к 4 лигандам, и гидроксильные группы целлюлозы в позициях С-2 и С-3 соединяются с ионами металла в бидентальной

форме. Серебро присоединяется к алкоксильным группам в позиции С-3 и взаимодействие между гидроксильными группами вызывает формирование хелатного соединения, которое предотвращает выщелачивание ионов металла в водный раствор.

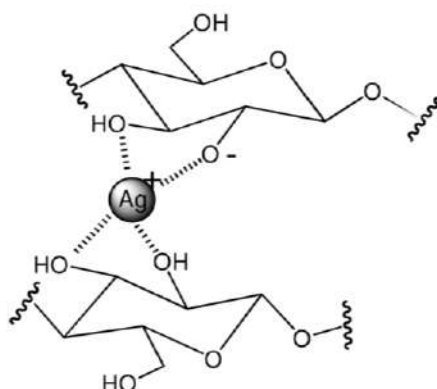


Рисунок 10 – Возможная конформация связей функциональных групп целлюлозы с ионами серебра [111]

Комплекс целлюлоза–OAg включает в себя химические связи между серебром и целлюлозной матрицей. В дополнение, помимо химических связей образуются физические связи между серебром и целлюлозой, таким образом серебро находится в целлюлозной матрице в формах Ag_2O , Ag и $AgCl$. Химическое присоединение серебра к целлюлозе наблюдается при концентрации серебра 0,0035 % в растворе NH_4OH . Антимикробная активность полученного целлюлозного материала была подтверждена против штаммов *C. albicans*, *M. luteu*, *P. putida* и *E. coli*.

Цз. Сун и соавторы [112] разработали метод осаждения наночастиц серебра на электроформованные волокна из ацетата целлюлозы (АЦ), целлюлозы и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Наночастицы серебра восстанавливали химическим методом из нитрата серебра с помощью боргидрида натрия и дополнительно стабилизировали с помощью цитрата натрия. Затем наночастицы наносились непосредственно на электроформованные волокна из АЦ, целлюлозы и КМЦ в течение 24 ч. Результаты показали, что при pH менее 4,4 на целлюлозных волокнах образовывались крупные частицы Ag (100–300 нм), т.е. агломераты

наночастиц. Вместе с тем, при значении pH выше 4,4 образуются наночастицы Ag размером 20–30 нм.

Стоит отметить, что такой способ нанесения наночастиц серебра на волокна имеет следующие недостатки: наночастицы наносятся в форме готовой дисперсии, полученной с применением токсичного восстановителя – борогидрида натрия, время обработки составляет 24 ч.

В работе авторов [113] были получены нанокompозитные антибактериальные целлюлозные волокна типа *Lyocell*, модифицированные наночастицами серебра и кремния. Наночастицы Ag были получены химическим восстановлением нитрата серебра (AgNO_3) в 50% водном растворе N-оксида N-метилморфолина, который применялся в качестве прямого растворителя целлюлозы для производства волокон *Lyocell*. Основной целью данного исследования было получение антибактериальных целлюлозных волокон, модифицированных наночастицами серебра, полностью безопасных для контакта с тканями человека. Была исследована антибактериальная активность и цитотоксичность наночастиц серебра, заключенных в волокна, к клеткам человека и мыши. Размеры образовавшихся наночастиц составили от 2 до 40 нм. Результаты подтвердили возможность получения волокон с качественными антибактериальными свойствами, безопасных для человека и пригодных для медицинских целей. Стоит отметить, что такой синтез является многостадийным и длительным. Время синтеза наночастиц составляло 24 ч, что является оптимальным с точки зрения авторов для равномерного распределения наночастиц в полимерной матрице волокон, а также хороших антибактериальных свойств модифицированных волокон.

В работе [114] авторы представили синтез наночастиц серебра на хлопчатобумажных, шелковых тканях и коже тремя различными методами: «зеленым» методом, химическим методом и комбинацией «зеленого» и химического методов. Для зеленого синтеза наночастиц Ag *in situ* материалы погружали в раствор AgNO_3 , содержащий экстракт мякоти плодов *A. Marmelos*. Для метода химического синтеза раствор AgNO_3 нагревали, погружали материалы,

затем добавляли раствор NaOH до pH 10. Для комбинированного синтеза смешивали AgNO₃, NaOH и экстракт мякоти плодов *A. marmelos*. После синтеза ткани вынимали, промывали проточной дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре.

Размеры наночастицы Ag, полученных «зеленым» методом, составили от 10 до 75 нм. Наблюдалось изменение цвета хлопчатобумажных, шелковых тканей и кожи: от желтого до коричневого (рис. 11). Метод комбинированного синтеза демонстрирует более глубокий оттенок цвета по сравнению с двумя другими методами.



Рисунок 11 – Фотографии хлопчатобумажных, шелковых тканей и кожи с наночастицами серебра, нанесенными различными способами [114]

В «зеленом» синтезе все образцы имеют желтый цвет. Однако химический синтез дает более темные тона, а комбинированный синтез – темно-коричневые цвета. Полоса поверхностного плазмонного резонанса зафиксирована авторами при длине волны 440–445 нм.

Антибактериальные свойства хлопчатобумажных, шелковых тканей и кожи с наночастицами серебра были подтверждены против двух штаммов

грамположительных бактерий (*B. linens* и *S. epidermidis*) при концентрациях нитрата серебра, превышающих 0,0004 М [114].

Преимущество данного способа заключается в синтезе наночастиц непосредственно на материале, однако, применение гидроксида натрия может приводить к адсорбции его на поверхности образовавшихся наночастиц, а также к повреждению текстильного материала.

Авторами [60] был разработан способ синтеза наночастиц серебра на шелковых тканях *in situ*. Способ, описанный в работе, заключается в следующем. Раствор наночастиц серебра готовили в одну стадию путем смешивания AgNO_3 и раствора мультиаминосоединения (RSD-NH_2) при комнатной температуре и оставляли при постоянном перемешивании до тех пор, пока восстановление катионов серебра до наночастиц не завершится и раствор не приобретёт темно-коричневый цвет. Средний размер наночастиц составил 1,76 до 65,77 нм.

В работе [60] авторы описывают механизм связывания наночастиц и аминосоединения следующим образом. Молекула мультиаминосоединения RSD-NH_2 содержит многочисленные вторичные и третичные аминогруппы, а также некоторые первичные аминогруппы на периферии. Эти аминогруппы способны притягивать ионы серебра (рис. 13) и выступать источником электронов для процесса восстановления катионов серебра до нульвалентной формы. Поскольку наночастицы серебра заключены внутри полимеров, их рост будет физически ограничен сетками, поэтому размер и распределение по размерам можно эффективно контролировать.

При пропитке шелковой ткани в растворе смеси AgNO_3 и RSD-NH_2 , комплекс, изображенный на рис. 12, может легко проникать в аморфную зону шелковых волокон. Кроме того, шелк представляет собой белковое волокно, а его основной структурной единицей является аминокислота, имеющая на поверхности большое количество амино- и карбоксильных групп.

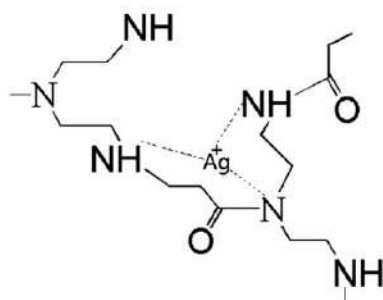


Рисунок 12 – Механизм взаимодействия катионов серебра с аминогруппами мультиаминосоединения RSD-NH₂ [60]

Силы Ван-дер-Ваальса между молекулами, а также водородная связь усиливают взаимодействие между частицами серебра и шелком. Изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, показали, что наночастицы серебра равномерно распределяются по поверхности ткани при пропитке указанным способом. Авторы зафиксировали пики поглощения между длинами волн 400 и 420 нм, что согласуется с пиком поглощения раствора наночастиц серебра.

Модифицированные шелковые ткани обладают антибактериальными свойствами против золотистого стафилококка и кишечной палочки. Ткани подвергали многократным стиркам (5, 10, 20 и 50 раз), при этом антибактериальные свойства сохранялись. При 50-кратной стирке степень антибактериальной защиты составила более 97,43 % для *S. Aureus* и 99,86 % для *E. coli*. Авторы сделали вывод, что устойчивость к стирке может объясняться прочным связыванием наночастиц серебра и шелковых волокон.

Описанный в работе способ является многостадийным. Кроме того, полученные на волокнах наночастицы серебра являются не чисто металлическими, а связанными с молекулами стабилизатора RSD-NH₂.

В работе [115] авторы использовали четыре различных способа для производства и иммобилизации наночастиц золота и серебра на волокнах целлюлозы, а именно: путем восстановления борогидридом натрия, кипячения с обратным холодильником с NaOH, обработки целлюлозных волокон лецитином и инкубации тиол-модифицированных целлюлозных волокон с ионами металлов

(рис. 13). Авторами были получены композитные материалы наночастиц целлюлозы и металла с содержанием металла 15–43 мас.% и относительно узким распределением по размерам.

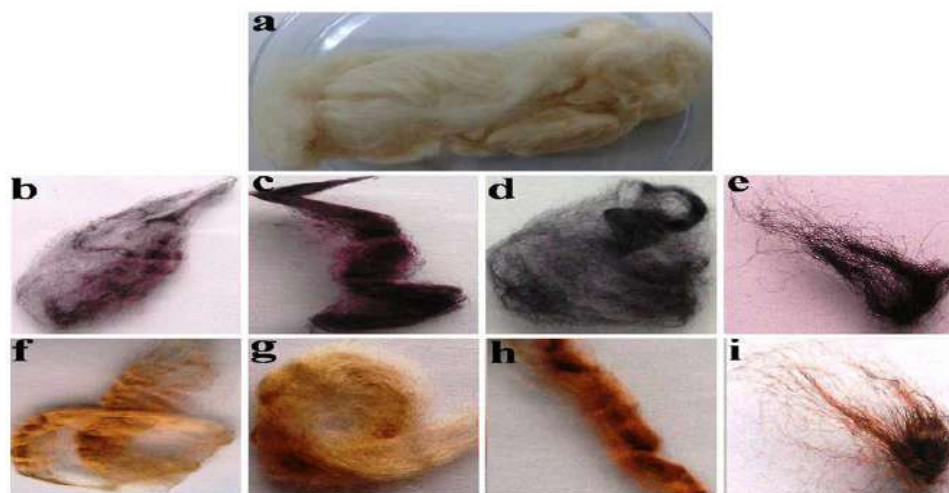


Рисунок 13 – Снимки целлюлозных волокон до (а) и после формирования наночастиц золота (b–e) и серебра (f–i) различными способами [115]

Фотографии композитов целлюлоза-наночастицы золота, образованных восстановлением борогидридом (b), обработкой NaOH (c), обработкой лецитином (d) и восстановлением на тиол-модифицированных целлюлозных волокнах соответственно (e). Фотографии композитов целлюлоза-наночастицы серебра, образованных восстановлением борогидридом (f), обработкой NaOH (g), обработкой лецитином (h) и восстановлением на волокнах целлюлозы, модифицированных тиолом (i) .

Сильное взаимодействие положительно заряженных четвертичных аммониевых групп лецитина с гидроксильными группами целлюлозных волокон обуславливает большую адсорбцию ионов металлов на поверхности целлюлозных волокон и относительно высокую плотность образовавшихся металлических наночастиц.

Тиоловая модификация целлюлозного субстрата также может быть использована для улучшения адсорбции наночастиц металлов на поверхности целлюлозных волокон. Авторами было обнаружено, что модифицированные тиолом композиты целлюлоза-наночастицы золота с высоким содержанием золота

являются активными катализаторами превращения 4-нитрофенола в 4-аминофенол [115].

Т. С. Ким и др. [116] описали способ получения шелковой ткани с наночастицами серебра путем восстановления 2-этилгексилкарбамата серебра в атмосфере водорода. Восстановление катионов серебра до нульвалентной формы проходило в атмосфере водорода в течение 2 ч при комнатной температуре. Побочные продукты реакции (2-этилгексиламин и CO_2) удаляли и проводили вакуумную сушку при комнатной температуре для удаления избытка растворителя, таким образом получая шелковые ткани с серебряным покрытием. Синтезированные таким способом наночастицы равномерно распределяются по поверхности шелковой ткани и этот процесс не повреждает шелковую ткань. Антибактериальное действие образцов модифицированной шелковой ткани было подтверждено в отношении *S. aureus* и *E. coli*.

Стоит отметить, что данный способ является многостадийным и сложным для реализации в промышленных условиях, требует дорогостоящего оборудования. Кроме того, побочный продукт реакции 2-этилгексиламин является легковоспламеняющейся жидкостью и представляет опасность возгорания.

А. А. Буринской и соавторами [53; 117] проведены исследования по способам получения наночастиц серебра и нанесения их на различные полимерные материалы, в т.ч. целлюлозные. При синтезе наночастиц использовались нетоксичные реагенты, такие как глюкоза, сахароза, этиленгликоль, глицерин, цитрат натрия и др. Подтверждена антибактериальная активность против штамма *S. aureus ATCC 29213* – угнетение роста составило 3,5 мм. Материалы приобретали колористический эффект – коричневый цвет различных оттенков. Кроме того, было обосновано предположение о наличии координационной (донорно-акцепторной) связи путем расчета теплового эффекта процесса термоокислительной деструкции хлопчатобумажных и шерстяных текстильных материалов, модифицированных наночастицами серебра. Для модифицированного образца хлопчатобумажной ткани при проведении дифференциально-термического анализа максимум

экзотермического эффекта, характеризующий процесс пиролитической дегидратации и окисления целлюлозы, сдвигался в область 420 °С, что на 30 °С выше температуры соответствующего перехода у исходного образца. Потеря массы при этом в обработанном волокне составила 50 %, тогда как в исходном – 55 %. Так, максимум экзотермического перехода, соответствующий этапу деструкции целлюлозы, сдвигается в область 505 °С, что на 45 °С выше температуры соответствующего перехода исходного волокна, это может быть связано с образованием координационных связей частиц серебра с активными центрами на волокне. Таким образом, получение на поверхности хлопчатобумажной ткани наночастиц серебра повышает термическую устойчивость, что свидетельствует о прочном внедрении частиц в структуру материала. Увеличение теплового эффекта с 988,7 Дж/г (для исходного образца хлопчатобумажной ткани) до 1027,2 Дж/г (для модифицированного образца) подтверждает это предположение [117].

В последние годы ведутся работы по получению β-циклодекстриновых комплексов наночастиц серебра и их нанесению на текстильные материалы на стадии заключительной отделки для придания бактерицидных свойств [118].

Н. Е. Котельникова исследовала способ получения нанокластеров серебра в целлюлозной матрице путем восстановления ионов серебра до нульвалентного состояния непосредственно в матрице для придания материалу бактерицидных, электропроводящих, магнитных, каталитических и других свойств [119]. Модифицированная целлюлоза может быть использована в качестве перевязочных материалов и предметов гигиены и санитарии, обладающих антимикробными свойствами. Автором были проведены исследования практического использования полученных на основе целлюлозы материалов в биомедицинских целях.

Цз. Сюн представил в своей работе [43] способ получения антибактериальных пленок с применением технологии *Inkjet* печати заранее синтезированных наночастиц серебра. Данная технология является дорогостоящей и сложной для реализации в промышленном производстве.

В Патенте РФ № 2402655 (авт. Сашина Е. С, Дубкова О. И., Новоселов Н. П.) описывается способ получения антимикробного серебросодержащего волокна на основе природного полимера – фиброина натурального шелка. Технология может быть использована для производства бактерицидных перевязочных средств, медицинской одежды, нижнего и постельного белья [120]. Способ включает пропитку шелкового волокна, тканого, нетканого или трикотажного материала водным раствором нитрата серебра концентрацией 0,025–1,0 мас.% 20–60 мин при комнатной температуре. В раствор дополнительно вводят борогидрид натрия при соотношении нитрат серебра : борогидрид натрия 1:1–1:10.

Способы получения наночастиц меди на полимерных материалах

В Патенте РФ № 2398599 (авт. Котельникова Н. Е., Михаилиди А. М., Новоселов Н. П.) описывается способ получения медьсодержащего целлюлозного текстильного материала, обладающего фунгицидными и бактерицидными свойствами [121]. В качестве материала взят тканый или нетканый материал, выбранный из группы, включающей льняной, хлопчатобумажный, гидратцеллюлозный материалы или их смеси. Образцы пропитывают 0,5–10%-ным раствором сульфата меди, а в качестве химического восстановителя используют 0,5–40%-ный раствор сульфата гидразина. Реакцию проводят в щелочной среде при температуре 25–95°C в течение 30–60 минут. Полученный материал содержит наночастицы меди размером 20–100 нм и микрочастицы меди размером 125–3 000 нм при соотношении наночастицы 2–45 мас. % и микрочастицы 55–98 мас.%.

В статье Н. Гелиопулос и др. [122] описан способ получения антибактериальных тканей из вискозных волокон путем обработки в растворе медного купороса и альгината. Промытые образцы погружали в водные растворы в диапазоне от 200 до 10 000 мг/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при 25 °C при перемешивании 180 об/мин в течение 24 ч при жидкостном модуле ванны 30:1. Затем образцы промывали холодной дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре. Полученные образцы проявляли антибактериальные свойства против

грамотрицательных цианобактерий *Synechocystis sp. PCC 6714*, наблюдалось ингибирование роста бактерий при содержании Cu^{2+} 0,30 мг/г, в то время как полная защита от бактерий достигалась при содержании Cu^{2+} выше 0,99 мг/г. Полученные образцы также показали способность защиты от ультрафиолетового излучения: UPF обработанных тканей увеличился на 163,3 %, а коэффициент пропускания УФ-А и УФ-В увеличился на 22,9 и 30,0 %, соответственно, по сравнению с необработанными тканями.

В работе [123] описан способ получения наночастиц меди на отбеленной хлопчатобумажной ткани химическим восстановлением. В качестве прекурсора использовали сульфат меди, лимонную кислоту – в качестве стабилизатора и антиоксиданта, гипофосфит натрия – в качестве восстановителя. Размер наночастиц меди составил от 7 до 92 нм.

Анализ спектров, полученных в ходе ИК Фурье-спектроскопии, показал взаимодействие гидроксильных групп целлюлозных цепей с наночастицами меди в дополнение к физической адсорбции меди (рис. 14). Наноккомпозит хлопок/медь продемонстрировал высокую эффективность в антибактериальных тестах против *S. aureus* и *E. coli*. Высокая стабильность антибактериальных свойств обработанных хлопчатобумажных тканей даже после 30 стирок подтвердила хемосорбцию наночастиц целлюлозой. Авторы предполагают, что возможно блокирование гидрофильных групп целлюлозных цепей наночастицами меди, что снижает гидрофильность. Кроме того, наночастицы меди могут выступать в качестве физического барьера, препятствующего диффузии воды в полимер.

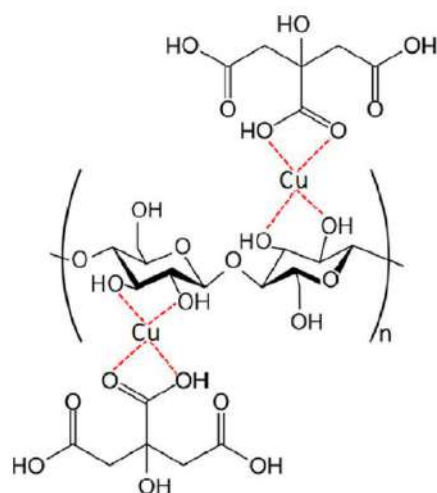


Рисунок 14 – Химическое взаимодействие меди с целлюлозными цепями [123]

Стоит отметить, что применение вспомогательных веществ при синтезе наночастиц приводит к загрязнению их поверхности этими веществами.

Сюй и соавторы [124] описали метод иммобилизации и стабилизации наночастиц меди при нанесении на хлопчатобумажный материал. В качестве эффективного связующего использовали тиогликолевую кислоту (ТГК), в качестве прекурсора использовали сульфат меди. Авторы отмечают, что после 50 испытаний на стирку модифицированные хлопчатобумажные ткани демонстрировали антибактериальную активность против *S. aureus* и *E. Coli* более 96 %.

Н. И. Пакуро и др. [125] разработали метод химического синтеза наночастиц меди на полиэфирных волокнах восстановлением солей меди в щелочном растворе в присутствии комплексообразователей. В качестве восстановителя использовали борогидрид натрия. Авторы предварительно модифицировали поверхность полиэфирных волокон с введением полярных групп. Наиболее эффективно использование ацетата меди. Исследования морфологии поверхности волокон с медным покрытием показали, что полученное покрытие состоит из агломератов кристаллов Cu размером ~500 нм. Такое металлизированное полиэфирное волокно имеет высокую электропроводность.

Значительным недостатком описанных способов [124; 125] является применение борогидрида натрия. Остаточное количество восстановителя может вызвать раздражение кожи и аллергию при эксплуатации текстильного изделия.

В патенте РФ [126] описан способ производства антимикробных медьсодержащих целлюлозных материалов, заключающийся в обработке целлюлозной матрицы водной дисперсией частиц меди при их концентрации 0,025–1,28 мас.%. Дисперсию получают смешением щелочного экстракта лубяных волокон (концентрации 10–80 мас.%) с раствором соли меди и восстановителя и выдерживанием этой смеси при различной температуре (20–95 °С) в течение 10–60 мин. В качестве восстановителей используются боргидрид натрия, ронгалит, тиосульфат натрия, сульфат гидразина. Недостатком данного способа является обязательное введение восстановителей – боргидрида натрия и сульфата гидразина, являющихся токсичными химическими веществами, что может негативно отразиться на эксплуатационных свойствах полученного материала.

Способы получения бикомпонентных наночастиц металлов на полимерных материалах

В последние годы появились немногочисленные публикации по получению биметаллических наночастиц на полимерных материалах.

В. Н. Галашина и соавторы [127] предложили способ модификации целлюлозных и полиэфирных текстильных материалов моно- и гетерометаллическими зольями меди и/или серебра для придания текстильным матрицам способности воздействовать на микроорганизмы. В статье приведены данные о динамике и особенностях восстановления катионов меди и серебра в присутствии производных фосфоновой кислоты и/или природных высокомолекулярных соединений в качестве комплексообразователей. В качестве восстановителя использовали борогидрид натрия. Затем текстильные материалы (хлопок, хлопок-полиэфир, полиэфир) погружали в полученный золь на 10 мин при $30 \pm 1^\circ\text{C}$, отжимали до остаточного содержания раствора 100%, сушили. Проведенные авторами исследования показали, что синтезированные монометаллические и биметаллические частицы эффективно придают

антимикробную активность материалам (на примере гриба *Candida albicans*) и защищают их от биodeградации почвенной микрофлорой.

В работе [128] авторы исследуют синтез бикомпонентных наночастиц медь–серебро в условиях химического восстановления, когда коллоидная медь становится восстановителем для ионов серебра. Восстановление проводили в растворе желатина борогидридом натрия в щелочной среде. Авторами проведены исследования и доказан факт антибактериального воздействия текстильных материалов, обработанных препаратами с бикомпонентными НЧ, на штаммы *S. aureus* и культуру гриба *C. albicans*.

Недостатком описанных способов является необходимость предварительного получения дисперсии наночастиц и последующего нанесения на материал, а также применение вспомогательных веществ, которые могут загрязнять поверхность наночастиц.

О. В. Бакиной был разработан физико-химический способ синтеза антимикробных полимерных материалов на основе бикомпонентных наночастиц металлов и оксидов металлов [129]. Биметаллические наночастицы на основе Fe, Cu, Zn, Ag, Al были получены электрическим взрывом проводников. В ходе исследований были синтезированы композитные материалы с антимикробными свойствами на основании бикомпонентных наночастиц Cu–Al и Ag–Al и волокон ацетата целлюлозы, а также образцы полимер-неорганических композитов на основе бикомпонентных наночастиц Cu–Ag и Cu–Fe. «Механизм действия композитов с биметаллическими наночастицами основан на быстрой адгезии бактериальных клеток к поверхности волокнистого композита благодаря его положительному дзета–потенциалу и электростатическому взаимодействию, поляризации и повреждению клеточной мембраны при контакте бактерий с наночастицами» [129, с. 235].

О. В. Бакина отмечает синергетический эффект биметаллических наночастиц в сравнении с монометаллическими: «Наночастицы Cu–Ag, независимо от соотношения компонентов, представляют собой равномерно распределенные

наногальванические пары, что позволяет на 90 % увеличить концентрацию выделяющихся ионов, по сравнению с соответствующими механическими смесями наночастиц» [129, с. 234].

Преимущество данного способа заключается в его экологичности и синтезе химически чистых наночастиц, однако для реализации такого способа необходимо дорогостоящее оборудование и высокие энергозатраты. Кроме того, такой способ получения наночастиц на полимерном материале представляет трудности для равномерного нанесения.

1.5 Заключение по обзору литературы, определение цели и постановка задач исследования

Последние десятилетия значительно возросло производство и применение препаратов серебра в наноразмерной форме, т.к. именно такие частицы придают усиленные бактерицидные свойства. Такие препараты применяются в текстильной промышленности, медицине, косметической отрасли и др. областях. В условиях постоянного роста разнообразия видов вирусов и бактерий, развития их резистентности к действию антибиотиков, получение полимерных материалов, обладающих высоким бактерицидным, фунгицидным и вирулицидным действием, является важной областью исследований.

Способы получения наночастиц металлов разнообразны: для их реализации необходимо или применение дорогостоящего энергозатратного оборудования, или вспомогательных веществ для обеспечения стабильности получаемых наносистем. Некоторые вещества, используемые для получения наночастиц, являются токсичными и способны загрязнять сами наночастицы.

Для придания полимерным материалам бактерицидных свойств обычно применяют обработку их готовыми дисперсиями металлических наночастиц (медь, серебро), в т.ч. методом *Inkjet* печати, что увеличивает длительность получения и усложняет технологию, а также приводит к менее прочному их закреплению в материале и снижению антимикробных свойств в процессе эксплуатации.

Кроме того, широкое использование антибактериальных препаратов коллоидного серебра привело к появлению популяции бактерий, относящихся к роду микобактерий, устойчивых к воздействию серебра [14; 43]. Существует опасность развития резистентности к серебру и у других видов бактерий. В этом случае применяются другие антибактериальные препараты, которые эффективны против резистентных к серебру бактерий, например, железо и медь. Однако, они обладают более узким спектром действия на бактерии, кроме того, являются легко окисляемыми металлами, поэтому синтез стабильных наночастиц затруднен.

Имеются работы по приданию бактерицидности материалам смесями дисперсий наночастиц меди и серебра, которые показали антибактериальное действие на устойчивые к серебру микобактерии *M. smegmatis* Agr-1, но при определенных соотношениях наночастиц Ag и Cu. Недостаток данного способа в сложности получения таких смесей и неоднозначного воздействия на определенные штаммы: для одних штаммов необходимо большее количество наночастиц серебра, для других – наночастиц меди. В то же время, наблюдается усиление антибактериальных свойств смесей дисперсий наночастиц меди и серебра в сравнении с монокомпонентными наночастицами этих металлов.

В результате анализа литературных источников предполагается целесообразным синтезировать бикомпонентные наночастицы, которые обладают антибактериальным действием в отношении резистентных к серебру штаммов бактерий. Кроме того, развитие у бактерии резистентности сразу к двум различным металлам маловероятно.

Результаты анализа российских и зарубежных патентных баз и научно-технической документации за последние десятилетия по теме модификации полимерных материалов бикомпонентными наночастицами металлов показали ограниченное количество проведенных исследований.

Способы нанесения биметаллических наночастиц медь-серебро [127; 128] на полимерный материал также предполагают предварительное получение дисперсии наночастиц и последующее нанесение на материал. Физический способ получения

и нанесения биметаллических наночастиц электрическим взрывом проводников [129] представляет трудности для равномерного нанесения, и для его реализации необходимо применение дорогостоящего оборудования.

Таким образом, поиск экологичных и простых для реализации способов синтеза нанообъектов как на поверхности, так и в структуре полимерных материалов имеет особую значимость в наше время с точки зрения увеличения устойчивости придаваемых антимикробных свойств при эксплуатации.

В данной работе представляется важным разработать экологичный способ модификации полимерных материалов натурального и химического происхождения для придания им антибактериальных, противогрибковых, противовирусных свойств и устойчивости к микробиологическому разрушению при высокой сохранности указанных свойств в процессе эксплуатации. С этой целью необходимо разработать синтез наночастиц, в котором активные группы полимера будут вовлечены в реакцию восстановления ионов металлов, таким образом обеспечивая прочную их фиксацию на поверхности и в структуре материала. В соответствии с этим необходимо решить следующие задачи:

- исследовать процесс синтеза бикомпонентных наночастиц Cu-Ag в модельных растворах, в структуре и на поверхности волокно- и пленкообразующих полимеров путем восстановления ионов металлов из растворов их солей;
- определить кинетику образования и особенности структуры бикомпонентных наночастиц Cu-Ag и Fe-Ag и механизм их взаимодействия с полимерными материалами;
- изучить антибактериальные, противогрибковые и противовирусные свойства модифицированных полимерных материалов, устойчивость этих свойств при эксплуатации и цитотоксичность;
- предложить оборудование для реализации технологии получения модифицированных полимерных материалов в промышленности.

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

2.1.1 Полимерные материалы

В табл. 1 представлено описание исследуемых волокнистых и пленочных полимерных материалов.

Таблица 1 – Характеристика исследуемых полимерных материалов

Хлопчатобумажная ткань	<ul style="list-style-type: none">– Арт. 152 (бязь). Вид переплетения: полотняное. Поверхностная плотность 130 г/м².– Арт. 144 (бязь суровая готовая). Поверхностная плотность 138 г/м² с линейной плотностью 29 текс в основе и 29 текс в утке.
Трикотажное хлопчатобумажное полотно	<ul style="list-style-type: none">– Арт. 867113. Поверхностная плотность 145 г/м². Интерлок.
Льняная ткань	<ul style="list-style-type: none">– Арт. 876. Вид переплетения: полотняное. Поверхностная плотность 240 г/м². Назначение: для изготовления скатертей и салфеток.
Волокно пеньковое суровое	<ul style="list-style-type: none">– Лубяное волокно, полученное из стеблей конопли. Длина элементарных волокон 15–25 мм.
Ткань из гидратцеллюлозных вискозных волокон	<ul style="list-style-type: none">– Арт. 72173, выработанная из текстильной нити 29x2 текс по основе и по утку.– Арт. 012943. Атлас. Поверхностная плотность 195 г/м².
Шерстяная ткань	<ul style="list-style-type: none">– Арт. 21361, выработана из чистошерстяной пряжи. Тонкая, полупрозрачный материал из пряжи с линейной плотностью 28x2 текс в основе и 28x2 текс в утке, переплетение ткани комбинированное. Поверхностная плотность 181 г/м².
Трикотажное полотно из шерстяных волокон	<ul style="list-style-type: none">– Арт. 847211. Кулир. Применяется при пошиве джемперов, детских костюмов, халатов и др.
Ткань из натурального шелка	<ul style="list-style-type: none">– Арт. 1115, выработана полотняным переплетением из шелка-сырца №429 3/1 в основе и крепа №429/4 правой и левой крутки в утке. Поверхностная плотность 55 г/м², линейную – по основе 115 текс, по утку 115 текс.– Креп-шифон – легкая тонкая прозрачная ткань креповой группы. Вырабатывается полотняным переплетением из шелка-крепа в основе и утке. Поверхностная плотность 30 г/м².

<i>продолжение табл. 1</i>	
Ткань полиамидная	<ul style="list-style-type: none"> – Подкладочная, комбинированного переплетения, с блестящими полосками саржи по полотну из нитей капрона линейной плотности 6,6 текс в основе и 10 текс в утке, поверхностная плотность 112 г/м². – Мигле – тончайшая прозрачная ткань с мерцающим блеском полотняного переплетения из монокапрона линейной плотности 1,67 текс в основе и нитей профилированного капрона линейной плотности 2,2 текс в утке, поверхностная плотность 16 г/м². – «Иртыш» арт. 22.000333. Назначение: изготовление спальных мешков.
Трикотажное полотно из полиэфирных волокон	– «Нева» арт. 27.000045. Назначение: изготовление нижней одежды.
Пленка целлофановая	– Плотность 1,51 г/см ³ , устойчива к действию органических растворителей и жиров. Используется как упаковочный материал в виде внешней прозрачной пленки.
Пленка полиамидная	– Плотность 1,13 г/см ³ . Применяют для упаковки и хранения масел и жиров, упаковок замороженных продуктов и др.

2.1.2 Химические материалы и реактивы

Серебро азотнокислое AgNO ₃	ГОСТ 1277-75
Медь II сернокислая пентагидрат CuSO ₄ ·5H ₂ O	ГОСТ 19347-2014
Железо II сернокислое гептагидрат FeSO ₄ ·7H ₂ O	ГОСТ 4148-78
L-аскорбиновая кислота	ГОСТ 4815-76
Натрий лимоннокислый Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·5,5H ₂ O	ГОСТ 31227-2004
Поливиниловый спирт (ПВС)	ГОСТ 10779-78
Манутекс RS (альгинат натрия)	ГОСТ 4006-97
Желатин	ГОСТ 11293-89
Агар	ГОСТ 16280-2002
Натр едкий технический NaOH	ГОСТ 2263-79
Аммиак водный технический NH ₄ OH	ГОСТ 9-92
Глюкоза C ₆ H ₁₂ O ₆	ГОСТ 975-88
Соляная кислота HCl	ГОСТ 3118-77
Сода кальцинированная Na ₂ CO ₃	ГОСТ 5100-85

Метиленовый красный	ГОСТ 4919.1-2016
Уксуснокислый кальций $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 3159-76
Крезоловый красный	ГОСТ 4919.1-2016
Тимоловый синий	ГОСТ 4919.1-2016
Диазоль алый К	ГОСТ 11827-77
Метиленовый голубой	ГОСТ 4919.1-2016
Железоаммонийные квасцы 12-водные (сульфат железа(III)-аммония) $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	ТУ 6-09-5359-88
Тиоцианат калия (калий роданистый) KSCN	ГОСТ 4139-75
Йод I_2	ГОСТ 4159-79
Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	ГОСТ 244-76

2.2 Методы исследований и испытаний

2.2.1 Определение оптической плотности и поглощения коллоидных растворов спектрофотометрическим методом

Замеры оптической плотности (D) коллоидных растворов проводились с использованием фотометра КФК-3 ЗОМЗ с диапазоном длин волн 315–990 нм. Источник излучения: галогеновая лампа КГМ12-10-2. Погрешность измерений установки длины волны: $\pm 3,0$ нм. Использовалась кювета для растворов 20,055 мм.

Замеры поглощения (A) коллоидных растворов проводились с использованием спектрофотометра УФ-6700 с двухлучевой оптической схемой и диапазоном длин волн 190–1100 нм. Пределы допускаемой абсолютной погрешности установки длин волн $\pm 1,0$ нм.

2.2.2 Оценка колористических характеристик полимерных материалов спектрофотометрическим методом

Определение спектральных и колористических характеристик модифицированных полимерных материалов производилось на спектрофотометрах *Gretag Macbeth* (Швейцария) и *Shimadzu UV-2401PC* (Япония).

2.2.3 Микроскопические исследования

Качественную оценку поверхности обработанных полимерных материалов, а также размер синтезированных наночастиц определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа *JEOL JSM-6390 LA* (Япония) с максимальным разрешением в режиме высокого вакуума 3 нм и *Tescan MIRA-3* (Чехия) с катодом Шоттки высокой яркости, позволяющий получать изображения с высокой контрастностью, разрешением (до 1,2 нм) и низким уровнем шума.

Для определения размеров наночастиц, синтезированных в растворе, использовали просвечивающий электронный микроскоп *JEOL 2000* с ускоряющим напряжением 200 кВ.

2.2.4 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию и рентгеновское картирование элементного состава модифицированных субстратов проводили с помощью полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа фирмы *Hitachi S-4700* (Япония) с ускоряющим напряжением 25,0 кВ. Исследования позволяют изучить топографию объектов. Источник полевой эмиссии генерирует электроны, которые ускоряются в направлении высокого градиента электрического поля. Первичные электроны фокусируются в колонне высокого вакуума, где электронная линза вызывает отклонение электронов, которые бомбардируются в объект. Особенности поверхности объекта оказывают влияние на скорость и угол вторичных электронов, излучаемых объектом. Эти электроны улавливаются детектором, генерирующим электронный сигнал, который затем преобразуется в

видеоизображение на мониторе. Глубина проникновения излучения в толщу образца зависит от его материала. Чем больше средний атомный номер материала, тем на меньшую глубину проникает возбуждающее излучение.

С помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра *EDAX Orbis Micro-XRF* (США) также выполняли энерго-дисперсионную спектроскопию модифицированных образцов. Большая вакуумная камера для образцов и большая рабочая дистанция позволяют исследовать широкий спектр образцов со сложной топографией без каких-либо потерь интенсивности сигнала.

2.2.5 Определение структурных изменений в полимерных материалах методом ИК-Фурье спектроскопии

Качественный анализ полученных образцов полимерных материалов выполняли на инфракрасном Фурье спектрометре *Shimadzu FTIR-8400S* (Япония). Источник излучения – высокотемпературный керамический. Светоделитель – пластинки KBr с германиевым покрытием. Оптическая система – однолучевая. Спектральный диапазон – 7800–350 см⁻¹.

2.2.6 Исследование характера взаимодействия полимерного материала с наночастицами методом комбинационного рассеяния

Технология комбинационного (Рамановского) рассеяния относится к колебательной молекулярной спектроскопии. Колебания возникают в молекулах за счет смещения ядер от положения равновесия [130]. Рамановский спектр возникает при облучении вещества монохроматическим светом ультрафиолетового или видимого диапазона, в результате чего молекулы вещества поляризуются и рассеивают свет. При этом рассеянный свет отличается от частоты исходного излучения на величину, соответствующую частоте нормальных колебаний молекулы.

Регистрация спектров осуществлялась на спектрометре комбинационного рассеяния с конфокальным микроскопом «*DXR Raman Microscope*» фирмы

«*Thermo Fisher Scientific*» (США), позволяющем сканировать пробу по глубине до 100 мкм с шагом 1 мкм. Спектральный диапазон 3500–200 см⁻¹.

2.2.7 Рентгенодифракционный анализ модифицированных полимерных материалов

Рентгенодифракционный анализ (РДА) основан на получении и анализе дифракционной картины, возникающей в результате интерференции рентгеновских лучей, рассеянных электронами атомов облучаемого объекта.

РДА выполнялся на рентгеновском дифрактометре *PANalitical X'Pert PRO Extended* (Нидерланды), предназначенном для исследования тонких структурных особенностей монокристаллов размерами от нескольких нанометров до нескольких микрон.

2.2.8 Определение ионов серебра методом Фольгарда

Индикатором в методе Фольгарда является растворимая соль железа (III) Fe³⁺, а именно: насыщенный раствор железоаммонийных квасцов NH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O, приготовленный с добавлением 6 нормальной азотной кислоты HNO₃ до полного обесцвечивания. Применение соли Fe³⁺ в качестве индикатора основано на способности иона Fe³⁺ образовывать с SCN⁻-анионами растворимые в воде комплексные ионы [Fe(SCN)]²⁺, [Fe(SCN)₂]⁺ и т.д. до [Fe(SCN)₆]³⁻, окрашенные в интенсивно-красный цвет. При прямом титровании раствора AgNO₃ раствором KSCN (0,005 моль-экв/) протекает следующая реакция:



До точки эквивалентности образование окрашенных комплексов иона Fe³⁺ с SCN⁻ невозможно, т.к. концентрация последних очень мала.

Первая избыточная капля раствора KSCN повысит концентрацию SCN⁻ и станет возможным образование тиоцианатных комплексов Fe³⁺. Раствор приобретает оранжево-красную окраску [131].

Для расчета массы компонента $m(\text{AgNO}_3)$ используют формулу, полученную из закона эквивалентов:

$$m(\text{AgNO}_3) = \frac{C_3(\text{KSCN})V_3(\text{KSCN})M_3(\text{AgNO}_3)}{1000} (z), \quad (2.2)$$

где $V_3(\text{KSCN})$ – эквивалентный, измеренный бюреткой, объем титранта, израсходованный на титрование растворенной навески вещества, содержащего компонент AgNO_3 , см^3 ;

$C_3(\text{KSCN})$ – молярная концентрация эквивалентов титранта, моль/ дм^3 ;

$M_3(\text{AgNO}_3)$ – молярная масса эквивалентов компонента AgNO_3 , г/моль.

2.2.9 Определение ионов меди (II) методом йодометрии

Йодометрический метод определения Cu(II) основан на реакции восстановления йодидом калия двухвалентной меди до одновалентной формы; при этом выделяются мало растворимый в разбавленных кислотах йодид одновалентной меди и элементарный йод:



Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия. Реакция протекает по уравнению



По окислительным потенциалам систем $\text{J}_2/2\text{J}^-$ (0,62 В) и $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ (0,17 В) реакция (2.3) должна протекать справа налево (т.е. йод должен окислять одновалентную медь). Но йодид меди (I) – малорастворимая соль, поэтому потенциал системы $\text{Cu}^{2+}, \text{J}^-/\text{CuJ} \downarrow$ возрастает до +0,86 В вследствие очень высокой концентрации ионов двухвалентной меди по сравнению с ионами одновалентной меди, и реакция количественно протекает слева направо [131].

Согласно закону эквивалентов в первой реакции

$$n_3(\text{CuSO}_4) = n_3(\text{J}_2) \quad (2.5)$$

$$n_3(\text{J}_2) = n_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \quad (2.6)$$

$$n_3(\text{CuSO}_4) = n_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \quad (2.7)$$

Для расчета массы компонента $m(\text{CuSO}_4)$ используют формулу, полученную из закона эквивалентов:

$$m(\text{CuSO}_4) = \frac{C_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)M_3(\text{CuSO}_4)}{1000} (z), \quad (2.8)$$

где $V_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – эквивалентный, измеренный бюреткой, объем титранта, израсходованный на титрование растворенной навески вещества, содержащего компонент CuSO_4 , см³;

$C_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – молярная концентрация эквивалентов титранта, моль/дм³;

$M_3(\text{CuSO}_4)$ – молярная масса эквивалентов компонента CuSO_4 , г/моль.

2.2.10 Определение устойчивости модифицированных волокнистых материалов к мокрым обработкам

Определение устойчивости модифицированных волокнистых материалов к многократным стиркам проводилось в соответствии с ГОСТ Р ИСО 6330-99 «Материалы текстильные. Методы бытовой стирки и сушки, применяемые для испытания тканей, трикотажных полотен и готовых изделий» и ГОСТ Р ИСО 105-S06-2011 «Материалы текстильные. Определение устойчивости окраски. Часть С06. Метод определения устойчивости окраски к домашней и промышленной стирке» [132].

2.2.11 Определение степени повреждения целлюлозы

Окрашивание метиленовым голубым. «Образец помещали на 20 мин без нагревания в раствор метиленового голубого концентрации 1 г/л, отжимали и прополаскивали в кипящей воде до тех пор, пока краситель не перестанет переходить с волокна в воду. Химически поврежденная целлюлоза закрашивается

метиленовым голубым очень интенсивно, а неповрежденная – весьма незначительно» [133, с. 221].

Определение карбоксильных групп в целлюлозном волокне по методу Флери и Шнейдера. В основе метода лежит ионообменная реакция между карбоксилатами целлюлозы и бикарбонатом натрия. Для анализа используется стеклянная трубка диаметром 10 мм, капельная воронка объемом 100 мл, соединенные с помощью шлифов и имеющие краны.

Навеску анализируемого образца массой 0,2–1,0 г помещают в стеклянную трубку, предварительно заполненную дистиллированной водой. Затем в капельную воронку наливают 50 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты и пропускают через волокнистый материал со скоростью фильтрации 50 мл/мин, регулируя скорость кранами, при этом осуществляется «деминерализация». Затем следует тщательная промывка дистиллированной водой до полного отсутствия кислой реакции. Затем через волокно пропускают раствор соли, вступающей с ним в ионообменную реакцию. В качестве такого раствора используется буферная смесь следующего состава: NaCl 0,1 н. + NaHCO₃ 0,005 н. Бикарбонатный буфер имеет рН = 8,4; при таком значении рН происходит наиболее полное замещение карбоксилатов:



Скорость фильтрации должна быть 50 мл/мин. Фильтрат собирается в мерную колбу на 100 мл. Затем через волокнистый материал пропускается дистиллированная вода, доводя объем до метки. Из колбы отбирается 50 мл фильтрата и титруется 0,01 н. соляной кислотой в присутствии индикатора метиленового красного. Для повышения точности проводят потенциметрическое титрование с использованием рН-метра. Параллельно проводится контрольный опыт по титрованию 25 мл рабочего раствора. Количество карбоксильных групп определяют по формуле:

$$X = \frac{2(a-b) \cdot k}{p-w}, \text{ мг-экв. карбоксильных гр./100 г. абс. сух. вол.} \quad (2.10)$$

где a – количество мл 0,01 н. HCl, пошедшее на титрование 25 мл исходного рабочего раствора в контрольном опыте;

b – количество мл 0,01 н. раствора HCl, пошедшее на титрование 50 мл фильтрата;

p – навеска волокна, г;

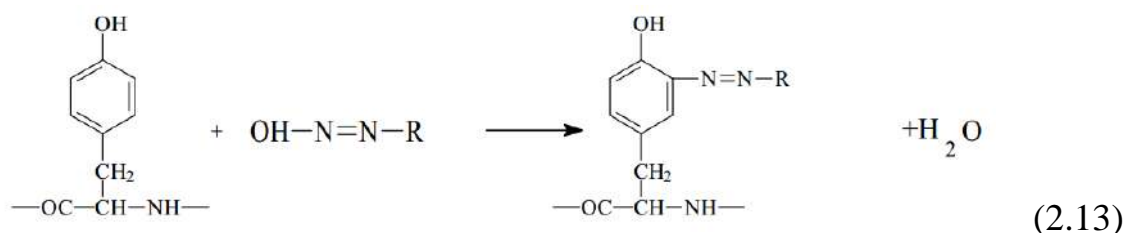
w – влагосодержание волокнистого материала;

k – поправка к титру 0,01 н. HCl.

Определение содержания карбоксильных групп титрованием раствором NaOH. «В колбу вносили 0,1–0,5 г обессоленной целлюлозы, 50 мл дистиллированной воды и 30 мл свежеприготовленного 0,5 н. раствора уксуснокислого кальция. После 2 ч реакции целлюлозу отфильтровывали. 70 мл фильтрата титровали 0,01 н. раствором едкого натра в присутствии индикатора – смесь 1:20 0,02 % растворов крезолового красного и тимолового синего. 1 мл 0,01 н. раствора едкого натра, пошедшего на титрование выделившийся уксусной кислоты, соответствует 0,00045 г групп COOH» [133, с. 222].

2.2.12 Определение степени повреждения шерстяного волокна

Определение степени повреждения поверхности шерстяного волокна при помощи диазореакции Паули. Метод основан на образовании азокрасителя при взаимодействии тирозина коркового слоя с диазосоединением по схеме:



«1 г волокнистого материала обрабатывали при температуре 20 °С в течение 2 мин в растворе, содержащем: 0,1 г диазоля алого К, растворенного в 25 мл

дистиллированной воды, 5 мл 1 % раствора кальцинированной соды. Интенсивность окраски увеличивается пропорционально степени повреждения волокна» [133, с. 223].

Определение степени растворимости шерстяного волокна в растворе гидроксида натрия. «Метод основан на установлении потери массы испытуемым образцом за счет растворения образовавшихся при повреждении шерсти продуктов гидролиза кератина. Навеску волокна массой 1 г, взвешенную на аналитических весах с точностью до четвертого знака, обрабатывали 0,1 н. раствором гидроксида натрия при модуле ванны 50, выдерживали в термостате в течение 1 ч при температуре 65 °С, отфильтровывали на стеклянной воронке и тщательно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывной жидкости. Навеску переносили в бюкс и высушивали до постоянной массы при температуре 105 °С. Параллельно с испытуемым образцом анализировали образец неповрежденной шерсти. Разность в массе образца до и после технологической обработки, выраженная в процентах к весу абсолютно сухого образца неповрежденной шерсти, является мерой повреждения шерсти при технологической обработке» [133, с. 224].

2.2.13 Определение устойчивости материалов к микробиологическому разрушению

Испытания на устойчивость к микробиологическому разрушению проводились согласно ГОСТ 9.060-75 [134]. 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 и 30 суток.

Разрывную нагрузку определяли по ГОСТ на разрывной машине РТ-250М. Максимальная нагрузка 2,5 кН. Допустимая погрешность показаний при прямом

ходе $\pm 1\%$ от измеряемой нагрузки. Предельное значение шкалы деформации 200 мм. Погрешность измерения деформации ± 1 мм.

2.2.14 Определение стойкости модифицированных полимерных материалов к воздействию плесневых грибов

Лабораторные испытания полимерных материалов на стойкость к воздействию плесневых грибов проводились в соответствии с ГОСТ 9.048-89 [135].

Кусок исследуемого полимерного 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 \pm 2) °С и относительной влажности более 90% в течение 28 суток.

2.2.15 Определение бактерицидной активности модифицированных образцов *in vitro*

Исследования проводили в Санкт-Петербургском НИИ Эпидемиологии и микробиологии им. Пастера согласно Руководства 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. Определяли бактерицидность против стандартных грамположительных и грамотрицательных штаммов (*S. Aureus* и *E. coli*), а также в отношении штаммов, вызывающих нозокомиальные инфекции: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *Enterococcus faecalis*, *Enterobacter aerogenes*.

В бульонную культуру, содержащую бактерии *S. aureus* и *E. coli* в количестве 1·10⁸ КОЕ/мл (КОЕ – колониеобразующая единица) вносили образцы площадью поверхности 2 см². Затем после высева равных объемов инокулюма из всех пробирок и подращивания их в термостате 24 ч при 37° С проводили подсчет

выросших колоний микроорганизмов, данные заносили в табл. в виде КОЕ/мл. Штаммы, вызывающие внутрибольничные инфекции готовили в разведении $1 \cdot 10^5$ и $1 \cdot 10^2$ КОЕ/мл.

2.2.16 Определение вирулицидной активности модифицированных полимерных материалов

Исследования проводили в Санкт-Петербургском НИИ Эпидемиологии и микробиологии им. Пастера. *Материалы:* Вирус гриппа культивировали в клетках *MDCK*, вирус Коксаки *B3* – в клетках *Vero*. Клетки рассевали 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 ч. По окончании срока инкубации визуально оценивали проявление вирусспецифического цитопатогенного действия (ЦПД) в клетках. За титр вируса принимали величину наибольшего разведения вируса, способного вызвать ЦПД. Титр выражали в логарифмах 50% инфекционной дозы вируса ($\lg \text{TCID}_{50}$).

Результаты измерения инфекционного титра вирусов представляли в виде $M \pm SE$, где M – среднее значение, SE – ошибка эксперимента. Полученные данные сравнивали между собой с помощью критерия Стьюдента. Различия считали значимыми при $p < 0,05$.

2.2.17 Анализ модифицированных полимерных материалов на токсичность по ингибированию роста *S. cerevisiae*

Согласно литературным источникам дрожжи *S. cerevisiae* являются удобным биологическим материалом для определения токсичности различных загрязнителей, в т.ч. тяжелых металлов [136].

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

Токсичность определяли оптическим методом – измеряли экстинкцию по фотоколориметру 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.

2.2.18 Определение цитотоксических свойств модифицированных полимерных материалов

Оценку цитотоксических свойств прототипов матриц производили в ООО «СайСторЛаб» на клетках перевиваемой клеточной линии эмбриональных фибробластов мыши *Valb/3T3 clone A31*. Данная линия клеток была выбрана для проведения анализа в соответствии с рекомендациями ГОСТ ISO 10993-5-2011 «Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 5. Исследования на цитотоксичность: методы in vitro».

Культивирование клеток производили в питательной среде DMEM с высоким содержанием глюкозы (4.5г/л D-глюкозы, 4 mM L-глутамина и 1 mM пирувата натрия, *Gibco®*, *Thermo Fisher Scientific*, США) дополненной 10% (o/o) телячьей эмбриональной сыворотки FBS (*Gibco®*, *Thermo Fisher Scientific*, США).

Клеточную линию культивировали в стерильных пластиковых чашках Петри со специализированным покрытием для адгезионных культур (*Corning Inc.*, США) при +37 °С в атмосфере 5% CO₂.

Анализ цитотоксичности на культуре клеток фибробластов человека

В соответствии с требованиями ГОСТ 10993-5-2011 при исследовании цитотоксичности материалов методом прямого контакта площадь исследуемого образца должна составлять около 1/10 от площади поверхности, на которой производится культивирование клеток фибробластов. Анализ цитотоксичности производили в 24-луночных культуральных платах «*Corning Inc.*» (США), площадь поверхности каждой лунки составляет 1,9 см². Для проведения анализа образцы модифицированных полимерных материалов помещали в лунки платы.

Кроме того, дополнительно, производили оценку цитотоксичности образцов с пятикратным превышением рекомендованных ГОСТ размеров, т.е. 1/2 площади поверхности лунки платы. Для этого полученные образцы тканей разрезали на две приблизительно равные части и полученные куски также помещали в лунки платы для анализа.

Количество живых клеток в лунках платы определяли по их функциональной активности в пролиферативном тесте с использованием реагента *CellTiter 96[®] AQueous One Solution Cell Proliferation Assay* (*Promega*, США). Известно, что живые клетки восстанавливают входящее в состав реагента химическое соединение *MTS* [3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-5-(3-карбоксиметоксифенил)-2-(4-сульфофенил)-2Н-тетразолий, внутренняя соль] с образованием окрашенного продукта восстановления – формазана, который растворяется в среде для культивирования клеток и окрашивает её. Оптическую плотность раствора, содержащего растворенный формазан, измеряют при основной длине волны 490 нм и корректирующей длине волны 650 нм. Количество восстановленного формазана прямо пропорционально количеству живых клеток в среде.

Оценку пролиферации клеток производили через 48 ч инкубации контрольных и аналитических проб, для чего за два ч до окончания времени инкубации в раствор вносили необходимое количество реагента *MTS* и продолжали культивирование в исходных условиях (+37°C, 5% CO₂).

После окончания инкубации содержимое каждой лунки платы аккуратно ресуспендировали и 100 мкл суспензии переносили в отдельную лунку 96-луночной плоскодонной платы (*Corning Inc.*, США). Оптическую плотность раствора измеряли сразу же при длине волны 490 нм с коррекцией при 650 нм с помощью спектрофотометра «*Multiscan*» (*Thermo Fisher Scientific*, США).

Результаты представлены в приложении Г.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ

3.1 Получение коллоидных растворов моно- и бикомпонентных наночастиц металлов для модификации полимерных материалов и исследование условий синтеза

Для разработки способа модификации природных и синтетических волоконно- и пленкообразующих полимерных материалов наночастицами путем восстановления из ионов металлов необходимо изучить процессы синтеза наночастиц из растворов солей и подобрать оптимальные восстановители, обеспечивающие достижение прочной фиксации наночастиц в структуре материала.

Получение коллоидных растворов, содержащих наночастицы меди

Получение стабильных наночастиц меди проводилось с использованием нетоксичных восстановителей: аскорбиновая, глутаминовая, щавелевая кислоты и глюкоза в водных растворах желатина и манутекса *RS* при pH 10–11. Предварительные исследования показали наилучшие результаты с применением аскорбиновой кислоты.

В качестве прекурсора был использован раствор сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 0,05–0,3 мМ. Восстановление проводили при повышенной температуре (95 ± 5 °С) на водяной бане при постоянном перемешивании до изменения цвета раствора: от бесцветного до красно-коричневого с медным блеском (рис. 15).



Рисунок 15 – Фотография коллоидного раствора с наночастицами меди
(концентрация прекурсора 0,0002 М)

«Кристаллическая решетка металлов устроена таким образом, что валентные электроны способны перемещаться по всему объему вещества, что обуславливает высокую электропроводность материалов. Переменное электрическое поле светового луча смещает электроны проводимости и на поверхности наночастиц образуются диполи, колеблющиеся с частотой поля падающего света. Такие диполи называются поверхностными плазмонами. Такой эффект возникает, если величина наночастицы много меньше длины падающего света. Совпадение частоты колебаний поверхностных плазмонов и частоты колебаний падающего света вызывает резонансное поглощение и рассеяние света – поверхностный плазмонный резонанс (ППР)» [137, с. 14]. Наночастицы меди обладают наибольшей интенсивностью ППР в диапазоне длин волн 570–595 нм.

Были получены зависимости оптической плотности коллоидных растворов от длины волны с использованием фотометра КФК-3 ЗОМЗ. Наибольшая экстинкция наблюдалась в диапазоне длин волн 570–580 нм, что свидетельствует о наличии в растворе наночастиц меди сферической формы.

На рис. 16 представлены электронные спектры растворов наночастиц меди, полученных восстановлением $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 0,3 мМ аскорбиновой кислотой при соотношениях прекурсор: восстановитель 1:50, 1:75, 1:100, 1:150.

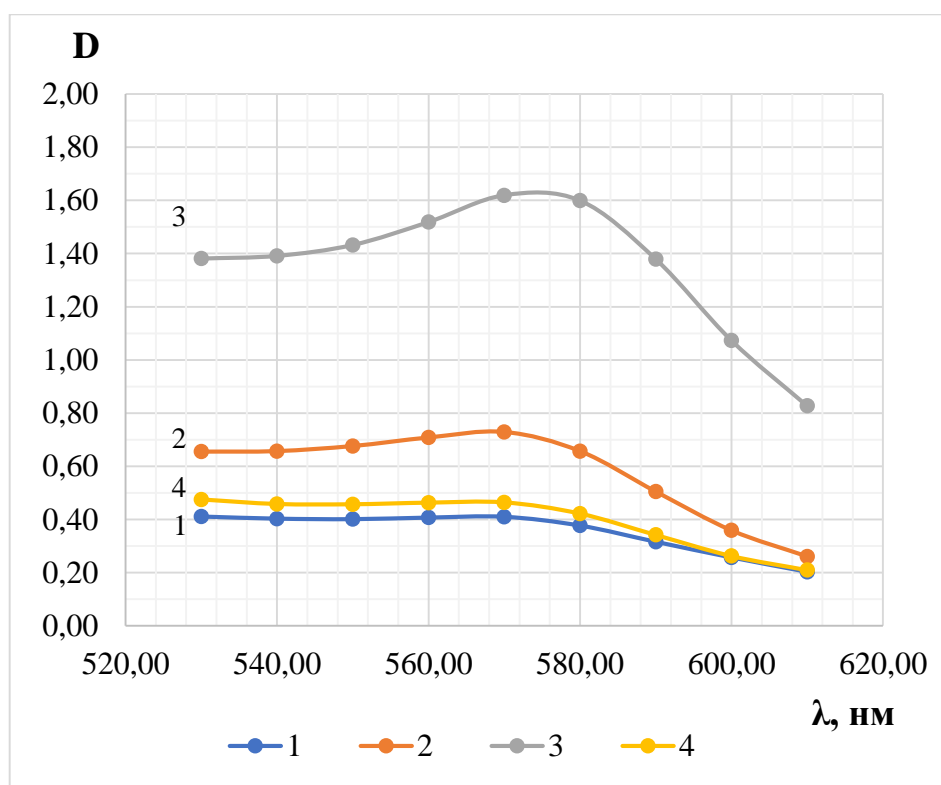


Рисунок 16 – Электронные спектры коллоидных растворов наночастиц меди при соотношениях прекурсор: восстановитель 1:50 (1), 1:75 (2), 1:100 (3), 1:150 (4)

Наибольшее количество восстановленных наночастиц меди наблюдается при соотношении прекурсор: восстановитель 1:100. Избыток аскорбиновой кислоты выступает в качестве антиоксиданта и позволяет предотвратить окисление образовавшихся наночастиц меди. Дальнейшие эксперименты проводились при указанном соотношении прекурсор: восстановитель.

При исследовании стабилизаторов манутекса *RS* и желатина с концентрацией 0,1 % исходная концентрация прекурсора составила 0,3 мМ.

Проведены замеры оптической плотности в диапазоне 530–620 нм в первые, пятые и десятые сутки (табл. 2, рис. 17, 18). Растворы на основе желатина и альгината натрия (манутекса *RS*) сохранили стабильность 10 и более суток.

Таблица 2 – Оптическая плотность коллоидных растворов с наночастицами меди

Сутки	Длина волны, нм								
	530	540	550	560	570	580	590	600	610
альгинат натрия									
1	1,918	1,922	1,959	2,038	2,16	2,242	2,208	2,078	1,916
5	1,41	1,41	1,432	1,493	1,602	1,703	1,713	1,64	1,526
10	1,345	1,319	1,32	1,359	1,438	1,513	1,515	1,455	1,361
желатин									
1	1,671	1,67	1,697	1,786	1,88	1,98	1,985	1,905	1,775
5	1,096	1,091	1,106	1,152	1,225	1,284	1,281	1,223	1,146
10	0,696	0,666	0,652	0,654	0,678	0,709	0,726	0,711	0,686

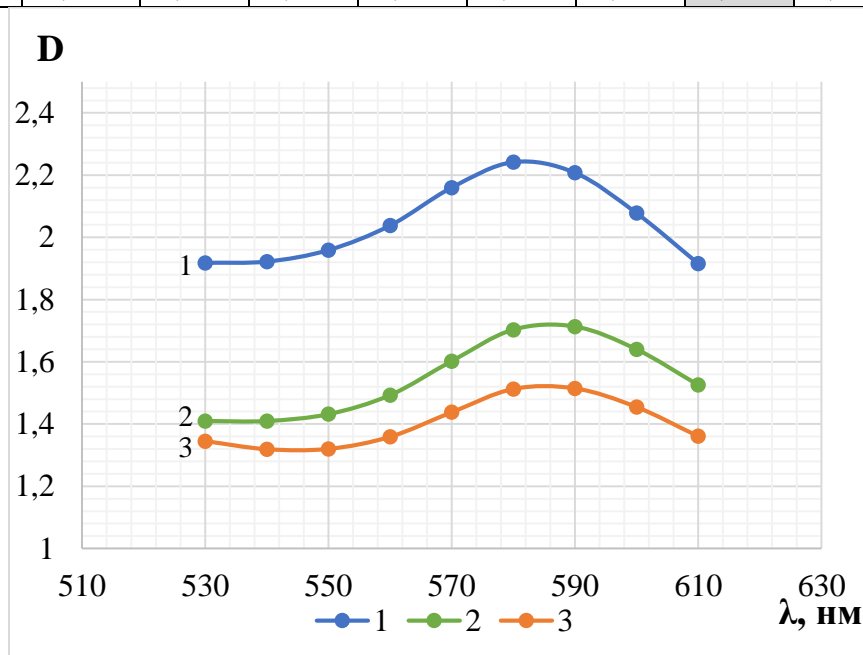


Рисунок 17 – Электронные спектры коллоидных растворов наночастиц меди на первые (1), пятые (2) и десятые (3) сутки, стабилизатор – альгинат натрия

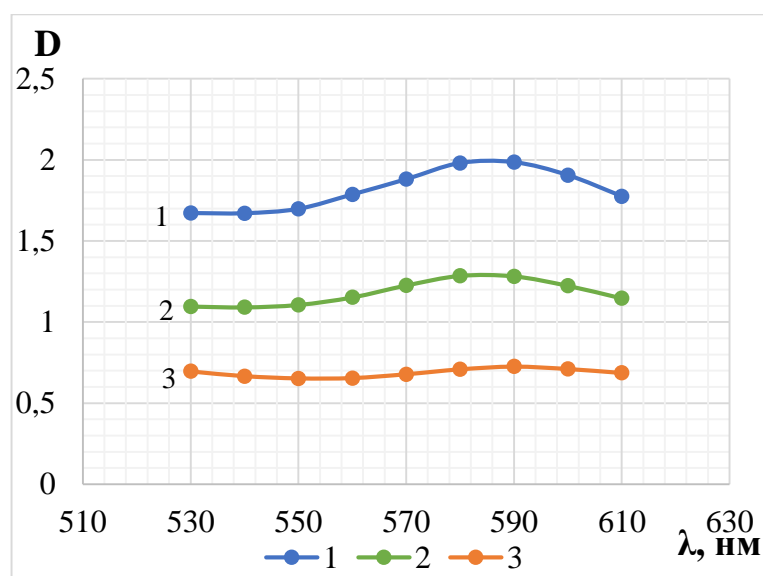


Рисунок 18 – Электронные спектры коллоидных растворов наночастиц меди на первые (1), пятые (2) и десятые (3) сутки, стабилизатор – желатин

Коллоидный раствор на основе альгината натрия имеет более выраженную экстинкцию на десятые сутки, чем раствор на основе желатина при той же концентрации. Спустя месяц максимумы оптической плотности составили 1,423 и 0,712 для коллоидных растворов НЧ Cu на основе альгината натрия и желатина, соответственно. Полимерный слой служит диффузионным барьером, который обеспечивает диффузионно-ограниченный рост и предотвращает агрегацию. Наибольшее стабилизирующее действие оказывает альгинат натрия (манутекс RS).

При изучении *кинетики реакции синтеза наночастиц меди* концентрация прекурсора составляла 0,3 мМ. Каждые 10 минут отбирались алиquotы и проводились замеры оптической плотности.

В процессе протекания реакции наблюдалось изменение цвета окраски от светло-желтого до бордово-красного, что свидетельствует об образовании наночастиц меди (рис. 19). Кинетическая кривая образования наночастиц представлена на рис. 20.

В течение первых 10 минут происходит зародышеобразование, затем начинается рост наночастиц меди, синтез завершается в течение 70 минут и далее роста не наблюдается.

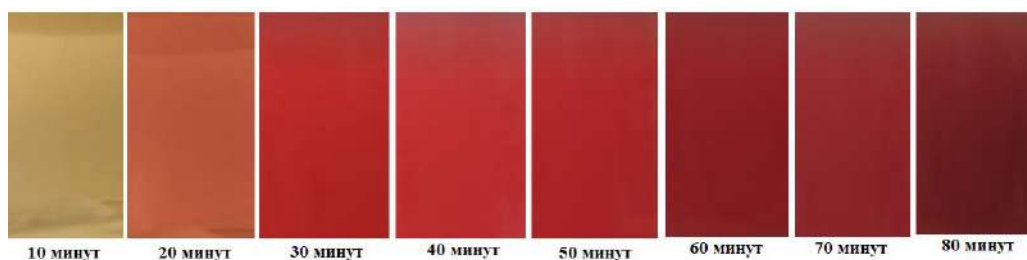


Рисунок 19 – Изменение цвета раствора во время синтеза наночастиц меди

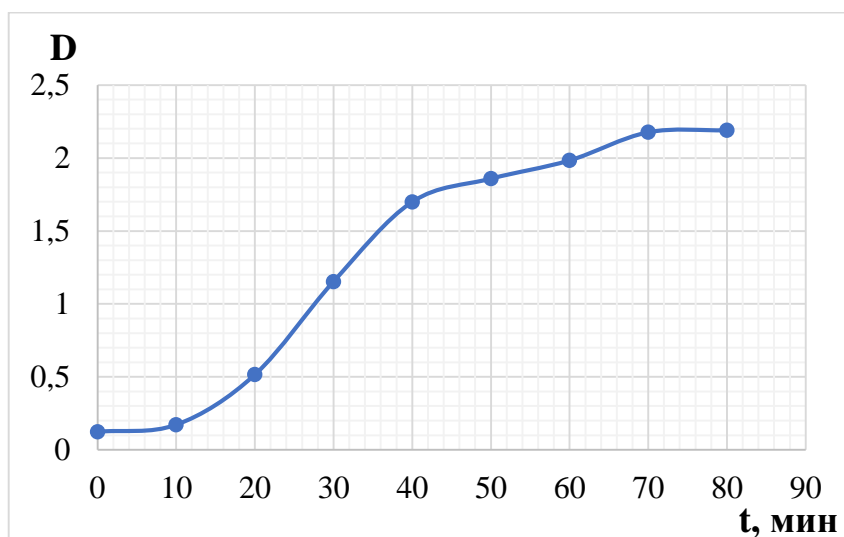


Рисунок 20 – Графическая зависимость оптической плотности от времени реакции при длине волны $\lambda_{\max} = 580$ нм

В ходе исследований установлено, что реакция восстановления катионов меди до нульвалентной формы проходит быстрее в щелочной среде при pH = 10–11, что согласуется с литературными данными.

Аскорбиновая кислота как восстановитель показала наилучшие результаты, оптимальное соотношение прекурсор: восстановитель равно 1:100. Избыток аскорбиновой кислоты выступает в качестве антиоксиданта и позволяет предотвратить окисление образовавшихся наночастиц меди.

Наилучшее стабилизирующее действие показал альгинат натрия (манутекс RS) при концентрации 0,1 %. Коллоидные растворы НЧ Cu сохраняли стабильность более месяца. Полимерный слой служит диффузионным барьером, который обеспечивает диффузионно-ограниченный рост и предотвращает агрегацию.

Из литературных источников известно, что для обеспечения высокого антимикробного эффекта необходима концентрация прекурсора более 0,003 М, что

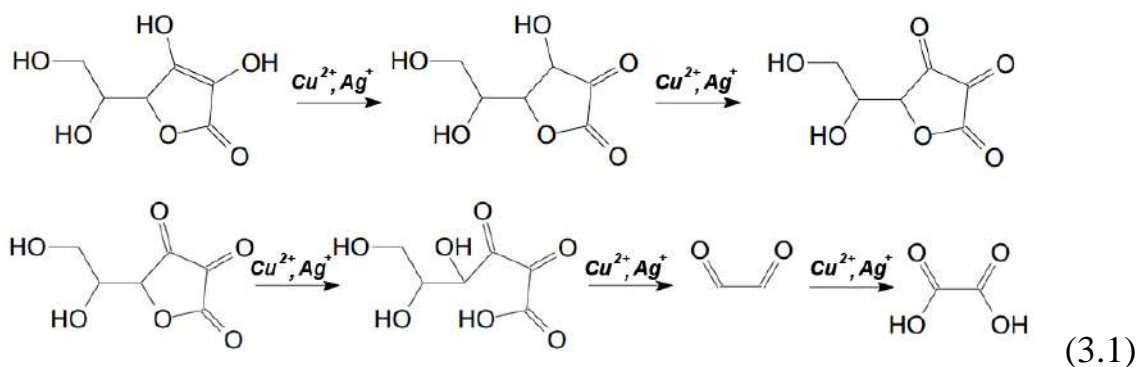
затруднительно для обеспечения высокой стабильности. Поэтому представлялось целесообразным провести исследования по получению биметаллических наночастиц, включающих серебро.

Получение коллоидных растворов, содержащих биметаллические наночастицы медь-серебро

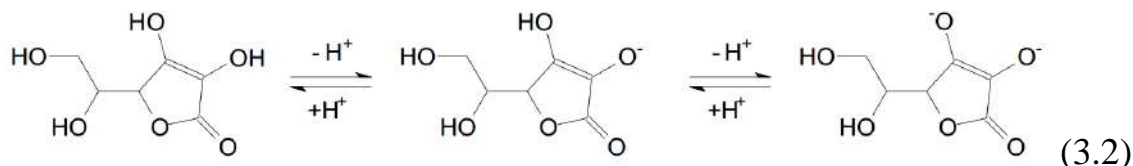
Получение биметаллических наночастиц медь–серебро Cu–Ag проводили в 0,1% водном растворе стабилизатора путем химического восстановления аскорбиновой кислотой, а также за счет разницы окислительных потенциалов (E_0) пар Ag^+/Ag^0 (+0,7994 В) и Cu^{2+}/Cu^0 (+0,3450 В) [138].

В качестве прекурсоров использовали растворы сульфата меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0,03–0,03 мМ) и нитрата серебра $AgNO_3$ (0,1–0,3 мМ). В качестве щелочного агента использовали NaOH. Температура реакции составляла 95 ± 5 °С.

Наиболее вероятная цепочка превращений аскорбиновой кислоты представлена ниже [105]:



Аскорбиновая кислота способна к двухступенчатой диссоциации:

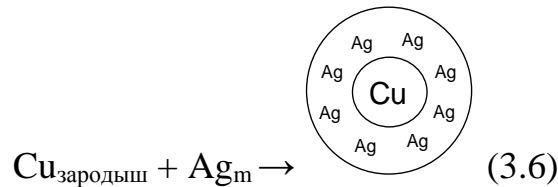


Восстановление аскорбиновой кислотой проходит гораздо эффективнее в щелочной среде [128; 139].

Процесс восстановления и роста биметаллических наночастиц в растворе можно представить следующим образом:



Сначала происходит зародышеобразование – восстановление ионов меди до нульвалентной формы (формула 3.3), затем восстановление ионов серебра и рост наночастиц (формула 3.4, 3.5). Учитывая разницу окислительных потенциалов пар $\text{Ag}^{+}/\text{Ag}^0$ (+0,7994 В) и $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ (+0,3450 В), можно предположить, что, на поверхности медного ядра происходит окисление меди серебром и наслаивание нульвалентного серебра на ядро:



Следует отметить, что наночастицы серебра обладают наибольшей интенсивностью ППР в диапазоне длин волн 390–430 нм.

В ходе реакции цвет растворов менялся от бесцветного до золотисто-желтого или коричневого (рис. 21) с максимумом оптической плотности в диапазоне длин волн 400–430 нм, что может свидетельствовать о наличии в растворе наночастиц, где медь является ядром, а серебро – оболочкой.



Рисунок 21 – Фотографии коллоидных растворов бicomпонентных наночастиц Cu-Ag: а – концентрации прекурсоров Cu 0,5 мМ, Ag 0,5 мМ; б – концентрации прекурсоров Cu 0,3 мМ, Ag 0,1 мМ; в – концентрации прекурсоров Cu 0,3 мМ, Ag 0,2 мМ

Чем интенсивнее окраска раствора, тем выше оптическая плотность раствора, а, следовательно, и количество образующихся наночастиц металлов.

На рис. 22 представлены электронные спектры коллоидных растворов наночастиц медь-серебро, восстановленных аскорбиновой кислотой при соотношениях прекурсор: восстановитель равных 1:30, 1:50, 1:100, 1:150. В качестве стабилизатора использовался ПВС 0,1%. Концентрации прекурсоров: соль меди 0,3 мМ, соль серебра 0,1 мМ.

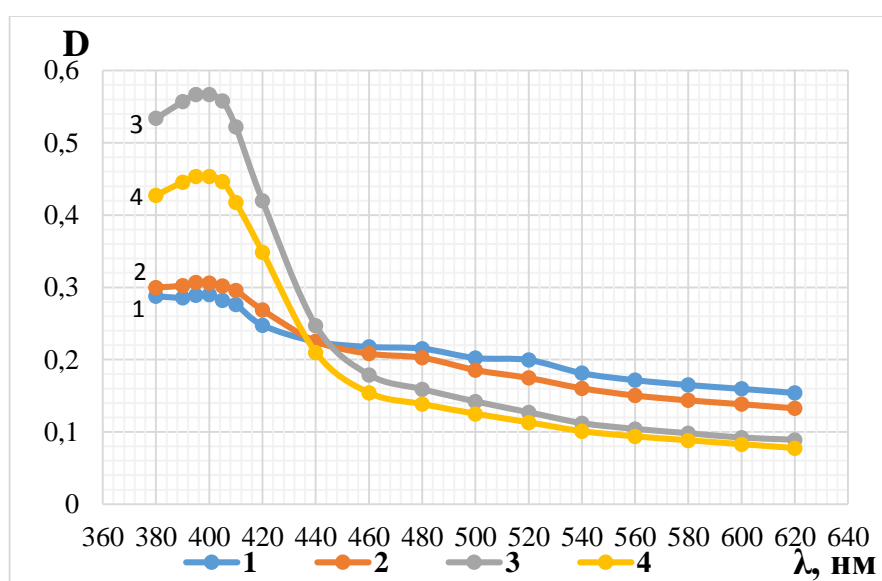


Рисунок 22 – Электронные спектры коллоидных растворов медь-серебро, восстановленных аскорбиновой кислотой при соотношениях прекурсор: восстановитель равных 1:30 (1), 1:50 (2), 1:100 (3), 1:150 (4)

Как и в случае наночастиц меди, наилучшие результаты были получены при соотношении прекурсор: восстановитель 1:100. Поэтому дальнейшие эксперименты проводились при данном соотношении.

Изучение влияния концентрации сульфата меди на формирование и рост биметаллических наночастиц Cu–Ag

Исследовано влияние концентрации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на образование биметаллических наночастиц: 0,03 мМ, 0,05 мМ, 0,1 мМ и 0,15 мМ. Концентрация нитрата серебра 0,1 мМ.

На рис. 23 представлены электронные спектры полученных коллоидных растворов. Максимумы зафиксированы при длине волны 400 нм, что может свидетельствовать об образовании наночастиц Cu–Ag с поверхностной оболочкой серебра.

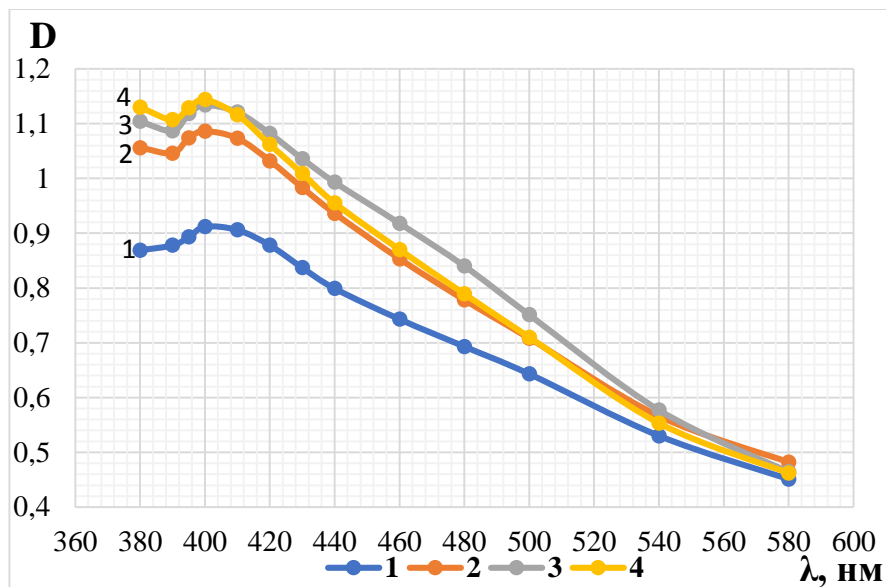


Рисунок 23 – Электронные спектры коллоидных растворов медь-серебро, восстановленных аскорбиновой кислотой, при соотношениях Cu:Ag в растворе ПВС 0,1 %: 1) 0,3:1; 2) 0,5:1; 3) 1:1; 4) 1,5:1

Наилучшие результаты получены при соотношениях концентраций $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{AgNO}_3$ равным 1:1 ($D = 1,134$ при $\lambda_{\text{max}} = 400$ нм) и 1,5:1 ($D = 1,144$ при $\lambda_{\text{max}} = 400$ нм). Существенное различие окислительных потенциалов (E_0) пар Ag^+/Ag^0 (+0,7994 В) и $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ (+0,3450 В) указывает на меньшую активность катионов меди в реакциях с восстановителями и способность нульвалентной меди и катионов Cu^+ восстанавливать катионы серебра.

Все полученные растворы показали высокую стабильность: спустя 2 месяца снижение максимума оптической плотности было незначительным.

На основании проведенных исследований установлено, что оптимальное соотношение прекурсор: восстановитель составляет 1:100, соотношения концентраций $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{AgNO}_3$ 1:1 и 1,5:1.

Синтез без применения аскорбиновой кислоты

Восстановительный характер функциональных групп полимерных стабилизаторов, используемых при синтезе наночастиц, позволяет предположить возможность проведения реакции восстановления в отсутствие аскорбиновой кислоты. При этом разность окислительных потенциалов (E_0) пар Ag^+/Ag^0 (+0,7994 В) и $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ (+0,3450 В) обеспечивает получение наночастиц с внешней оболочкой из серебра и ядром меди.

На рис. 24 приведены электронные спектры полученных коллоидных растворов с использованием ПВС в концентрации 0,1 %. Концентрации прекурсоров составили $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,05 мМ; 0,2 мМ; 0,3 мМ; 0,5 мМ, AgNO_3 0,1 мМ. В качестве щелочного агента использовали NaOH до pH 11.

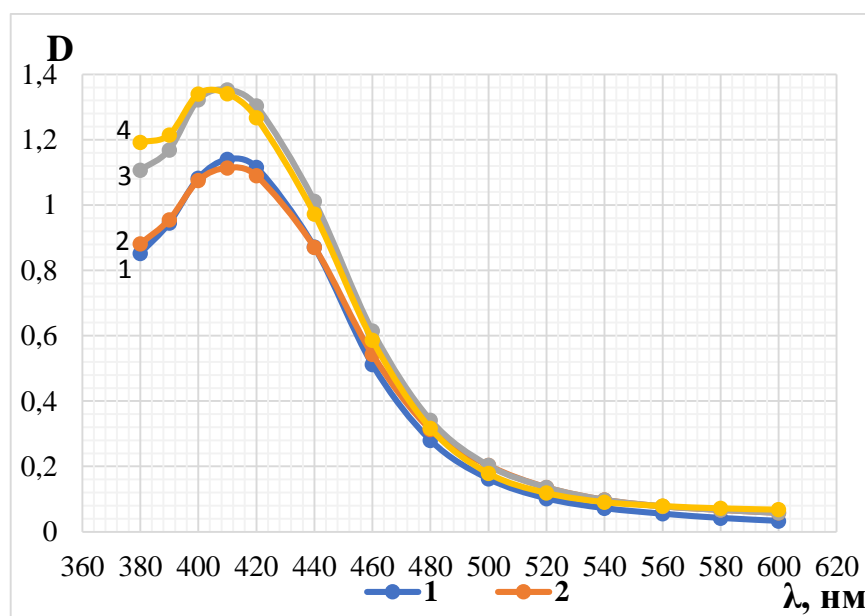


Рисунок 24 – Электронные спектры коллоидных растворов медь-серебро, восстановленных за счет разности окислительных потенциалов (E_0) пар Ag^+/Ag^0 и $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ при различных концентрациях $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 1) 0,05 мМ; 2) 0,2 мМ; 3) 0,3 мМ; 4) 0,5 мМ

Анализируя представленные графические зависимости, можно сделать вывод, что при концентрации AgNO_3 0,1 мМ оптимальная концентрация сульфата меди 0,3–0,5 мМ (кривые 3 и 4). Таким образом, при получении биметаллических наночастиц медь-серебро можно исключить дополнительное введение

восстановителя, что упрощает и удешевляет технологический процесс. Восстановление проходит за счет разности окислительных потенциалов (E_0) пар Ag^+/Ag^0 (+0,7994 В) и Cu^{2+}/Cu^0 (+0,3450 В) и электронодонорных гидроксильных групп в составе полимерного стабилизатора, тем самым обеспечивая прочную фиксацию наночастиц.

Для определения конверсии катионов металлов в нульвалентную форму проведено титрование коллоидных растворов. В табл. 3 представлены результаты титрования растворов по методу Фольгарда для определения восстановленных катионов серебра, а также результаты йодометрического титрования для определения восстановленных катионов меди.

Таблица 3 – Определение количества восстановленных катионов меди и серебра в коллоидных растворах

Определение количества Ag^+				
№	Конц. $AgNO_3$, ммоль/л	Количество Ag^+ , мг/мл		Кол-во восстановленных катионов Ag^+ , %
		до восстановления	после восстановления	
1	0,1	0,012	0,0024	80
2	0,1	0,012	0,0008	93
3	0,1	0,012	0,0008	93
Определение количества Cu^{2+}				
№	Конц. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, моль/л	Количество Cu^{2+} , мг/мл		Кол-во восстановленных катионов Cu^{2+} , %
		до восстановления	после восстановления	
1	0,05	0,003	0	100
2	0,15	0,011	0	100
3	0,20	0,013	0	100

Количество восстановленных катионов Cu^{2+} во всех случаях составляет 100 %, а катионов серебра Ag^+ – составляет от 80 до 93 %. В случае, когда концентрация $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ равна 0,05 мМ, катионы Ag^+ восстанавливаются на 13 % меньше, чем при концентрациях $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ равных 0,15 мМ и 0,2 мМ.

Для определения размеров и формы синтезированных наночастиц использовали просвечивающий электронный микроскоп *JEOL 2000*. На рис. 25 представлены результаты исследований.

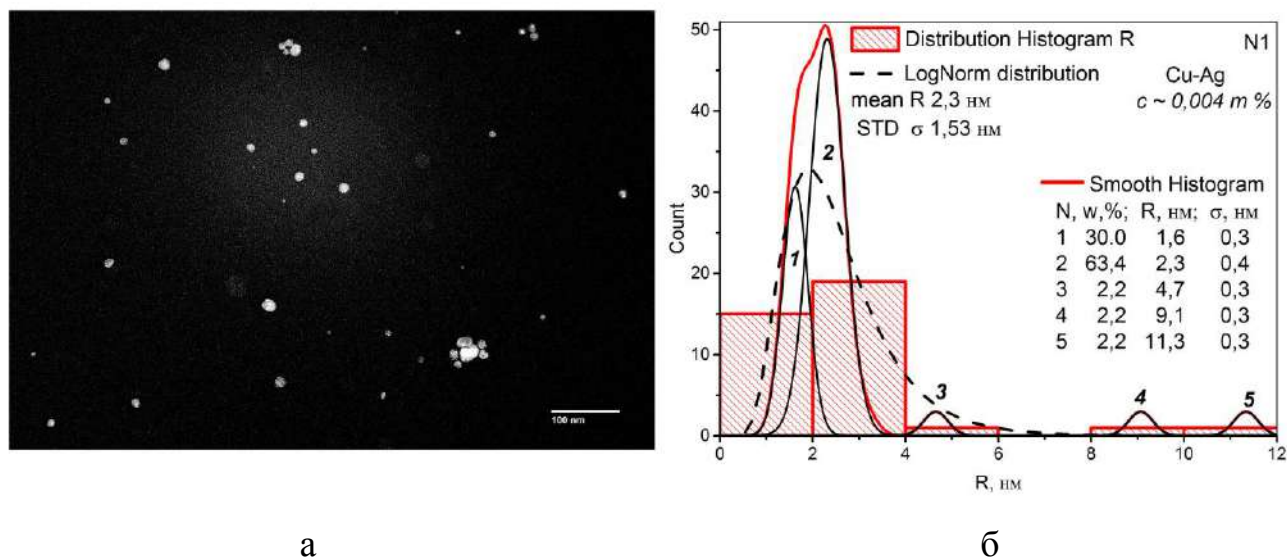


Рисунок 25 – Результаты микроскопических исследований растворов:
 а – микрофотография синтезированных наночастиц Cu-Ag; б – гистограмма распределения наночастиц по радиусам

Из представленных результатов видно, что синтезированные наночастицы имеют сферическую форму и размеры преимущественно 1,6–2,3 нм.

На следующем этапе изучалась кинетика реакции получения биметаллических наночастиц Cu-Ag.

Кинетика реакции синтеза биметаллических наночастиц

При изучении кинетики реакции образования наночастиц Cu-Ag при концентрации прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,15 мМ, AgNO_3 0,3 мМ (рис. 26, кривая 1) и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,2 мМ (рис. 26, кривая 2) делали отбор алиquot через равные промежутки времени (1 минута), проводили замеры оптической плотности и титрование для определения изменения количества ионов металлов [мг/мл] в растворе (табл. 4 и рис. 27). На рис. 28 представлен градиент изменения цвета раствора при синтезе наночастиц в течение времени.

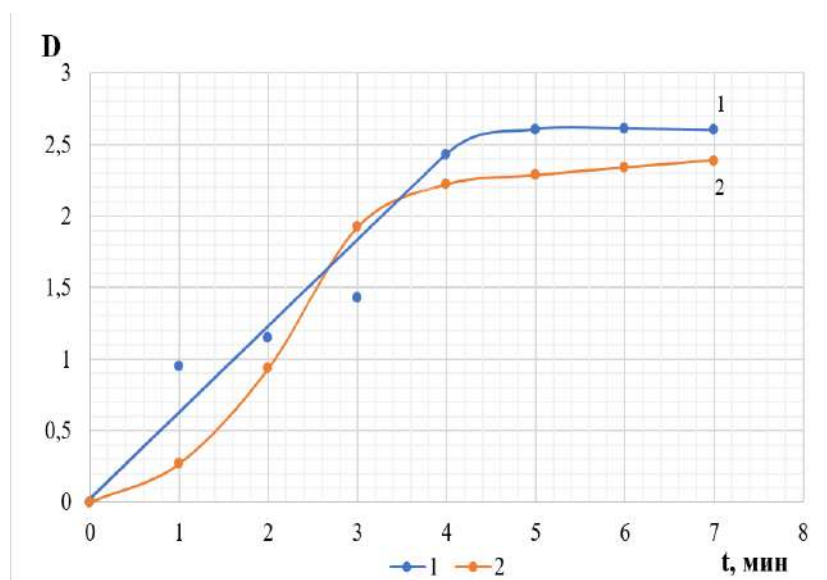


Рисунок 26 – Графическая зависимость оптической плотности от времени реакции при длине волны $\lambda_{\max} = 410$ нм (ППР)

Таблица 4 – Определение количества восстановленных катионов меди и серебра в коллоидных растворах

Продолжительность реакции, мин	Определение количества Ag^+		Определение количества Cu^{2+}	
	Кол-во Ag^+ , мг/мл	Кол-во восстан. катионов Ag^+ , %	Кол-во Cu^{2+} , мг/мл	Кол-во восстан. катионов Cu^{2+} , %
Концентрации прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,00015 М, AgNO_3 0,0003 М				
0	0,034	0	0,0102	0
1	0,0059	85	0,0006	94
2	0,0042	89	0,0006	94
3	0,0042	89	0,0004	96
4	0,0034	91	0	100
5	0,0034	91	0	100
6	0,0025	93	0	100
Концентрации прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,0003 М, AgNO_3 0,0002 М				
0	0,0263	0	0,0206	0
1	0,0025	90,3	0,0006	97
2	0,0017	93,5	0,0002	99
3	0,0017	93,5	0	100
4	0,0017	93,5	0	100
5	0,0008	96,8	0	100
6	0,0008	96,8	0	100

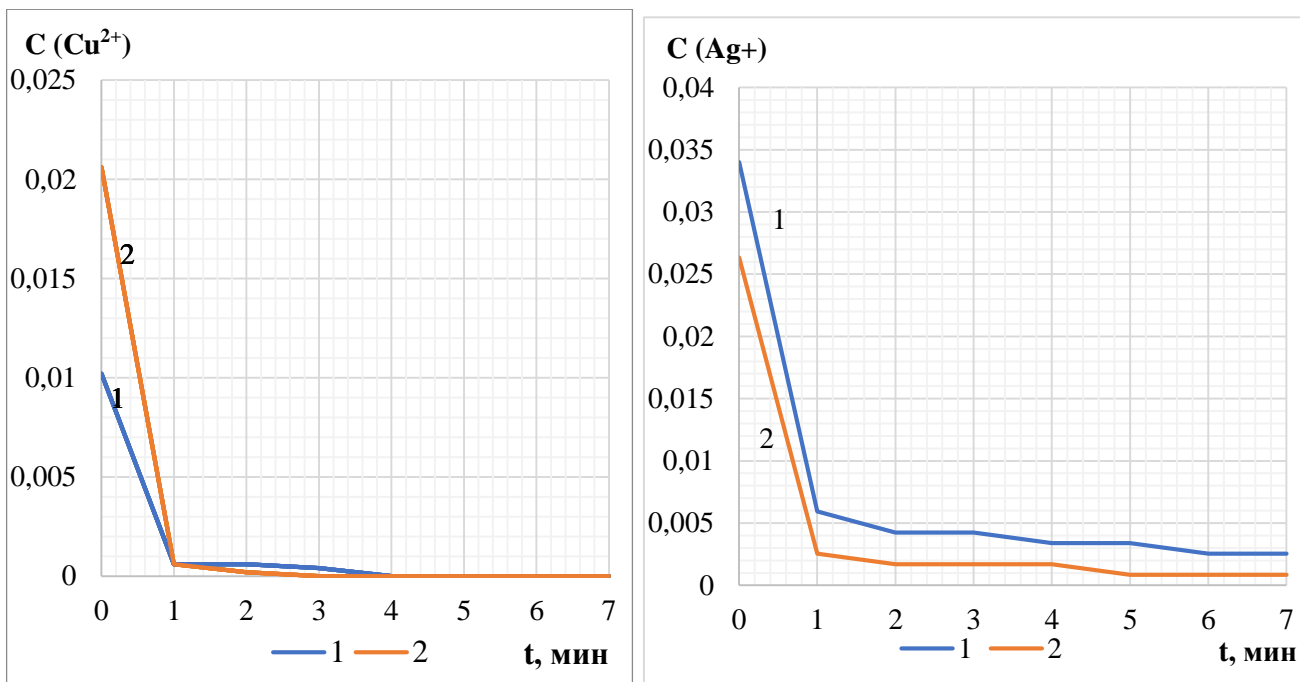


Рисунок 27 – Изменение концентрации ионов металлов [мг/мл] во времени
 1 – $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,15 мМ, $AgNO_3$ 0,3 мМ; 2 – $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,3 мМ, $AgNO_3$ 0,2 мМ



Рисунок 28 –Изменение цвета раствора во время синтеза биметаллических наночастиц Cu-Ag

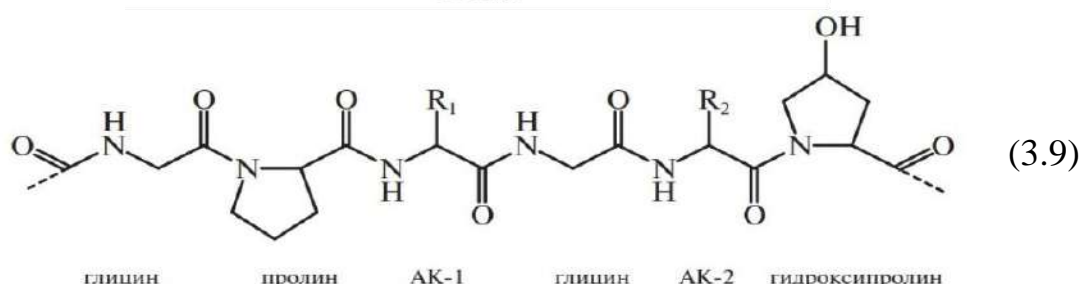
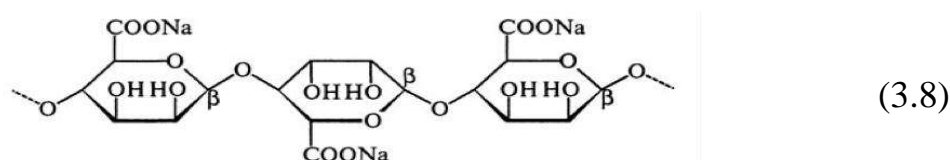
Как видно из представленных данных, при концентрации прекурсоров $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,15 мМ, $AgNO_3$ 0,3 мМ происходит полное восстановление катионов меди до нульвалентной формы через 3–4 минуты после начала реакции, при этом величина оптической плотности при $\lambda_{max} = 410$ нм резко возрастает. Возможно присутствие в растворе катионов Cu^+ . Катионы серебра продолжают участвовать в реакции образования биметаллических наночастиц, покрывая тонким слоем ядро меди, таким образом их практически полное восстановление происходит на 6-ой минуте. Величина оптической плотности, измеренная спустя 24 ч после проведения реакции, показывает, что после завершения реакции никаких явных изменений в коллоидном растворе не происходит.

При концентрации $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,3 мМ, $AgNO_3$ 0,2 мМ уже через 2-3 минуты реакции катионы меди были восстановлены на 100 %, а через 5 минут

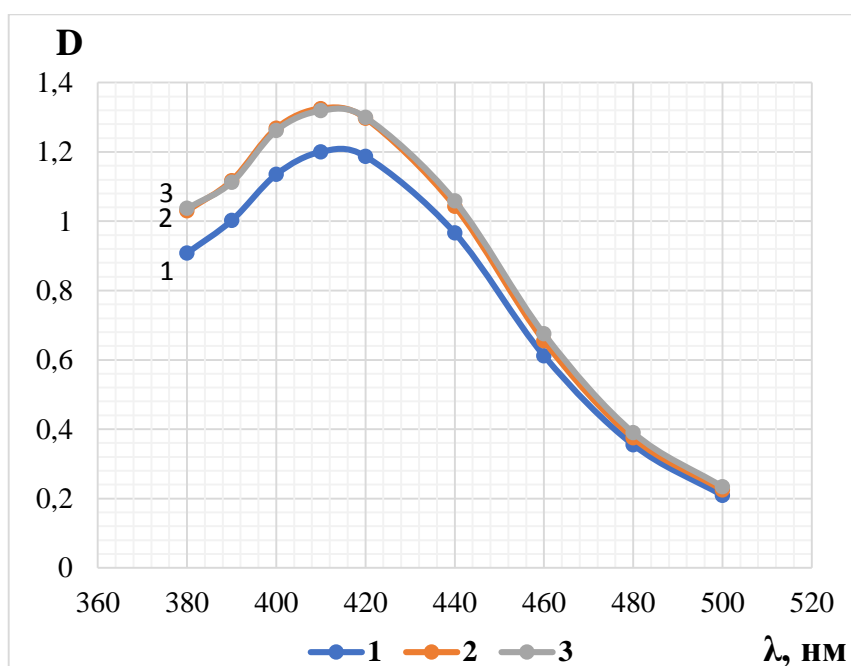
катионы серебра достигли своего максимального восстановления. Соответственно, соотношение солей меди и серебра Cu : Ag 0,3 мМ : 0,2 мМ показало большую эффективность, в сравнении с 0,15 мМ : 0,3 мМ. Для более полного восстановления катионов серебра до нульвалентной формы и ускорения реакции исходная концентрация соли меди должна быть в 1,5–2 раза больше концентрации соли серебра.

Изучение влияния полимерных стабилизаторов на устойчивость коллоидных растворов биметаллических наночастиц медь-серебро

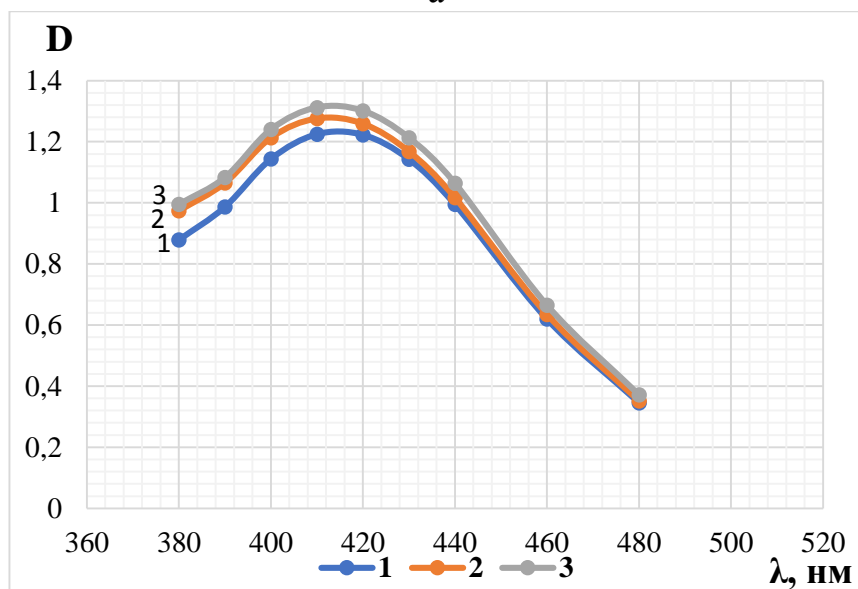
Далее была проведена серия экспериментов по получению коллоидных растворов биметаллических наночастиц Cu-Ag с применением различных полимерных стабилизаторов: ПВС (формула 3.7), манутекс RS – альгинат натрия (формула 3.8), желатин (формула 3.9) при концентрациях 0,1 и 0,01 %. Стабилизаторы содержат электронодонорные функциональные группы, которые имеют восстановительный характер и рассматриваются нами как модельные соединения при изучении процессов модификации полимеров наночастицами.



На рис. 29, а показана зависимость оптической плотности от длины волны для коллоидных растворов, полученных в водном растворе ПВС 0,01 %. Концентрация AgNO₃ = 0,1 мМ. На рис. 28, б показана зависимость оптической плотности от длины волны для указанных коллоидных растворов спустя 2 месяца.



а



б

Рисунок 29 – Электронные спектры коллоидных растворов медь-серебро, восстановленных за счет разности окислительных потенциалов (E_0) пар Ag^+/Ag^0 и Cu^{2+}/Cu^0 при концентрациях $CuSO_4 \cdot 5H_2O$: 1) 0,05 мМ; 2) 0,2 мМ; 3) 0,3 мМ; стабилизатор ПВС 0,01 %

Таким образом, ПВС проявляет восстанавливающее и одновременно стабилизирующее действие при концентрации 0,01 и 0,1 %: максимумы оптической плотности полученных растворов при $\lambda = 410$ нм равны 1,325 и 1,39, соответственно.

Полимерный слой ПВС играет роль диффузионного барьера, который предотвращает агрегацию наночастиц. Кроме того, ПВС содержит ОН–группы, которые носят восстанавливающий характер.

На рис. 30 показана зависимость оптической плотности от длины волны для коллоидных растворов, полученных в водном растворе манутекса *RS* 0,1 % при тех же концентрациях прекурсоров. Стабильность подтверждена зафиксированными пиками оптической плотности спустя 2 месяца при длине волны 420 нм: 1) 1,222; 2) 1,302; 3) 1,389.

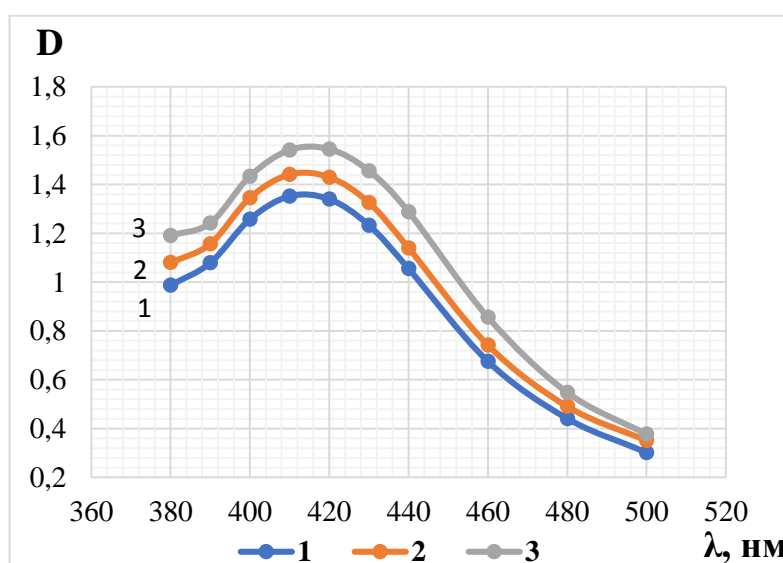


Рисунок 30 – Электронные спектры коллоидных растворов медь-серебро, восстановленных за счет разности окислительных потенциалов (E_0) пар Ag^+/Ag^0 и Cu^{2+}/Cu^0 при различных концентрациях $CuSO_4 \cdot 5H_2O$: 1) 0,05 мМ; 2) 0,1 мМ; 3) 0,2 мМ; стабилизатор альгинат натрия 0,1 %

Альгинат натрия при концентрации 0,1 % показал отличное стабилизирующее действие: спустя 2 месяца снижение максимумов оптической плотности было незначительным. Для раствора с концентрацией $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,0002 М значение составляет 1,545, спустя 2 месяца – 1,389. Для сравнения, максимум оптической плотности раствора, полученного на основе ПВС 0,1 %, равен 1,39, что несколько ниже значения для манутекса.

Альгинат натрия также играет роль диффузионного барьера, который предотвращает агрегацию наночастиц, и имеет гидроксильные группы в своей

структуре, которые способствуют восстановлению катионов металлов до наночастиц.

Исследована стабильность высококонцентрированных дисперсий наночастиц медь-серебро, при более высоких исходных концентрациях солей $C(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ мМ}$, $C(\text{AgNO}_3) = 0,5 \text{ мМ}$. В качестве стабилизатора использовали альгинат натрия при концентрации 0,01 %. Максимум оптической плотности для полученной дисперсии составил 3,98 при длине волны 420 нм, по прошествии 2 месяцев наблюдалось лишь незначительное снижение максимума до значения 3,83. Таким образом, альгинат натрия также эффективен в качестве стабилизатора и при более высокой концентрации прекурсоров.

При исследовании стабилизирующего действия желатина 0,1 % с концентрациями прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,1 мМ и AgNO_3 0,1 мМ максимум оптической плотности составил 1,107 при длине волны 420 нм, спустя 2 месяца максимум составил 0,945. Приведенные цифры подтверждают стабилизирующее действие желатина.

Желатин также создает диффузионный барьер и предупреждает агрегацию частиц. Этот полимер содержит в своей структуре ОН– и NH–группы, которые могут выступать восстановителем при образовании зародышей наночастиц.

Значение максимума оптической плотности для раствора с концентрацией сульфата меди 0,2 мМ на основе желатина 0,1 % составило 1,128, для раствора на основе ПВС – 1,39, соответственно.

Таким образом, исследуемые стабилизаторы – ПВС, альгинат натрия и желатин – показали высокую эффективность: коллоидные растворы сохраняли стабильность в течение 2 месяцев. Наиболее эффективное стабилизирующее действие проявили альгинат натрия и ПВС.

На протяжении 24 месяцев коллоидные растворы показали стабильность при хранении при дневном свете и комнатной температуре. На рис. 31 представлены спектры поглощения растворов, зафиксированные с применением спектрофотометра УФ-6700.

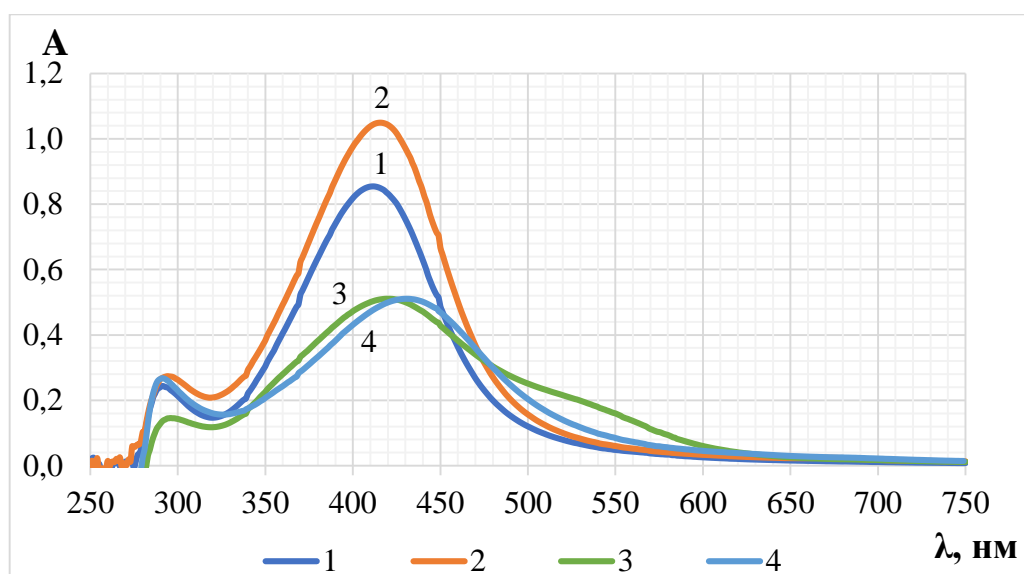


Рисунок 31 – электронные спектры поглощения коллоидных растворов Cu-Ag, срок хранения 24 месяца: 1 – на основе ПВС 0,1 % с исходными концентрациями солей $C(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,5 \text{ мМ}$, $C(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ мМ}$; 2 – ПВС 0,1 %, $C(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,2 \text{ мМ}$, $C(\text{AgNO}_3) = 0,2 \text{ мМ}$; 3 – на основе альгината натрия (манутекса RS 0,1 %), $C(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,05 \text{ мМ}$, $C(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ мМ}$; 4 – ПВС 0,1 %, $C(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,2 \text{ мМ}$, $C(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ мМ}$

Из рис. 31 можно видеть, что коллоидные растворы хорошо сохраняются в течении 24 месяцев при использовании в качестве стабилизаторов ПВС и альгината натрия, что подтверждается наличием максимумов при 410–430 нм.

Выводы

Изучен синтез биметаллических наночастиц медь-серебро Cu-Ag за счет взаимодействия с электронодонорными функциональными группами полимера-стабилизатора, которые носят восстановительный характер, и за счет разности окислительных потенциалов (E_0) пар Ag^+/Ag^0 (+0,7994 В) и $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ (+0,3450 В): нульвалентная медь и катионы Cu^+ способны восстанавливать катионы серебра. Реакция в данном случае протекает в течение 3–5 мин. Таким образом, можно исключить дополнительное введение восстановителя, что упрощает и удешевляет технологический процесс.

На основании экспериментальных данных подобраны оптимальные концентрации прекурсоров: сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3–0,5 мМ, нитрата

серебра AgNO_3 0,1–0,3 мМ для получения бикомпонентных наночастиц методом восстановления катионов металлов из растворов их солей. Максимумы оптической плотности у всех представленных образцов зафиксированы в пределах длин волн 410–430 нм, что может свидетельствовать об образовании биметаллических наночастиц, где медь является ядром, а серебро – оболочкой.

Полученные наночастицы имеют сферическую форму и размеры преимущественно 1,6–2,3 нм, что подтверждено микроскопическими исследованиями.

Коллоидные растворы, полученные с использованием ПВС и альгината натрия при концентрации 0,1 %, сохраняли стабильность в течение 24 месяцев. Полимерный слой стабилизатора играет роль диффузионного барьера, который предотвращает агрегацию наночастиц.

Коллоидные растворы, содержащие биметаллические наночастицы, предложены для получения антибактериальных составов для обработки древесины совместно с предприятием АО «Новбытхим». На рис. 32 представлены спектры поглощения полученных растворов на основе ПВС и Полидона-А («Раствор для водных морилок 2»).

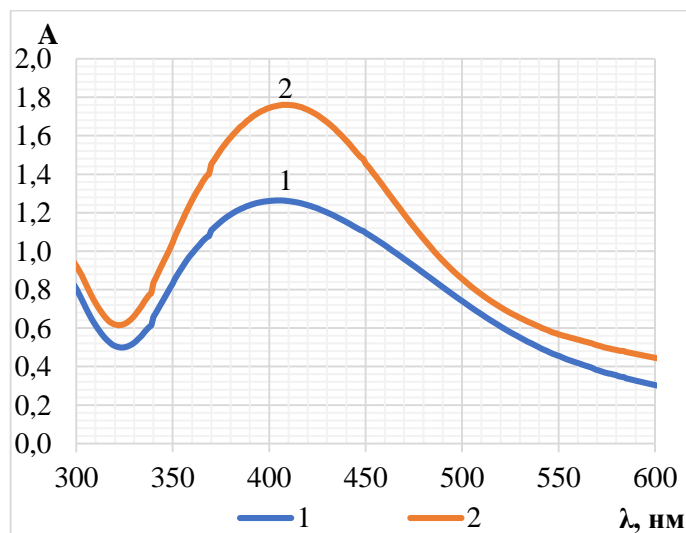


Рисунок 32 – Электронные спектры поглощения антибактериальных составов на основе ПВС и Полидона-А, концентрация $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,5 мМ:

1 – AgNO_3 0,3 мМ, 2 – AgNO_3 0,5 мМ

3.2 Модификация полимерных материалов бicomпонентными наночастицами медь-серебро и механизм их фиксации

Волокно- и пленкообразующие полимеры разной химической природы служат потенциальным субстратом для прикрепления переносимых по воздуху вирусов и бактерий и питательной средой для их роста и развития в колонии.

Потребность в новых антибактериальных агентах возросла в связи с ростом резистентности патогенных бактерий к стандартным антибактериальным препаратам, которые используются для текстиля бытового, медицинского и др. назначения и упаковочного материала.

В последнее десятилетие были обнаружены резистентные к наночастицам серебра штаммы бактерий [43]. Такие мутированные штаммы не поддаются действию наночастиц серебра, но легко подвергаются воздействию биметаллических наночастиц, таких как Cu-Ag, которые помимо серебра содержат в своем составе другой металл, устойчивость к которому у бактерий не проявляется. Таким образом, применение бicomпонентных наночастиц металлов в качестве антимикробного агента является перспективным. Частичная замена серебра медью экономически выгодна в связи с тем, что соли меди в десятки раз дешевле солей серебра.

Для придания антимикробных свойств полимерным материалам различного происхождения был использован метод модификации путем восстановления катионов меди и серебра из растворов их солей до нульвалентной формы за счет разности окислительных потенциалов (E_0) пар Ag^+/Ag^0 (+0,7994 В) и Cu^{2+}/Cu^0 (+0,3450 В) и функциональных групп полимера, которые имеют восстановительный характер. Таким образом, происходит образование прочных химических связей в дополнение к физическим.

Для получения биметаллических наночастиц медь-серебро Cu-Ag на полимерных материалах в качестве прекурсоров использовали сульфат меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,05–2 мМ (0,12–5 мас.%), нитрат серебра $AgNO_3$ 0,1–2 мМ (0,17–3,4

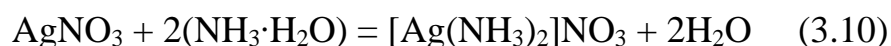
мас.%). После синтеза наночастиц субстрат промывали теплой водой и высушивали.

Размер бикомпонентных наночастиц медь-серебро в объеме полимера ограничен размерами пор субстрата, однако на поверхности могут образовываться более крупные агломераты. Поры, возникшие из-за неплотного расположения макромолекул, имеют радиусы порядка 1–2 нм; радиусы пор, появившиеся из-за неплотной упаковки микрофибрилл, колеблются в пределах 3–5 нм, а радиусы пор между крупными элементами структуры – фибриллами – достигают 10–15 нм. Возможны и более крупные образования (пустоты, поры, трещины, каналы), связанные с морфологическими особенностями строения волокон.

Для сравнения эксперименты проводились как с предварительной обработкой полимерных материалов в растворе восстановителя – аскорбиновой кислоты или цитрата натрия (1–3%-ый раствор), так и без обработки.

Исследовано влияние введения в реакционную ванну гидрата аммиака ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) до $\text{pH} = 8\text{--}10$ и гидроксида натрия NaOH до $\text{pH} = 10\text{--}11$ для интенсификации процесса образования биметаллических наночастиц.

Кроме того, гидроксид аммония оказывает стабилизирующее действие и предотвращает образование агрегатов: при введении NH_4OH в раствор нитрата серебра предположительно происходит комплексообразование Ag^+ с NH_3 :



Затем происходит взаимодействие $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ с катионами меди, равномерно распределенными в пористой структуре полимерного материала, и восстановление до биметаллических наночастиц за счет разницы окислительных потенциалов.

3.2.1 Исследование процесса модификации целлюлозосодержащих полимерных материалов

Исследования процесса модификации целлюлозосодержащих полимерных субстратов проводили на образцах хлопка, льна, пеньки (конопляного волокна), гидратцеллюлозного вискозного волокна, которые имеют в своем строении гидроксильные группы, имеющие восстановительный характер. Помимо гидроксильных и альдегидных групп в целлюлозе, применяемой на практике, всегда содержится некоторое количество кетонных, карбоксильных и метоксильных групп. Их число зависит от источников и способов выделения целлюлозы.

При синтезе наночастиц в структуре полимерных материалов наблюдается колористический эффект: цвета от золотисто-желтого до темно коричневого (рис. 33). Причем, оттенок цвета контролируется изменением условий реакции и концентраций прекурсоров. Полученная окраска характеризовалась спектрами отражения, зафиксированными с помощью спектрофотометров *Shimadzu UV-2401PC* и *Gretag Macbeth*.



Рисунок 33 – Фотографии целлюлозосодержащих полимерных материалов, модифицированных бикомпонентными наночастицами Cu-Ag:

а – хлопчатобумажная ткань; б – ткань из гидратцеллюлозных вискозных волокон

Чем интенсивнее окраска полимерного материала, тем больше количество образующихся наночастиц металлов.

Хлопчатобумажные волокнистые материалы (ткани и трикотажные полотна) были модифицированы монометаллическими наночастицами Ag и Cu и биметаллическими наночастицами Cu-Ag с целью последующего сравнения антимикробных свойств.

На рис. 34 представлены спектры отражения образцов хлопчатобумажной ткани с нанесенными металлическими наночастицами, зафиксированные с помощью спектрофотометра фирмы *Shimadzu UV-2401 PC*.

Минимумы отражения образцов, модифицированных НЧ Cu-Ag и Ag, находятся в диапазоне длин волн 410–430 нм. Данные коррелируют со спектрами поглощения коллоидных растворов указанных наночастиц. Наличие полосы плазмонного резонанса при 410–430 нм свидетельствует в пользу того, что оболочка полученных бикомпонентных наночастиц Cu-Ag состоит из серебра. Наиболее глубокий минимум отражения зафиксирован при общей концентрации прекурсоров 3 мМ.

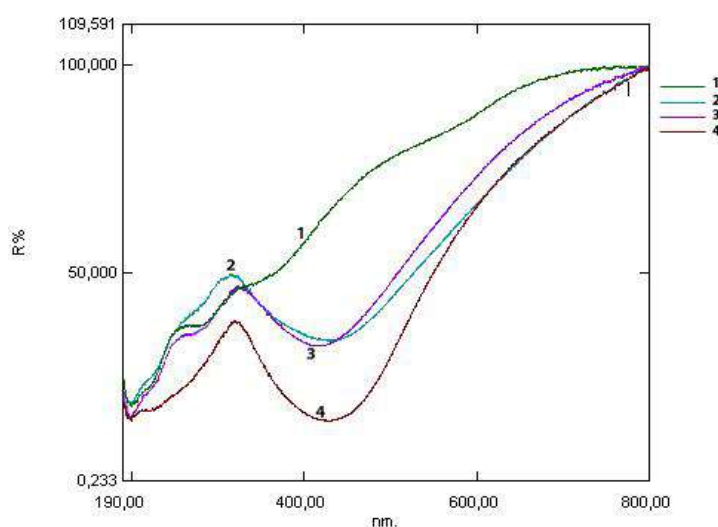


Рисунок 34 – Спектры отражения хлопчатобумажной ткани: 1 – необработанный образец; 2 – обработка AgNO_3 0,5 мМ; 3 – обработка $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,5 мМ, AgNO_3 0,5 мМ; 4 – обработка $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1 мМ, AgNO_3 2 мМ

Исследовано влияние предварительной пропитки субстрата в растворе восстановителя – аскорбиновой кислоты 3 % перед обработкой в растворах солей металлов. При этом образцы приобретали неравномерную окраску. Это может быть

объяснено тем, что присутствие в волокнистом субстрате аскорбиновой кислоты способствует более быстрому восстановлению ионов металлов до нульвалентной формы вне структуры волокнистого материала, препятствуя равномерному распределению ионов в свободном объеме субстрата. При этом образуются агрегаты и крупные частицы металлов, которые при водных обработках (стирке) могут легко вымываться.

Для определения степени конверсии ионов серебра и меди в процессе синтеза наночастиц проводилось титрование остаточных ванн по методу Фольгарда и йодометрическое титрование, соответственно (табл. 5).

Таблица 5 – Определение количества восстановленных катионов меди и серебра в остаточных ваннах

№	Определение количества Ag^+			Определение количества Cu^{2+}		
	Кол-во ионов Ag^+ в исх. растворе, мг/мл	Кол-во ионов Ag^+ в растворе после восстановления, мг/мл	Отношение восстан. ионов Ag^+ к исходному количеству, %	Кол-во ионов Cu^{2+} в исх. растворе, мг/мл	Кол-во ионов Cu^{2+} в растворе после восстановления, мг/мл	Отношение восстан. ионов Cu^{2+} к исходному количеству, %
1	0,012	0,000025	99,8	0,02	0	100
2	0,023	0,000025	99,9	0,02	0	100
3	0,034	0,000017	99,9	0,02	0	100
4	0,012	0,000017	99,9	0,02	0	100
5	0,023	0,000025	99,9	0,02	0	100
6	0,034	0,000042	99,9	0,02	0	100

Образцы № 1, 2, 3 – после обработки в растворах $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,3 мМ и $AgNO_3$ 0,1, 0,2, 0,3 мМ, соответственно; № 4, 5, 6 – с предварительной обработкой субстрата в 3 %-ной аскорбиновой кислоте при тех же концентрациях прекурсоров.

Как видно из представленных результатов титрования, восстановление ионов меди и серебра до нульвалентной формы происходит на 99,8–100 % как в случае предварительной обработки в растворе аскорбиновой кислоты, так и без нее. Поэтому предварительную обработку восстановителем можно исключить, при этом восстанавливающим агентом являются функциональные группы целлюлозы.

Определено содержание меди и серебра на волокне. Полученные данные представлены в табл. 6.

Таблица 6 – Определение содержания меди и серебра на хлопке

№	Определение содержания Ag^0			Определение содержания Cu^0		
	Кол-во ионов Ag^+ в исх. растворе, мг/мл	Кол-во ионов Ag^+ в растворе после восстановления, мг/мл	Содержание Ag^0 в волокне, мг/г	Кол-во ионов Cu^{2+} в исх. растворе, мг/мл	Кол-во ионов Cu^{2+} в растворе после восстановления, мг/мл	Содержание Cu^0 в волокне, мг/г
1	0,012	0,000025	1,20	0,02	0	2,00
2	0,023	0,000025	2,30	0,02	0	2,00
3	0,033	0,000017	3,30	0,02	0	2,00
4	0,066	0,014	5,30	0,02	0	2,00

Образцы № 1, 2, 3, 4 – после обработки в растворах $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ и AgNO_3 0,1, 0,2, 0,3 М, 0,6 мМ, соответственно.

При концентрации соли меди 0,3 мМ конверсия ионов меди составляет 100 %. Для солей серебра переход в нульвалентную форму составил ~100 % в случае низких концентраций (до 0,3 мМ) и 80 % для концентрации 0,0006 М.

Исследована роль гидроксида натрия и гидрата аммиака, ранее доказавшего свою эффективность при синтезе наночастиц серебра [141], на процесс формирования биметаллических наночастиц. Исследования проводились при разных концентрациях прекурсоров.

В табл. 7 представлены коэффициенты отражения образцов тканей из гидратцеллюлозных вязкозных волокон, зафиксированные с помощью спектрофотометра *Gretag Macbeth*, а также значения функции Гуревича-Кубелки-Мунка (K/S), которая характеризует интенсивность окраски. Концентрация прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,2 мМ.

Таблица 7 – Коэффициент отражения и значения функции Гуревича-Кубелки-Мунка для хлопчатобумажных волокон

λ , нм	исходный образец		образец с НЧ Cu-Ag, pH 7		образец с НЧ Cu-Ag, pH 9	
	R, %	K/S	R, %	K/S	R, %	K/S
380	31,58	0,740	15,65	2,273	11,95	3,244
390	32,8	0,688	16,54	2,104	13,21	2,853
400	34,58	0,618	16,78	2,062	13,82	2,687
410	36,67	0,546	16,75	2,069	13,95	2,654
420	38,5	0,491	16,78	2,062	13,94	2,654
430	40,34	0,440	16,93	2,039	14,18	2,594
440	42,24	0,396	17,21	1,993	14,58	2,500
450	45,92	0,319	18,17	1,840	15,64	2,087
460	49,59	0,256	19,49	1,661	17,25	1,984
500	53,03	0,208	20,89	1,497	19,09	1,171

Данные, представленные в табл. 7, свидетельствуют о значительной интенсификации процесса образования биметаллических наночастиц в субстрате при pH 9.

На рис. 35 представлены спектры отражения образцов хлопчатобумажной ткани. Исходная концентрация солей $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,6 мМ.

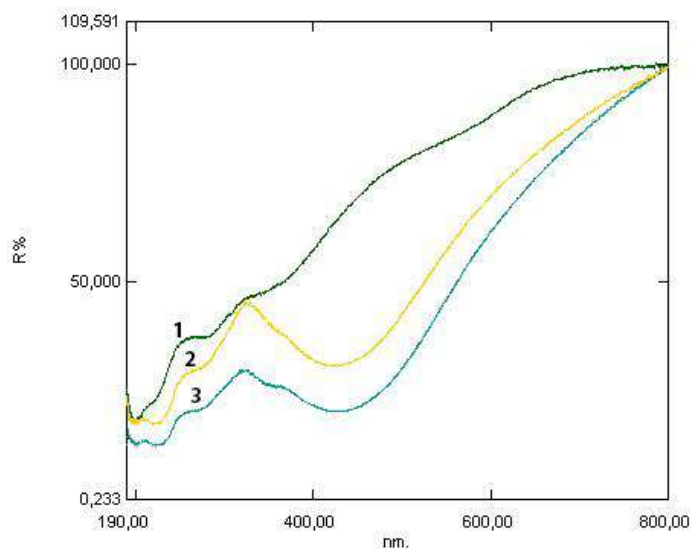


Рисунок 35 – Спектры отражения хлопчатобумажной ткани: 1 – необработанный образец; 2 – без введения гидрата аммиака; 3 – с введением гидрата аммиака

Спектры отражения полученных образцов, представленные на рис. 36, свидетельствуют о значительной интенсификации процесса образования биметаллических наночастиц на субстрате в щелочной среде при дополнительном введении гидрата аммиака. Наилучший эффект был получен при pH 8–9.

При исследовании роли гидроксида натрия установлено, что он также значительно интенсифицирует процесс образования наночастиц и позволяет существенно сократить время проведения обработки. К тому же, обработка целлюлозных волокон NaOH приводит к появлению отрицательного заряда на поверхности за счет депротонирования гидроксильных ионов. Это приводит к лучшему электростатическому связыванию катионов металлов с макромолекулами на поверхности волокон. Однако, при этом возрастает опасность образования агрегатов, поэтому предпочтительнее использовать гидрат аммиака.

Качественную оценку поверхности обработанных волокнистых материалов проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа *JEOL JSM-6390 LA* и полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа *Hitachi S-4700*.

Размеры синтезированных на хлопчатобумажной ткани биметаллических наночастиц Cu–Ag зафиксированы на микрофотографиях и составляют от 38 до 90 нм (рис. 36).

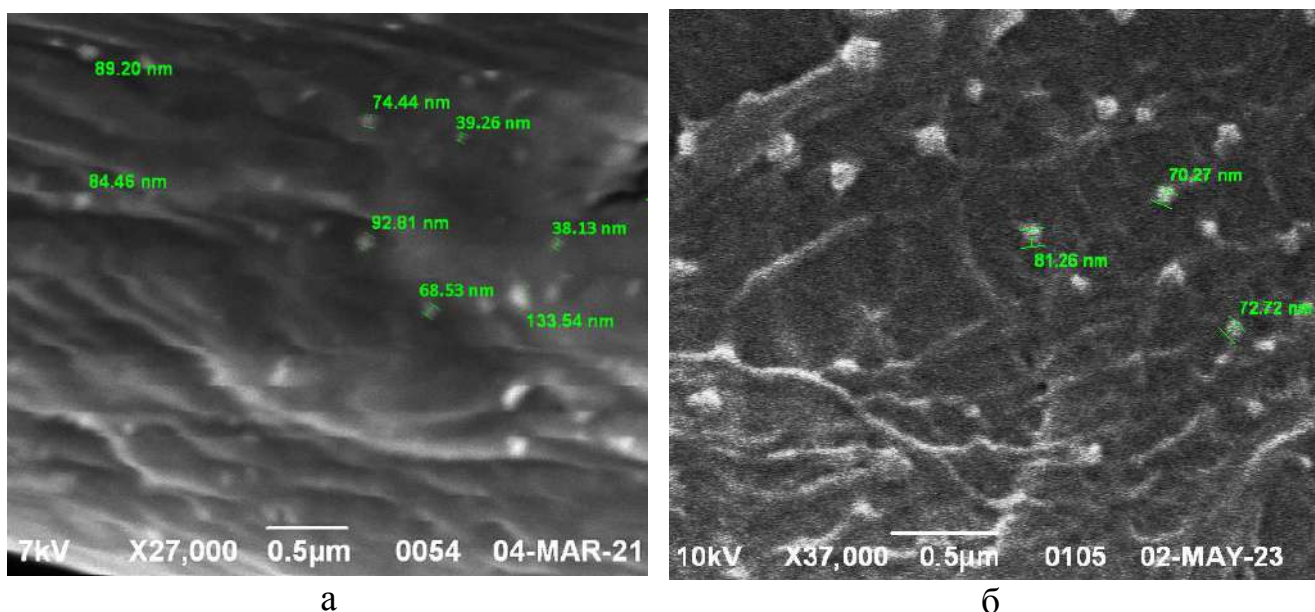


Рисунок 36 – Микрофотография хлопчатобумажной ткани, модифицированной наночастицами Cu-Ag: а – концентрация прекурсоров 0,5 мМ; б – 0,9 мМ

Для образца, обработанного в щелочной среде с добавлением гидроксида натрия NaOH до pH 11 средние размеры наночастиц были зафиксированы в диапазоне от 65 до 125 нм, но образуются и более крупные агрегаты 200–300 нм вследствие ускорения процесса восстановления.

На рис. 37 и 38 представлены результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгеновское картирование элементного состава модифицированной биметаллическими наночастицами хлопчатобумажной ткани, полученные с помощью *Hitachi S-4700*. При обработке ткани концентрации исходных солей меди и серебра составляли 1 мМ и 2 мМ, соответственно.

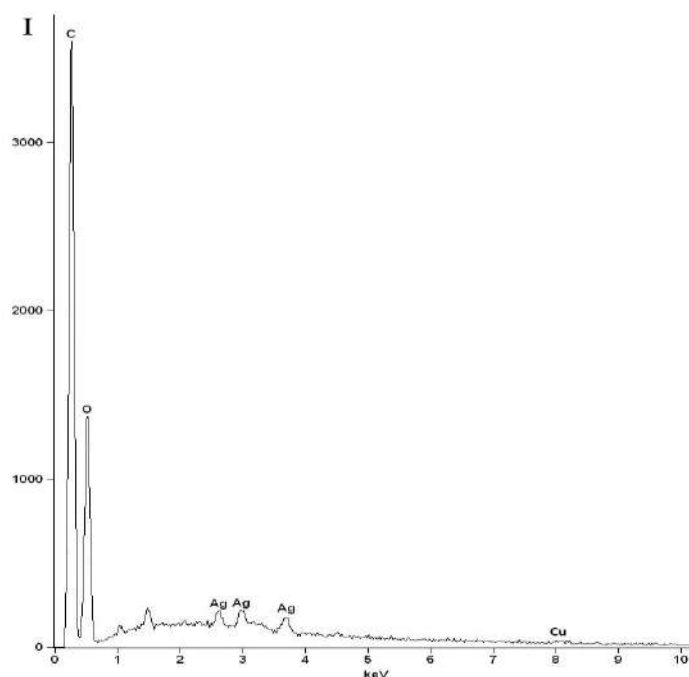


Рисунок 37 – Спектр рентгеновского излучения модифицированной хлопчатобумажной ткани

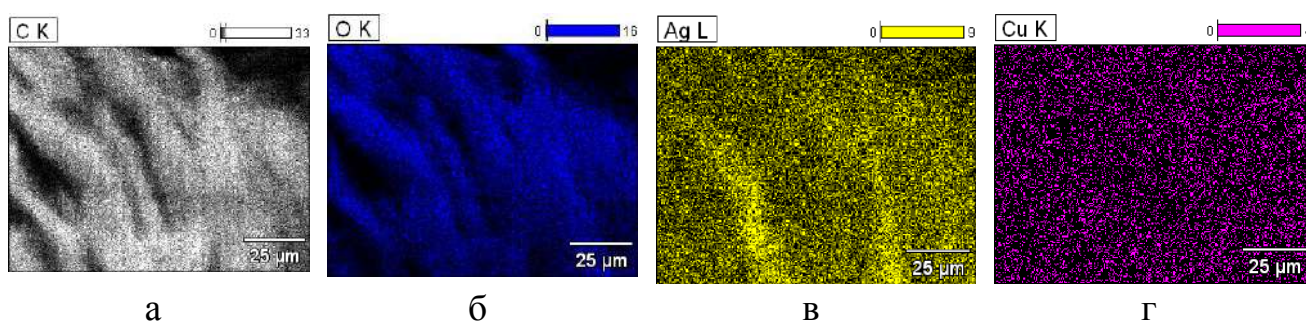


Рисунок 38 – Рентгеновское картирование элементного состава модифицированной хлопчатобумажной ткани:

а – углерод С; б – кислород О; в – серебро Ag; г – медь Cu

Проанализировав рис. 37 и 38, можно сделать вывод, что образцы содержат в большем количестве элементарное серебро и в меньшем – медь, что может быть косвенным подтверждением наличия медного ядра и серебряной оболочки, причем, медь и серебро распределены в структуре целлюлозы равномерно.

С помощью спектрометра *EDAX Orbis Micro-XRF* выполняли энергодисперсионную спектроскопию хлопчатобумажной ткани, модифицированной бикомпонентными наночастицами Cu-Ag при концентрациях прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,6 мМ (рис. 39).

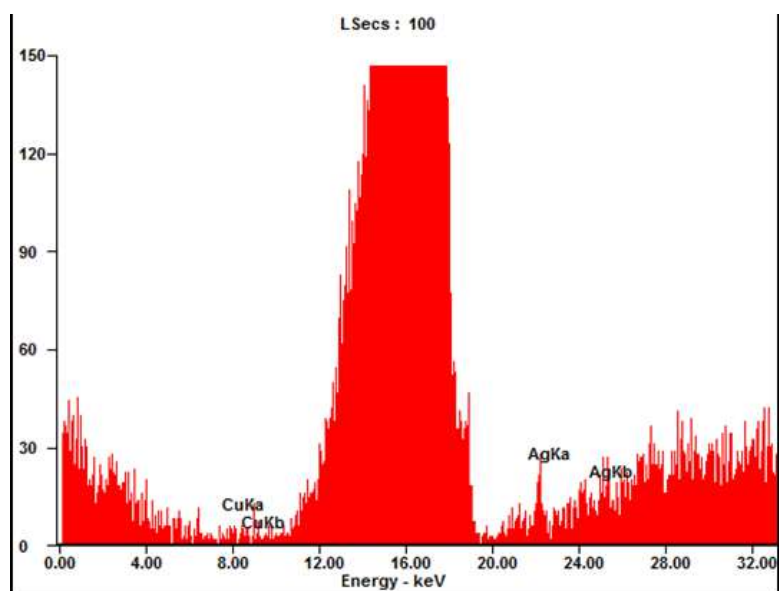
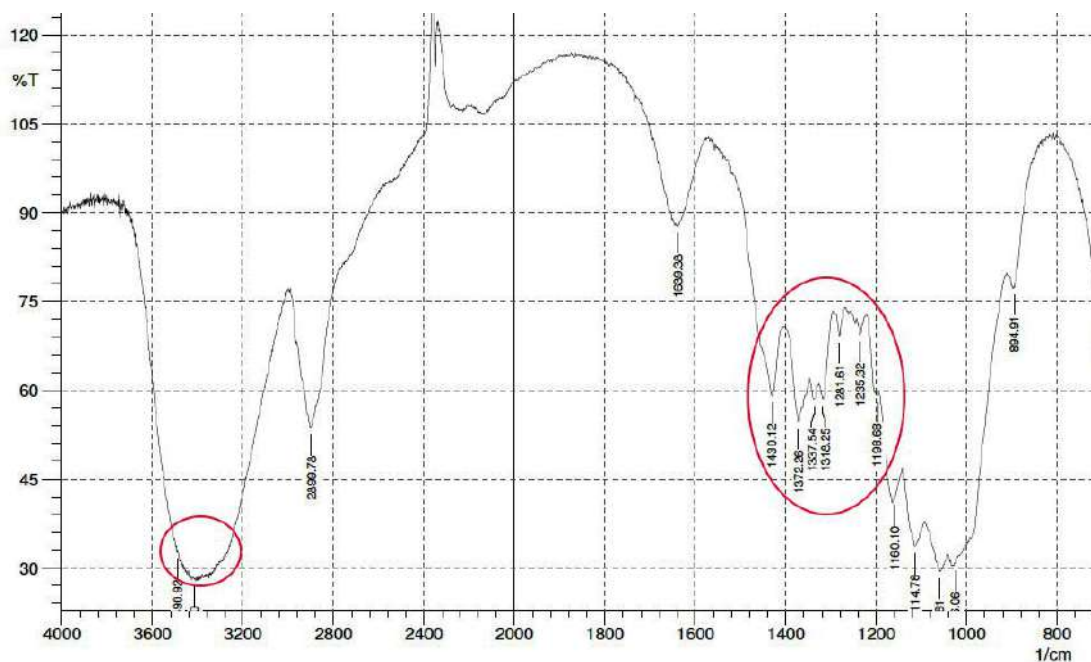


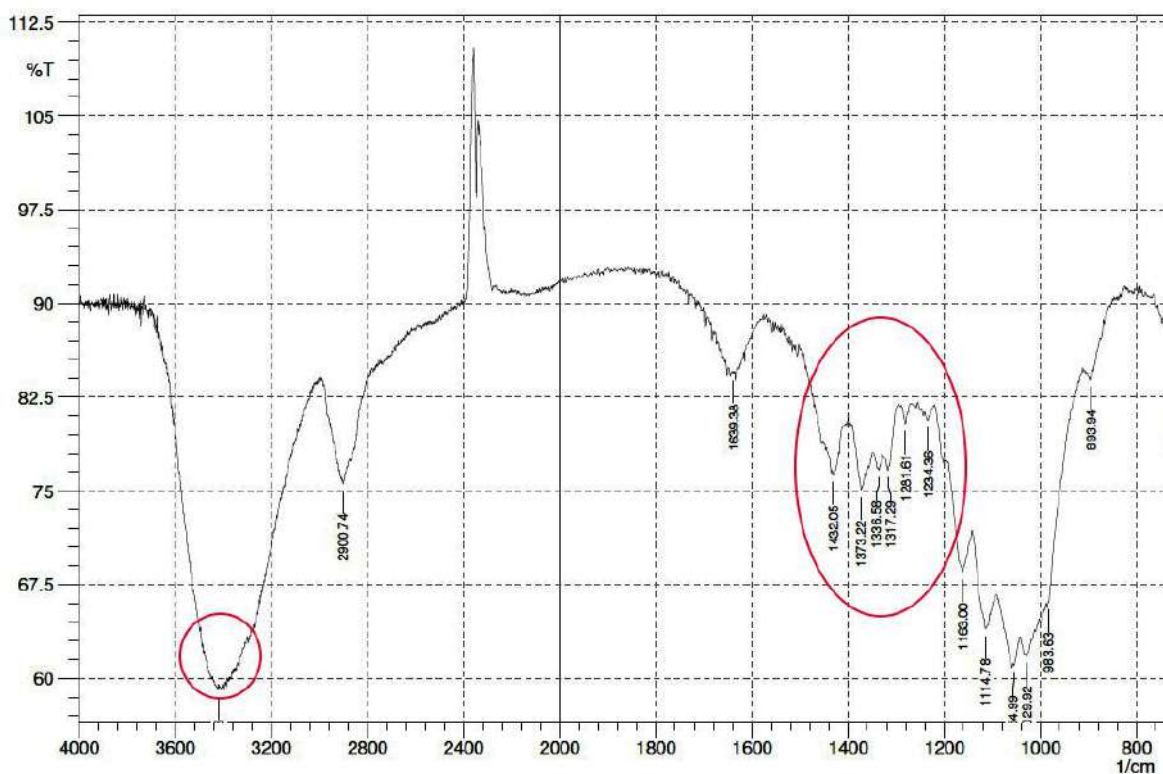
Рисунок 39 – Спектр рентгеновского излучения модифицированной хлопчатобумажной ткани

Представленный спектр также подтверждает образование на поверхности хлопчатобумажной ткани биметаллических наночастиц медь-серебро, энергия излучения серебра имеет более интенсивный характер по сравнению с медью.

Для изучения механизма закрепления наночастиц в структуре субстрата также исследовались *ИК-спектры образцов хлопчатобумажной ткани*, полученные с помощью инфракрасного Фурье спектрометра *Shimadzu FTIR-8400S* (рис. 40).



а



б

Рисунок 40 – ИК-спектры образцов хлопчатобумажной ткани: а – необработанный образец; б – с биметаллическими наночастицами при концентрациях прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1 мМ, AgNO_3 2 мМ

Спектры хлопковой целлюлозы характеризуются следующими полосами поглощения при частотах: $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ (интенсивная широкая полоса) и $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ (менее интенсивная) – валентные колебания гидроксильных групп, включенных в образование водородных связей, 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 OH -группы; 1430 см^{-1} , 1370 см^{-1} – ДК групп CH_2 ; 1340 см^{-1} – ДК $\text{O}-\text{H}$ в CH_2OH ; 1160 см^{-1} , 1110 см^{-1} , 1060 см^{-1} – ВК связей $\text{C}-\text{O}$ [142–144]. Данные представлены в табл. в приложении Б.

Согласно литературным данным, в структуре целлюлозы I возможна реализация трех типов водородных связей (две внутримолекулярные и одна межмолекулярная), которым соответствуют полосы поглощения при 3491 , 3416 ,

2900 cm^{-1} , соответственно. Для образца с биметаллическими наночастицами видны изменения в области валентных колебаний групп $-\text{OH}$, участвующих в межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связях (3000–2800 cm^{-1}), и в области деформационных колебаний связанной OH -группы (1457–1236 cm^{-1}).

На основе представленных результатов ИК-Фурье спектроскопии можно предположить образование координационной связи наночастиц Cu-Ag с OH -группами волокна (см. рис. 41).

Предполагаемый механизм взаимодействия катионов металлов с функциональными группами целлюлозы с последующим образованием биметаллических наночастиц представлен ниже (рис. 41).

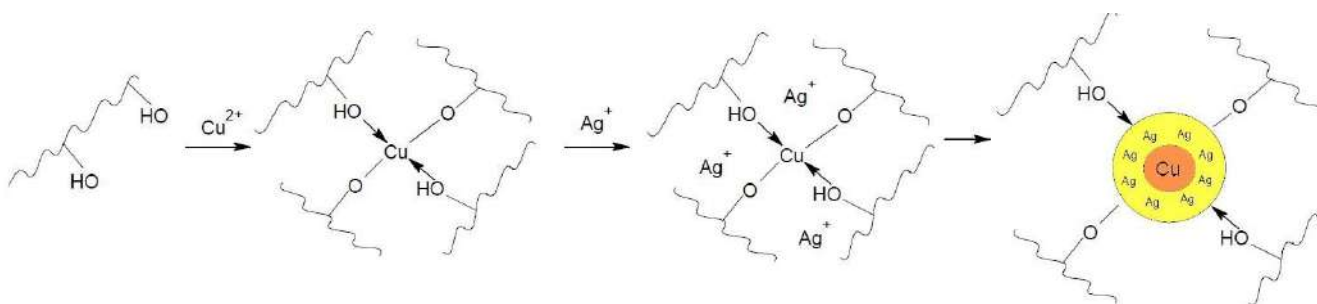
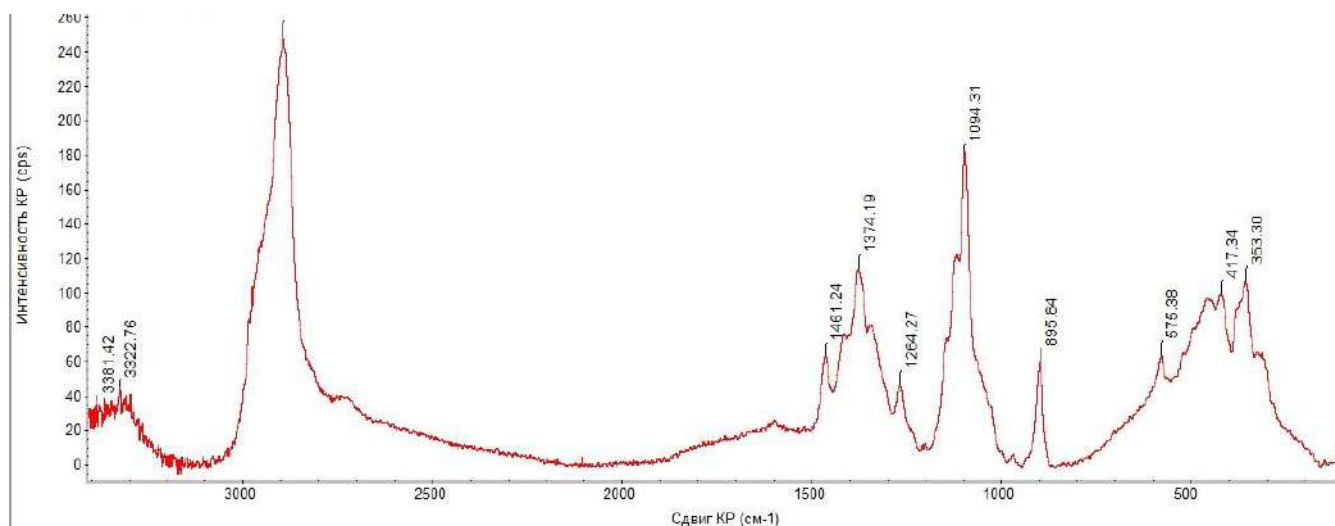


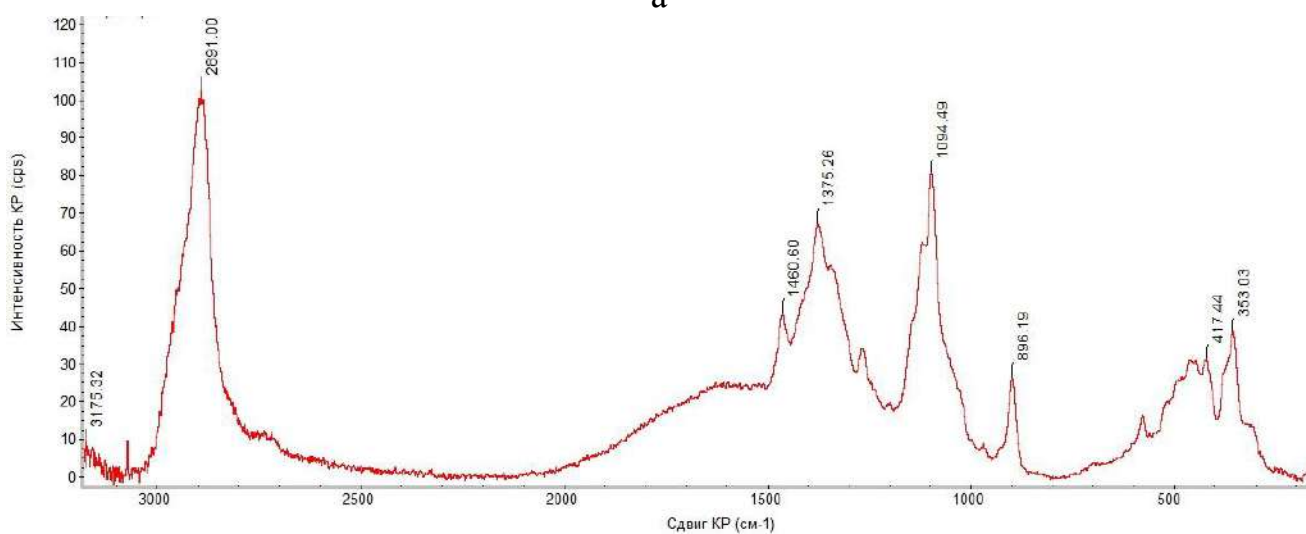
Рисунок 41 – Механизм образования и фиксации биметаллических наночастиц Cu-Ag в целлюлозном субстрате

Для подтверждения этого предположения провели замеры КР-спектров, полученные методом комбинационного рассеяния на спектрометре *DXR Raman Microscope* (рис. 42).

Спектры комбинационного рассеяния хлопчатобумажной ткани характеризуются следующими частотами: 2892–2891 cm^{-1} – колебания связей CH ; 1461–1374 cm^{-1} – асимметричные и симметричные колебания связей CH_2 ; 1094 cm^{-1} – колебания связей C-C ; 896 cm^{-1} – колебания связей C-C-O ; 520–353 cm^{-1} – скелетные колебания C-O-C , C-C-C , O-C-C , O-C-O [145; 146].



а



б

Рисунок 42 – КР-спектры хлопчатобумажной ткани: а – без обработки; б – модифицированной НЧ Cu-Ag при концентрации прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,001 М и AgNO_3 0,002 М.

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 может свидетельствовать о перестройке молекулярной структуры полимера и образовании связи функциональных групп с наночастицами.

Надмолекулярную структуру модифицированных хлопчатобумажных волокон изучали с помощью рентгеновского дифрактометра *PANalitical X'Pert PRO Extended*.

На рис. 43 представлены кривые интенсивности рентгеновского рассеяния хлопчатобумажной ткани.

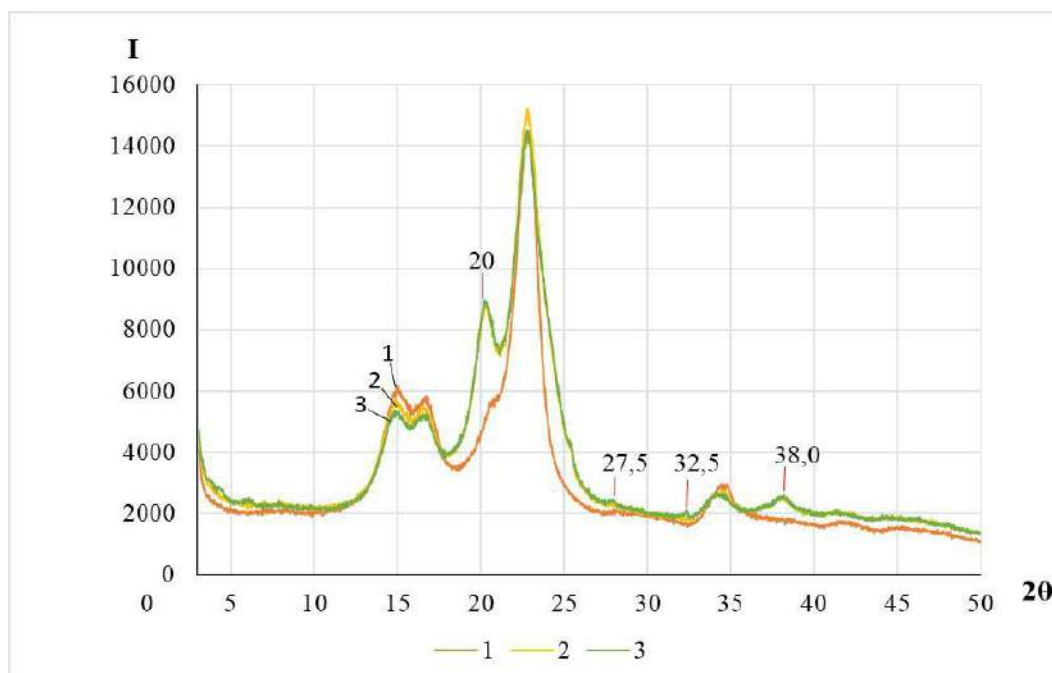


Рисунок 43 – Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния

хлопчатобумажной ткани: 1 – необработанная; 2 – модифицированная НЧ Cu-Ag при концентрации прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,6 мМ, pH 9; 3 – модифицированная НЧ Cu-Ag, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1 мМ, AgNO_3 2 мМ, pH 9

Положения основных рефлексов на рентгенодифрактограмме необработанного образца (рис. 43, кривая 1) находятся в области, характерной для полиморфной модификации целлюлозы I, на что указывают рефлексы при $2\theta \sim 14.5^\circ$; 16.5° ; 22.4° и 34.5° . У модифицированных образцов (рис. 43, кривые 2, 3) наблюдается дополнительный рефлекс при $2\theta \sim 20^\circ$, что характерно для полиморфной модификации целлюлозы II. Кроме того, у модифицированного образца наблюдаются рефлексы в области $2\theta \sim 27.5^\circ$, 32.5° и 38° , что относится к наночастицам Ag, согласно литературным источникам [147].

«Степень кристалличности k на основе экваториальной дифракционной кривой целлюлозы (рис. 44) определяется с помощью соотношения» [148, с. 44–55]:

$$k = (I_{002} - I_a) / I_{002}, \quad (3.11)$$

где I_{002} – интенсивность рефлекса 002,

I_a – интенсивность рассеяния при угле $2\theta \approx 19^\circ$.

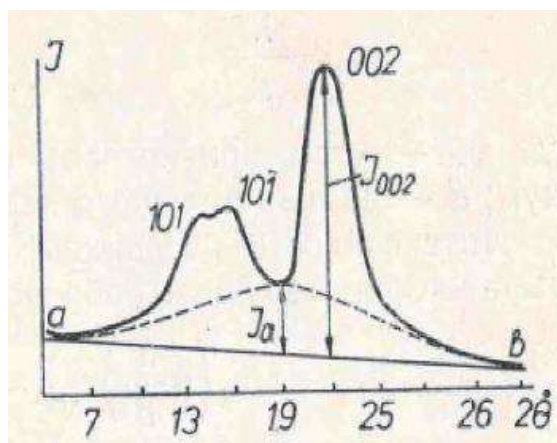


Рисунок 44 – Рентгенодиффрактограмма хлопкового волокна

В табл. 8 представлены данные по кристалличности целлюлозы исследуемых образцов ткани из хлопчатобумажных волокон.

Таблица 8 – Степень кристалличности целлюлозы хлопчатобумажных волокон

Шифр образца	Описание образца	k, степень кристалличности
1	необработанный образец	0,75
2	образец, модифицированный бicomпонентными наночастицами Cu-Ag при концентрации прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,6 мМ	0,75
3	образец, модифицированный бicomпонентными наночастицами Cu-Ag при концентрации прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1 мМ, AgNO_3 2 мМ, с добавлением $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,75

Как видно из табл. 8, степень кристалличности целлюлозы у образцов хлопчатобумажной ткани, модифицированных бicomпонентными наночастицами Cu-Ag, по сравнению с исходным необработанным образцом не изменяется и равна 0,75, что свидетельствует о том, что физико-механические свойства не ухудшаются, т.е. в результате обработки не произошла аморфизация материала.

Прочность фиксации наночастиц в субстратах характеризовали изменением окраски в процессе многократных стирок в соответствии с ГОСТ Р ИСО 105-C06-2011 [132] (табл. 9).

Таблица 9 – Устойчивость окраски модифицированных хлопчатобумажных тканей к стиркам

№	Условия получения наночастиц	Показатели стирки по ГОСТ Р ИСО 105-C06-2011				
		1 стирка 40 °С 30 мин	2 стирка 50 °С, 30 мин	3 стирка 60 °С, 45 мин	4 стирка 70 °С, 45 мин	5 стирка 95 °С, 240 мин
1	0,3 мМ CuSO ₄ ·5H ₂ O 0,2 мМ AgNO ₃	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/4-5/5	5/4-5/5
2	0,3 мМ CuSO ₄ ·5H ₂ O 0,3 мМ AgNO ₃	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/4-5/5	5/4-5/5
3	0,3 мМ CuSO ₄ ·5H ₂ O 0,2 мМ AgNO ₃ с введением NaOH	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/4-5/5	5/4-5/5
4	0,3 мМ CuSO ₄ ·5H ₂ O 0,2 мМ AgNO ₃ с введением NH ₃ ·H ₂ O	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/4-5/5	5/4-5/5
5	2 мМ CuSO ₄ ·5H ₂ O 1 мМ AgNO ₃ с введением NH ₃ ·H ₂ O	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/4/5	5/4/5

Образцы показали высокую устойчивость к многократным стиркам, что свидетельствует о прочном закреплении наночастиц. Это подтверждается и спектрами отражения (рис. 45).

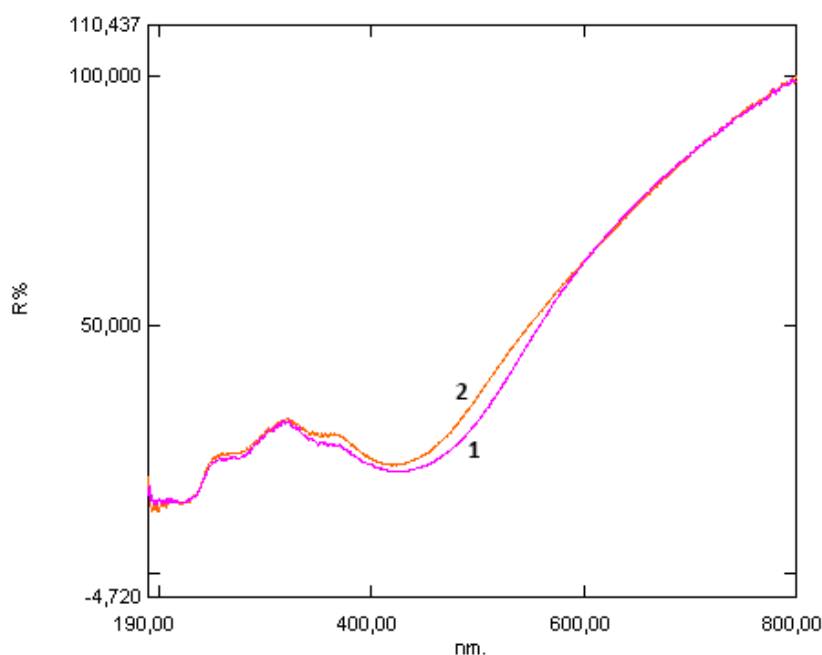


Рисунок 45 – Спектры отражения образцов модифицированной хлопчатобумажной ткани до (1) и после (2) испытаний на устойчивость к стирке

Прочная фиксация свидетельствует в пользу образования химической связи наночастиц с функциональными группами субстрата в дополнение к физическим взаимодействиям (рис. 41).

Устойчивость к микробиологическому разрушению изучали в соответствии с ГОСТ 9.060-75 [135]. Сущность метода заключается в том, что ткани подвергают воздействию естественного комплекса почвенной микрофлоры путем нанесения на поверхность ткани специальной смеси. Устойчивость к микробиологическому разрушению определяют по изменению разрывной нагрузки. Продолжительность испытаний составляла 10 суток. Разрывную нагрузку определяли в соответствии с ГОСТ 3813-72 на разрывной машине РТ-250М. Полученные данные представлены в табл. 10.

Таблица 10 – Устойчивость к микробиологическому разрушению образцов хлопчатобумажной ткани

№	Образец, краткое описание	удлинение, мм		Разрывная нагрузка, кгс		Коэффициент устойчивости к микробиологическому разрушению П, %
		исх	после теста в почве	исх	после теста в почве	
1	Хлопчатобумажная ткань необработанная	14	7	17,2	2,6	15,12
2	Хлопчатобумажная ткань, модифицированная Cu-Ag 0,3 мМ CuSO ₄ ·5H ₂ O 0,2 мМ AgNO ₃	16	15	22,9	22,9	100,00
3	Хлопчатобумажная ткань модифицированная Cu 3 мМ CuSO ₄ ·5H ₂ O	14	15	22,4	22	98,21
4	Хлопчатобумажная ткань, модифицированная Ag 0,2 мМ AgNO ₃	14	14	19	17,3	91,05

Хлопчатобумажная ткань с наночастицами меди, серебра и биметаллическими устойчива к микробиологическому разрушению, т.к. П ≥ (80±5) % во всех случаях обработки. Вместе с тем, образец с биметаллическими наночастицами показал наилучший результат в сравнении с образцами, содержащими монометаллические наночастицы только меди или серебра.

Известно, что в процессе обработки целлюлозного текстильного материала в результате физико-химических воздействий, приводящих к частичной деполимеризации и окислительным процессам, в структуре полимера появляется некоторое количество карбоксильных групп. Проведено определение количества мкг-экв карбоксильных групп на 100 г абсолютно сухого волокна для хлопчатобумажных тканей, подвергнутых испытаниям в почве. Результаты представлены в табл. 11 и 12.

Таблица 11 – Определение карбоксильных групп в целлюлозном волокне по методу Флери и Шнейдера

№	Образец, краткое описание	X, мкг-экв. карбоксильных групп/100 г абс. сух. волокна	
		до испытаний в почве	после выдержки в почве 10 суток
1	Хлопчатобумажная ткань необработанная	3,2	7,9
2	Х/б ткань Cu-Ag 0,3 мМ CuSO ₄ ·5H ₂ O 0,2 мМ AgNO ₃	3,3	3,5
3	Х/б ткань AgNO ₃ 0,2 мМ	3,2	5,7
4	Х/б ткань CuSO ₄ ·5H ₂ O 3 мМ	3,3	5,4

Таблица 12 – Определение карбоксильных групп в целлюлозном волокне титрованием раствором NaOH

№	Образец, краткое описание	X, мкг-экв. карбоксильных групп/100 г абс. сух. волокна	
		до испытаний в почве	после выдержки в почве 10 суток
1	Хлопчатобумажная ткань необработанная	3,3	7,2
2	Х/б ткань Cu-Ag 0,3 мМ CuSO ₄ ·5H ₂ O 0,2 мМ AgNO ₃	3,4	3,5
3	Х/б ткань AgNO ₃ 0,2 мМ	3,4	5,1
4	Х/б ткань CuSO ₄ ·5H ₂ O 3 мМ	3,3	4,8

Увеличение количества карбоксильных групп в необработанном хлопчатобумажном материале свидетельствует об окислении гидроксильных групп целлюлозы до карбоксильных в результате воздействия почвенной микрофлоры,

влаги, кислорода и др. Данные, представленные в табл. 11 и 12, свидетельствуют об увеличении устойчивости к микробиологическому окислению у модифицированных образцов, т.к. увеличение количества карбоксильных групп в субстрате незначительное по сравнению с исходным образцом.

На рис. 46 представлены фотографии хлопчатобумажной ткани, обработанной 1 %-ным раствором метиленового голубого для определения степени повреждения ткани.



Рисунок 46 – Образцы хлопчатобумажной ткани, обработанные раствором метиленового голубого: 1 – исходный образец, 2 – образец, выдержанный в почве; 3 – образец с НЧ Cu-Ag; 4 – образец с НЧ Cu-Ag, выдержанный в почве; 5 – образец с НЧ Ag; 6 – образец с НЧ Ag, выдержанный в почве

Как видно из рис. 46 наибольшую устойчивость к микробиологическому разрушению показал образец хлопчатобумажной ткани с биметаллическими наночастицами медь-серебро Cu–Ag.

В табл. 13 представлены результаты теста на токсичность модифицированной хлопчатобумажной ткани по чувствительности дрожжевой культуры *S. cerevisiae* [136].

Таблица 13 – Результаты теста на токсичность модифицированной хлопчатобумажной ткани по росту дрожжей *S. cerevisiae*

№	Образец, краткое описание	Оптическая плотность (D) при $\lambda = 650$ нм	D при $\lambda = 650$ нм через 48 ч
0	Контрольный раствор	1,965	2,179
1	Хлопчатобумажная ткань исходная	1,965	2,120
2	Х/б ткань с НЧ Cu-Ag 0,3 мМ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,2 мМ AgNO_3	1,965	2,150
3	Х/б ткань с НЧ Cu-Ag 1 мМ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 2 мМ AgNO_3	1,965	2,040

продолжение табл. 13			
4	Х/б ткань с НЧ Ag 0,2 мМ AgNO ₃	1,965	2,152
5	Х/б ткань с НЧ Ag 0,5 мМ AgNO ₃	1,965	2,157

Как видно из данных, представленных в табл. 13, угнетение роста дрожжевой культуры *S. cerevisiae* не наблюдается. Это свидетельствует о том, что модифицированные материалы с наночастицами не обладают токсичностью.

Кроме того, проведенные исследования цитотоксических свойств модифицированного образца хлопчатобумажной ткани на клетках мыши и человека в соответствии с требованиями ГОСТ 10993-5-2011 также показали отсутствие цитотоксического действия.

Лабораторные испытания обработанной хлопчатобумажной ткани на стойкость к воздействию плесневых грибов *Penicillium chrysogenum* проводились в соответствии с ГОСТ 9.048-89 [135]. Фотографии по истечении 28 суток представлены на рис. 47.



Рисунок 47 – Фотографии хлопчатобумажной ткани после испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов: а – необработанный образец; б – образец, модифицированный НЧ Cu-Ag при концентрации прекурсоров 0,3 мМ CuSO₄·5H₂O, 0,2 мМ AgNO₃

Как видно на рис. 47, образовавшиеся на хлопчатобумажной ткани биметаллические наночастицы угнетают рост плесневых грибов *Penicillium chrysogenum* на ~100 %, что доказывает противогрибковые свойства наночастиц.

Исследования бактерицидных свойств *in vitro* образца хлопчатобумажной ткани с нанесенными биметаллическими наночастицами Cu-Ag при концентрациях прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1 мМ, AgNO_3 2 мМ проводили в НИИ Эпидемиологии и микробиологии им. Пастера согласно Руководства Р 4.2.2643-10 «Методы лабораторных исследований и испытаний дезинфекционных средств для оценки их эффективности и безопасности», а именно: методом погружения тест-объектов в бульон с тест-культурами. Результаты представлены в табл. 27 (п. 3.4). При проведении теста установлен бактерицидный эффект: количество выросших микроорганизмов (КОЕ/мл) *E. coli* у образца с наночастицами ($1 \cdot 10^3$) заметно ниже по сравнению с контрольной пробой ($3 \cdot 10^8$), количество микроорганизмов *S. aureus* также ниже ($5 \cdot 10^4$) по сравнению с контрольной пробой ($5 \cdot 10^8$).

Проведены исследования модифицированных образцов хлопчатобумажной ткани на наличие бактерицидного действия в отношении самых актуальных видов бактерий с точки зрения их антибиотикорезистентности: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *Enterococcus faecalis*, *Enterobacter aerogenes*. Результаты приведены в табл. 28 и 29 (п. 3.4). Образцы показали 100 % бактерицидность, в т.ч. при низкой концентрации прекурсоров 0,0009 М и после 25 стирок в соответствии с ГОСТ Р ИСО 6330-99.

Конопляное волокно (пенька)

Разработанный способ модификации целлюлозосодержащих материалов апробирован на разных видах волокон. Бикомпонентные наночастицы Cu-Ag синтезированы в структуре и на поверхности пеньковых волокон. С помощью спектрофотометра *Gretag Macbeth* зафиксированы минимумы спектров отражения при длине волны 420–430 нм. Подтверждён сделанный ранее вывод о том, что предварительная обработка аскорбиновой кислотой незначительно увеличивает количество образовавшихся наночастиц и приводит к образованию агрегатов на поверхности субстрата, что объясняется увеличением скорости восстановления

ионов металлов до нульвалентной формы и, как следствие, неполной диффузии их внутрь пористой структуры материала и невозможности фиксации прочными химическими связями в дополнение к физическим.

В результате титрования остаточных растворов после синтеза наночастиц установлено, что восстановление ионов серебра и меди из растворов их солей при концентрациях $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ и AgNO_3 0,1–0,3 мМ при модификации протекает практически на 100 %.

Размеры образовавшихся наночастиц медь-серебро на поверхности пеньковых волокон зафиксированы с помощью сканирующего электронного микроскопа *JEOL JSM-6390 LA* и составляют 46–61 нм (рис. 48). Наблюдается наличие и более мелких по размеру наночастиц.

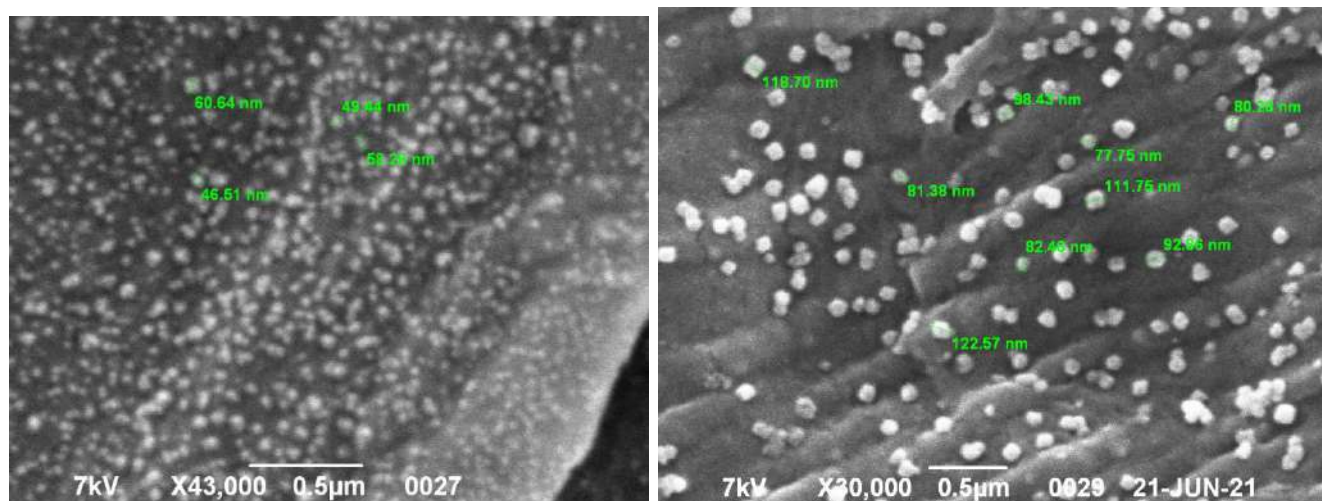


Рисунок 48 – Микрофотографии пенькового волокна, модифицированного бикомпонентными наночастицами Cu-Ag

ИК-спектры образцов пенькового волокна, зафиксированные с помощью инфракрасного Фурье спектрометра *Shimadzu FTIR-8400S*, коррелируют с ИК-спектрами хлопчатобумажной ткани. У пенькового волокна, модифицированного бикомпонентными наночастицами медь-серебро, наблюдались изменения в области $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ и $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, предположительно по причине участия ОН-групп в образовании координационных связей с наночастицами (см. рис. 41).

Волокнистые материалы из льняных волокон

Ткани из льняных волокон подвергали модификации биметаллическими наночастицами Cu-Ag и монометаллическими наночастицами Ag и Cu по разработанному способу.

На рис. 49 представлены спектры отражения образцов ткани из льняных волокон с нанесенными металлическими наночастицами, зафиксированные с помощью спектрофотометра фирмы *Shimadzu UV-2401 PC*.

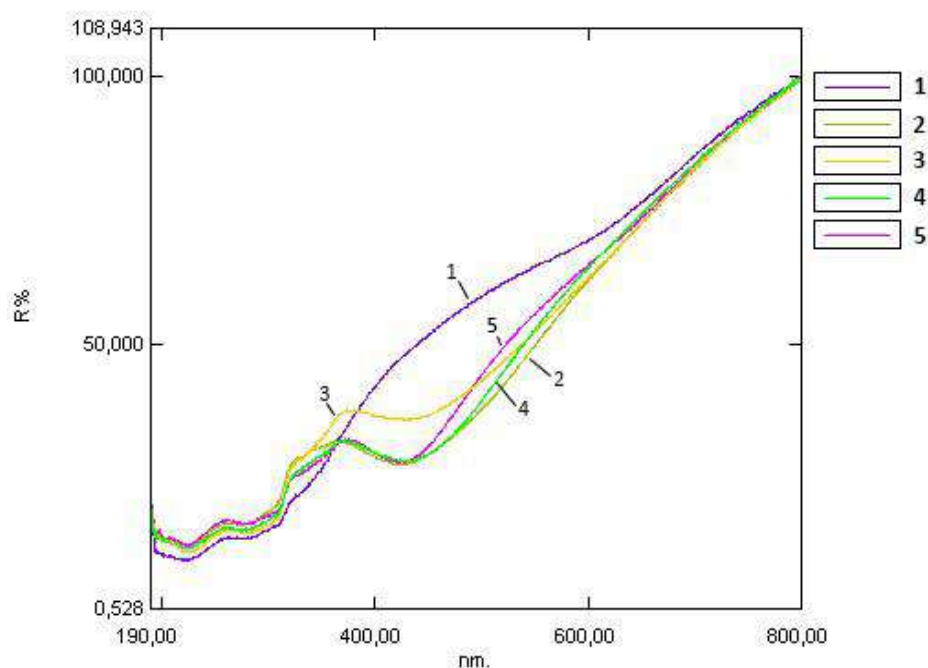


Рисунок 49 – Спектры отражения льняной ткани: 1 – необработанный образец; 2 – модифицированный НЧ Cu-Ag при исходной концентрации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,2 мМ; 3 – модифицированный НЧ Cu-Ag при исходной концентрации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,5 мМ, AgNO_3 0,3 мМ; 4 – модифицированный НЧ Cu-Ag 3:3 при исходной концентрации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,3 мМ; 5 – модифицированный НЧ Ag при исходной концентрации AgNO_3 0,3 мМ

Как видно из рис. 49 минимумы спектров отражения модифицированных образцов льняной ткани находятся в диапазоне длин волн 420–430 нм. Это свидетельствует об образовании биметаллических наночастиц с оболочкой из серебра.

Проведено титрование остаточных растворов после синтеза наночастиц для определения восстановленных катионов серебра и меди. Установлено, что

восстановление ионов серебра и меди из растворов их солей при концентрациях $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ и AgNO_3 0,1–0,3 мМ протекает практически на 100 %.

При проведении *микроскопических исследований льняной ткани*, модифицированной бикомпонентными наночастицами Cu-Ag при исходной концентрации солей $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,2 мМ с помощью сканирующего электронного микроскопа *JEOL JSM-6390 LA*, установлены размеры наночастиц от 50 до 117 нм (рис. 50, а). Кроме того, зафиксировано наличие более маленьких частиц <50 нм, размеры которых было сложно определить с помощью программного обеспечения микроскопа.

Вместе с тем, микроскопические исследования образца льняной ткани с бикомпонентными наночастицами Cu-Ag, предварительно обработанного в растворе восстановителя – аскорбиновой кислоты, показали наличие агрегатов на поверхности материала (рис. 50, б), состоящих из частиц размером 200–400 нм.

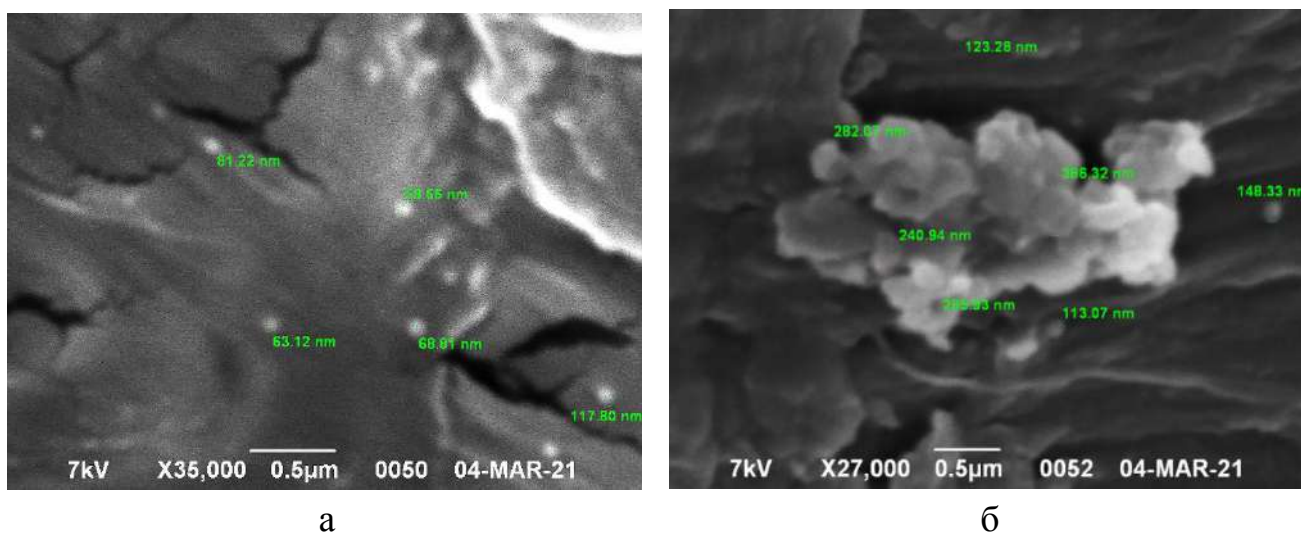


Рисунок 50 – Микрофотография льняной ткани с бикомпонентными наночастицами Cu-Ag: а – без введения восстановителя; б – с предварительной обработкой в растворе восстановителя

Подтверждается, что присутствие в волокнистом субстрате аскорбиновой кислоты препятствует равномерному распределению ионов в свободном объеме субстрата и ионы металлов не успевают образовать связи с функциональными группами субстрата, восстанавливаясь в растворе за счет взаимодействия с аскорбиновой кислотой. Таким образом, на поверхности субстрата образуются

агрегаты, которые при стирке вымываются, о чем свидетельствует высветление окраски образца.

Спектры, полученные с помощью ИК-Фурье спектрометра *Shimadzu FTIR-8400S*, для образца льняной ткани, модифицированного биметаллическими наночастицами медь-серебро при исходных концентрациях солей $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,2 мМ, коррелируют с ИК-исследованиями хлопчатобумажной ткани.

На рис. 51 представлены кривые интенсивности рентгеновского рассеяния льняных тканей.

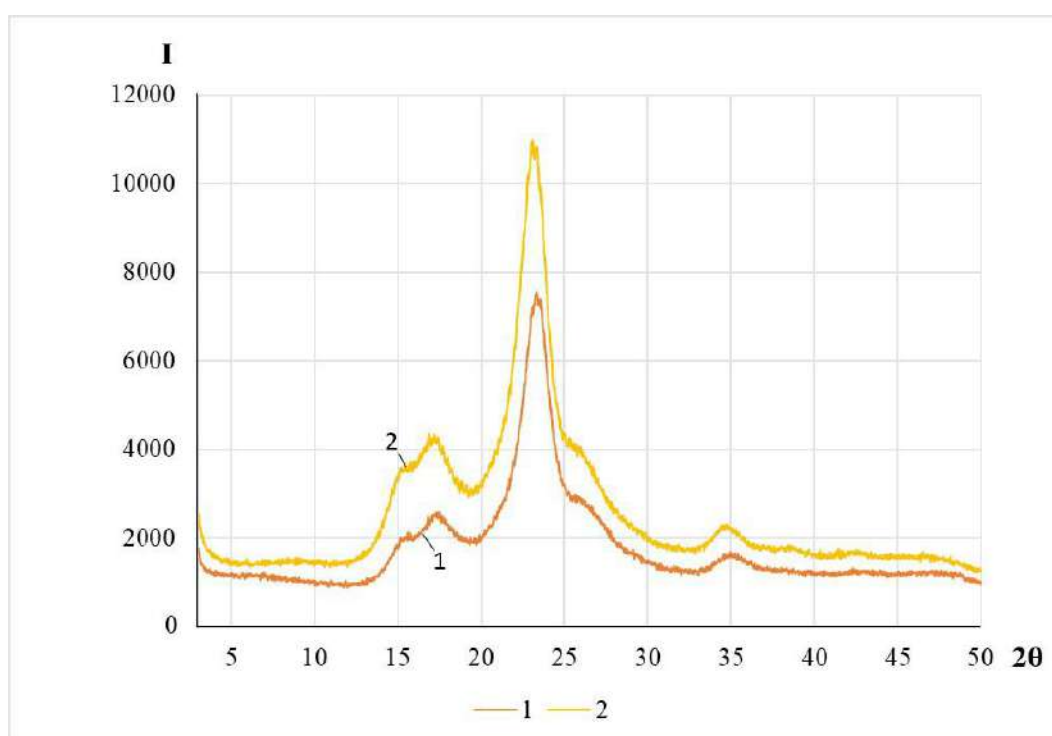


Рисунок 51 – Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния льняных тканей:

1 – исходный образец; 2 – образец, модифицированный НЧ Cu-Ag при концентрации прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,2 мМ

Положения основных рефлексов на рентгенодифрактограмме у образцов тканей из льняных волокон находятся в области, характерной для полиморфной модификации целлюлозы I, на что указывают рефлексы при $2\theta \sim 14.5^\circ$; 16.5° ; 23° и 34.5° (рис. 51). На основе экваториальной дифракционной кривой целлюлозы определялась степень кристалличности k по формуле (3.11) [147, с. 44–55] и

составила 0,86 для исходного образца и 0,84 для модифицированного образца льняной ткани, что может свидетельствовать в пользу сохранности физико-механических показателей субстрата.

Модифицированные льняные ткани подвергали многократным стиркам в соответствии с ГОСТ Р ИСО 105-C06-2011 [132] для определения прочности фиксации наночастиц в субстратах. Показатели устойчивости к стиркам составили 5/5/5 для образцов льняной ткани, модифицированных НЧ Cu-Ag без применения восстановителя, даже в условиях температуры кипения в течение 240 минут (5-ая стирка) и 5/3-4/5 для образцов, модифицированных НЧ Cu-Ag с предварительной обработкой в растворе восстановителя. Это объясняется наличием значительного количества агрегатов на поверхности субстрата, закрепленных непрочными физическими связями.

На рис. 52 представлены спектры отражения образцов льняной ткани с нанесенными биметаллическими наночастицами Cu-Ag до и после испытаний на устойчивость к стирке. Концентрация прекурсоров: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,2 мМ.

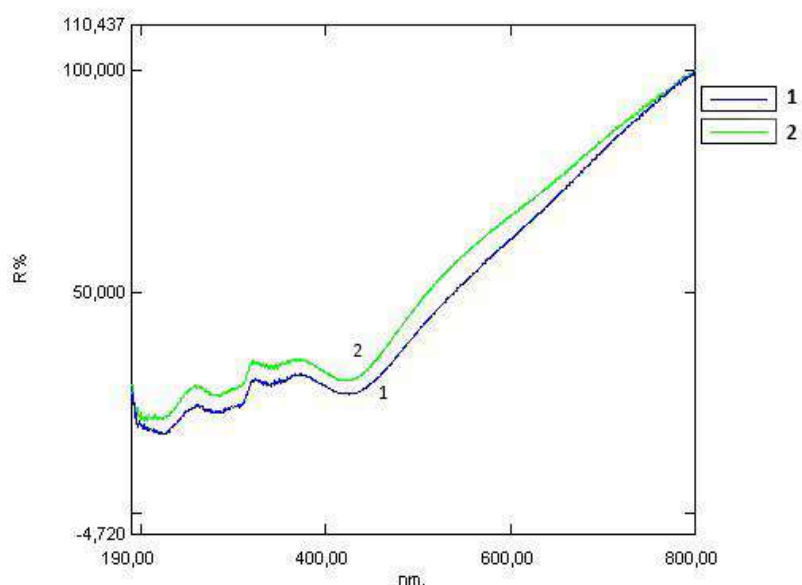


Рисунок 52 – Спектры отражения образцов льняной ткани с НЧ Cu-Ag до (1) и после (2) испытаний на устойчивость к стирке

Из рис. 52 видно, что разница коэффициентов отражения образца до и после 5-ти стирок по ГОСТ [132] составляет около 3 %.

В табл. 14 представлены результаты теста на токсичность модифицированной льняной ткани по чувствительности дрожжевой культуры *S. cerevisiae*.

Таблица 14 – Результаты теста на токсичность модифицированной льняной ткани по росту дрожжей *S. cerevisiae*

№	Образец, краткое описание	Оптическая плотность (D) при $\lambda = 650$ нм	D при $\lambda = 650$ нм через 48 ч
0	Контрольный раствор	1,965	2,179
1	Льняная ткань необработанная	1,965	2,131
2	Льняная ткань, модифицированная Cu-Ag 0,5 мМ CuSO ₄ ·5H ₂ O 0,3 мМ AgNO ₃	1,965	2,131

Как видно из данных, представленных в табл. 14, угнетение роста дрожжевой культуры *S. cerevisiae* не наблюдается. Это свидетельствует о том, что модифицированные материалы с наночастицами не обладают токсичностью.

Полимерные материалы из гидратцеллюлозных вискозных волокон

Ткани из гидратцеллюлозных вискозных волокон подвергали модификации биметаллическими наночастицами Cu-Ag и монометаллическими наночастицами Ag и Cu для сравнения антимикробных свойств.

На рис. 53 представлены спектры отражения тканей из гидратцеллюлозных вискозных волокон, зафиксированные с помощью спектрофотометра фирмы *Shimadzu UV-2401 PC*.

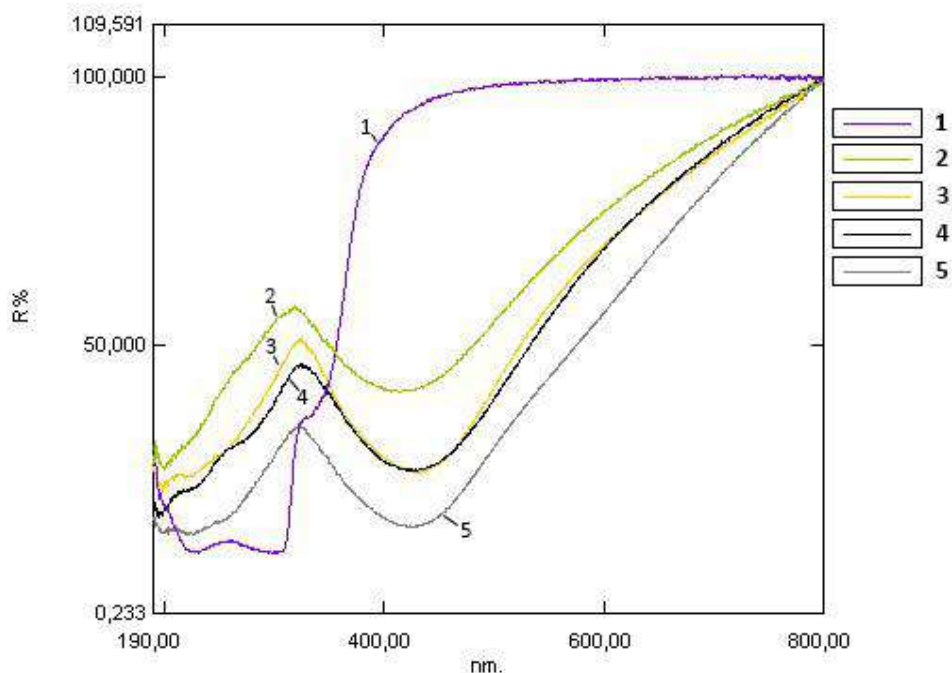


Рисунок 53 – Спектры отражения ткани из гидратцеллюлозных вязкозных волокон:

1 – необработанный образец; 2 – обработка AgNO_3 0,2 мМ; 3 – обработка $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,3 мМ; 4 – обработка $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,5 мМ, AgNO_3 0,3 мМ; 5 – обработка $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1 мМ, AgNO_3 2 мМ

Как видно из рис. 53, минимумы спектров отражения находятся в диапазоне длин волн 420–430 нм для образцов с биметаллическими наночастицами медь-серебро и для образца с наночастицами серебра при всех исследуемых концентрациях. Это свидетельствует в пользу того, что образующиеся бикомпонентные наночастицы состоят из медного ядра, покрытого оболочкой из нульвалентного серебра.

Проведено титрование остаточных растворов после синтеза биметаллических наночастиц для определения восстановленных катионов серебра и меди. Установлено, что восстановление ионов серебра и меди из растворов их солей при концентрациях $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ и AgNO_3 0,1–0,3 мМ протекает на 100 % и 99,7–99,8 %, соответственно, как в случае предварительной обработки в растворе аскорбиновой кислоты, так и без предварительной обработки. Поэтому

введение аскорбиновой кислоты не целесообразно, тем более, что при ее использовании образуются агрегаты на поверхности субстрата.

Проведены исследования влияния гидрата аммиака на процесс формирования биметаллических наночастиц.

В табл. 15 представлены коэффициенты отражения образцов тканей из гидратцеллюлозных вискозных волокон, зафиксированные с помощью спектрофотометра *Gretag Macbeth*, а также значения функции Гуревича-Кубелки-Мунка (K/S), которая характеризует интенсивность окраски. Концентрация прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,2 мМ.

Таблица 15 – Коэффициент отражения и значения функции Гуревича-Кубелки-Мунка для тканей из гидратцеллюлозных вискозных волокон

λ , нм	исходный образец		образец с НЧ Cu-Ag, pH 7		образец с НЧ Cu-Ag, pH 9	
	R, %	K/S	R, %	K/S	R, %	K/S
380	44,18	0,352	18,71	1,767	13,08	2,880
390	46,25	0,312	19,26	1,693	13,04	2,900
400	48,35	0,276	19,1	1,713	12,85	2,955
410	50,39	0,244	18,54	1,788	12,29	3,127
420	52,05	0,221	18,14	1,845	11,88	3,259
430	53,64	0,201	18,08	1,850	11,89	3,261
440	55,25	0,182	18,42	1,807	12,23	3,15
460	58,74	0,135	20,25	1,571	13,7	2,718
480	61,99	0,118	23,51	1,246	16,3	2,149
500	64,81	0,096	27,61	0,949	19,65	1,643

Данные, представленные в табл. 15, свидетельствуют о значительной интенсификации процесса образования биметаллических наночастиц в субстрате при pH 9.

Качественную оценку поверхности обработанных волокнистых материалов из гидратцеллюлозных вискозных волокон, а также размер синтезированных

наночастиц определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа *JEOL JSM-6390 LA*. На рис. 54 представлена микрофотография образца, модифицированного бикомпонентными наночастицами Cu-Ag при концентрациях прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,2 мМ.

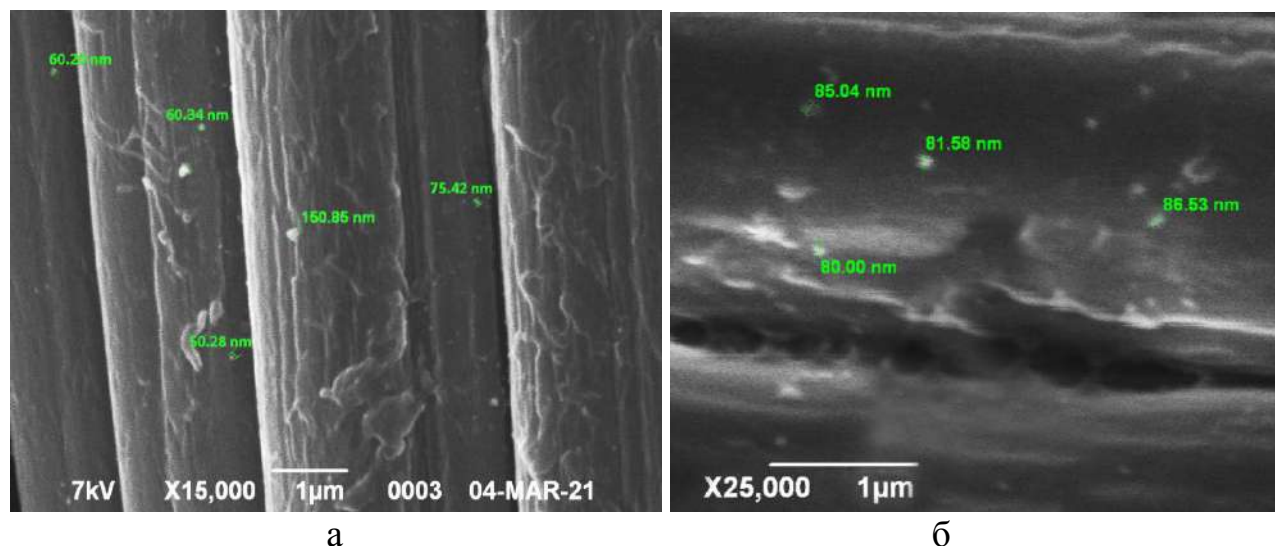


Рисунок 54 – Микрофотографии ткани из гидратцеллюлозных вискозных волокон, модифицированной наночастицами Cu-Ag: а – без введения гидрата аммиака; б – с введением гидрата аммиака

Размеры образовавшихся металлических наночастиц варьируются в диапазоне от 50 до 100 нм. Также видно наличие и более маленьких частиц, размеры которых было сложно определить с помощью программного обеспечения микроскопа. Введение гидрата аммиака приводит к более узкому распределению наночастиц по размеру – от 80 до 90 нм.

На рис. 55 представлена зафиксированная с помощью сканирующего электронного микроскопа *Tescan MIRA-3* микрофотография ткани из гидратцеллюлозных вискозных волокон, модифицированной бикомпонентными наночастицами Cu-Ag при концентрациях прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1 мМ, AgNO_3 2 мМ с введением гидрата аммиака.

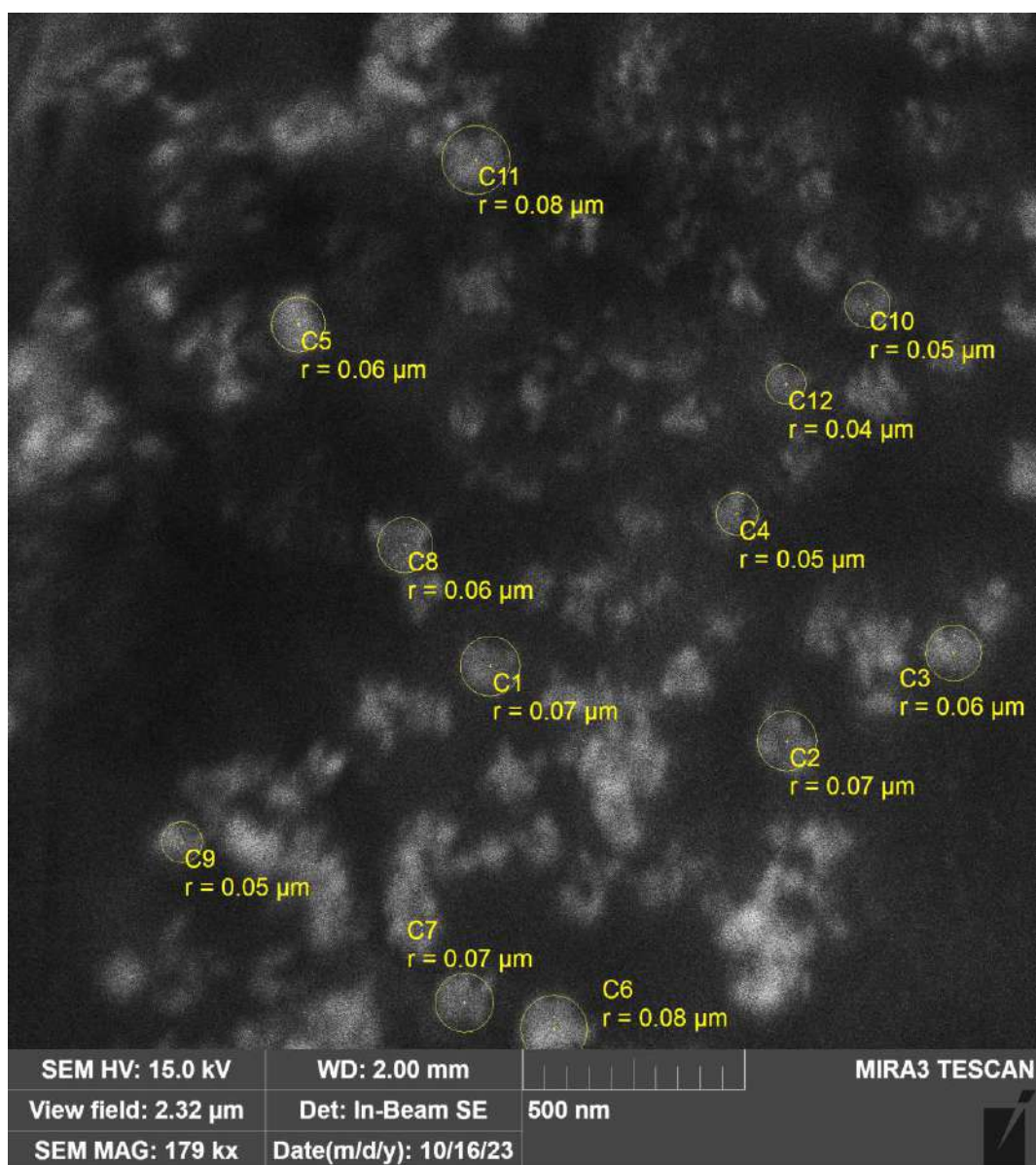


Рисунок 55 – Микрофотография ткани из гидратцеллюлозных вискозных волокон, модифицированной наночастицами Cu-Ag при высоких концентрациях прекурсоров

Как видно из рис. 55, размеры варьируются от 40 до 80 нм.

С помощью спектрометра *EDAX Orbis Micro-XRF* выполняли энерго-дисперсионную спектроскопию ткани из гидратцеллюлозных вискозных волокон, модифицированной бикомпонентными наночастицами Cu-Ag (рис. 56).

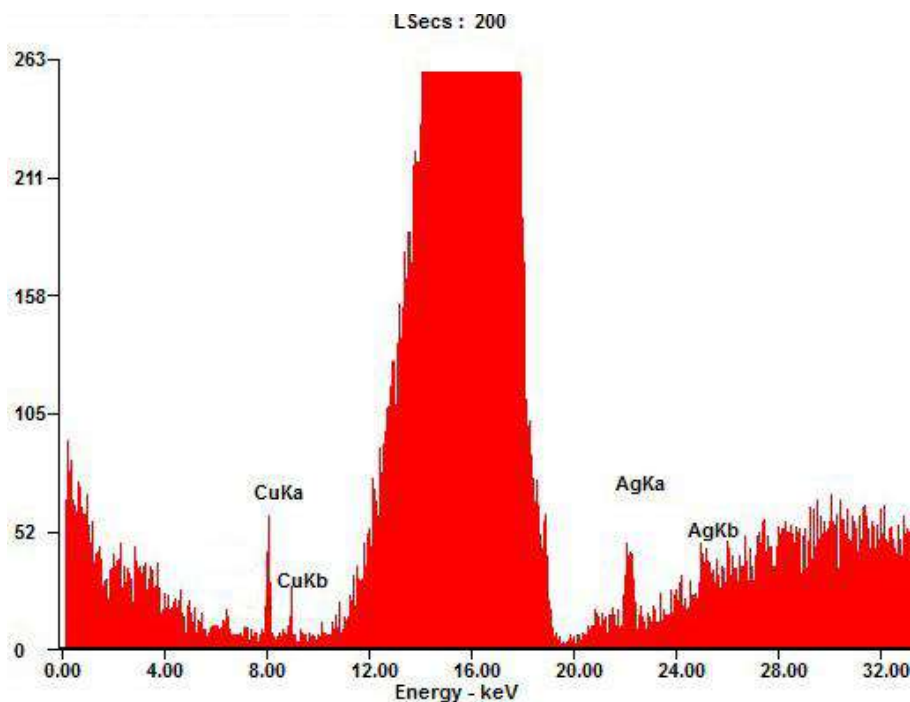
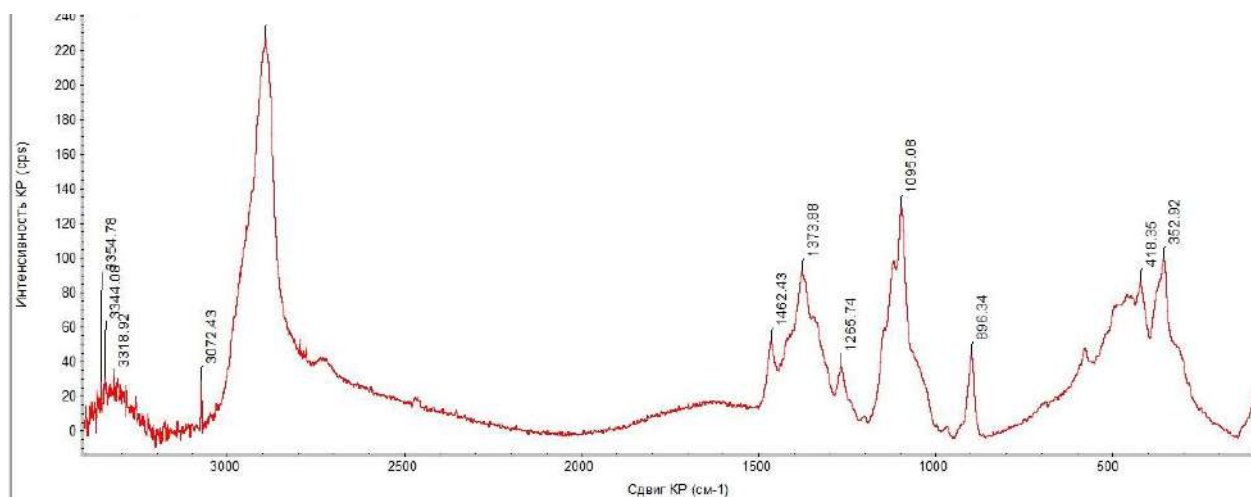


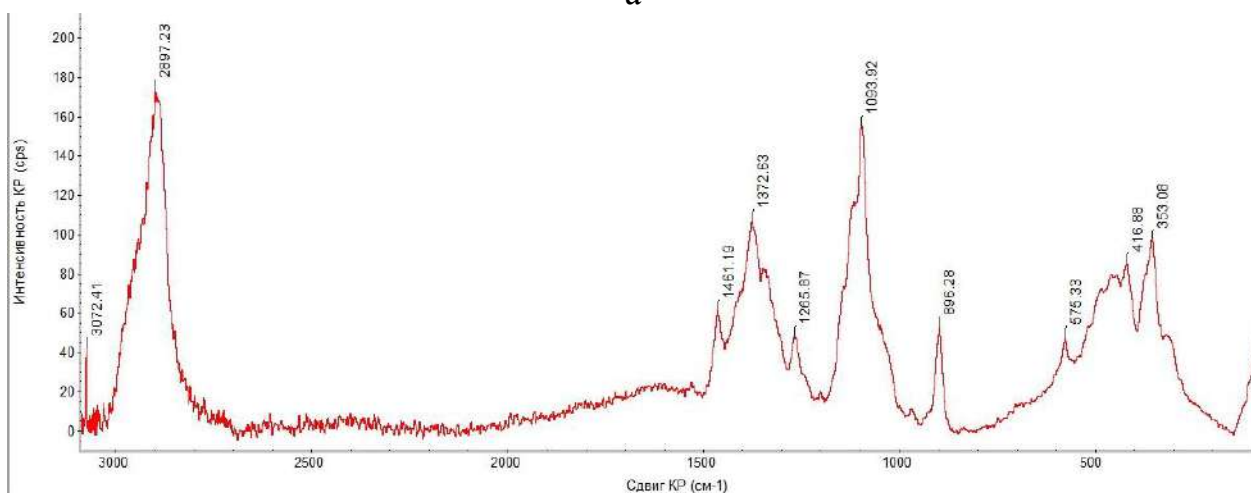
Рисунок 56 – Спектр рентгеновского излучения ткани из гидратцеллюлозных вискозных волокон, модифицированной наночастицами Cu-Ag при высоких концентрациях прекурсоров

Представленный спектр также подтверждает образование на поверхности ткани из гидратцеллюлозных волокон биметаллических наночастиц медь-серебро, энергия излучения серебра имеет более интенсивный характер по сравнению с медью.

Для определения *характера взаимодействия наночастиц и субстрата* проводили замеры спектров комбинационного рассеяния на спектрометре *DXR Raman Microscope* (рис. 57) для образцов ткани из гидратцеллюлозных вискозных волокон.



а



б

Рисунок 57 – КР-спектры ткани из гидратцеллюлозных вискозных волокон: а – без обработки; б – модифицированной НЧ Cu-Ag при концентрации прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,2 мМ

Спектры комбинационного рассеяния ткани из гидратцеллюлозных вискозных волокон характеризуются следующими частотами: $2897\text{--}2890\text{ см}^{-1}$ – колебания связей CH ; $1461\text{--}1374\text{ см}^{-1}$ – асимметричные и симметричные колебания связей CH_2 ; $1095\text{--}1094\text{ см}^{-1}$ – колебания связей C-C ; 896 см^{-1} – колебания связей C-C-O ; $520\text{--}353\text{ см}^{-1}$ – скелетные колебания C-O-C , C-C-C , O-C-C , O-C-O [145]. Интенсивность колебаний 2897 см^{-1} значительно снизилась у модифицированного образца (173 ед.) по сравнению с необработанным образцом (226 ед. при 2890 см^{-1}), наблюдается сдвиг пика на 7 см^{-1} . Также наблюдается увеличение интенсивности других колебаний на 10–20 ед. и сдвиг на $1\text{--}2\text{ см}^{-1}$ (1461 , 1372 , 1094 , 896 , 417 см^{-1}). Изменение спектра свидетельствует о перестройке молекулярной

структуры и может свидетельствовать об образовании новых связей и взаимодействии функциональных групп волокна с наночастицами.

Полученные антибактериальные волокнистые материалы из гидратцеллюлозных вискозных волокон подвергали **многократным стиркам** в соответствии с ГОСТ Р ИСО 105-C06-2011 [132] для определения прочности фиксации наночастиц в субстратах (*Приложение А*). Испытания показали прочное фиксирование образовавшихся наночастиц на поверхности и в объеме вискозного волокна – при исследуемых концентрациях прекурсоров оценка составила 5/5/5.

Испытания на устойчивость к микробиологическому разрушению проводились согласно ГОСТ 9.060-75 [134]. Полученные данные представлены в табл. 16.

Таблица 16 – Устойчивость к микробиологическому разрушению образцов тканей из гидратцеллюлозных вискозных волокон

№	Образец, краткое описание	удлинение, мм		Разрывная нагрузка, кгс		Коэффициент устойчивости к микробиологическому разрушению П, %
		исх	после теста в почве	исх	после теста в почве	
1	Ткань из гидратцеллюлозных вискозных волокон необработанная	25	5,0	24,2	1	4,13
2	Модифицированная НЧ Cu-Ag 0,3 мМ CuSO ₄ ·5H ₂ O 0,2 мМ AgNO ₃	22	22,0	21,8	20,5	94,04
3	Модифицированная НЧ Cu 0,3 мМ	20	8,0	24,5	3,1	12,65
4	Модифицированная НЧ Ag 0,2 мМ	20	6,0	23,9	2	8,37

Проведенные испытания показывают, что образцы, модифицированные биметаллическими наночастицами медь-серебро, являются устойчивыми к микробиологическому разрушению, т.к. коэффициент $P \geq (80 \pm 5) \%$. Для сравнения

проведены испытания на устойчивость к микробиологическому разрушению для заранее подготовленных образцов тканей с нанесенными наночастицами отдельно меди (0,3 мМ) и отдельно серебра (0,2 мМ). Концентрации наночастиц меди и серебра оказались недостаточными для обеспечения устойчивости к микробиологическому разрушению: для меди $\Pi = 12,65 \%$, для серебра $\Pi = 8,37 \%$. Таким образом, в случае биметаллических наночастиц медь-серебро наблюдается синергетический эффект, т. е. полученные антимикробные свойства усиливаются ($\Pi = 94,04 \%$).

Результаты исследования бактерицидных свойств *in vitro* образца ткани из гидратцеллюлозных вязкозных волокон, модифицированной 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 (п. 3.4, табл. 27), показали бактерицидный эффект: количество выросших микроорганизмов (КОЕ/мл) *E. coli* у образца с наночастицами ($2 \cdot 10^3$) снизилось по сравнению с контрольной пробой ($3 \cdot 10^8$), количество микроорганизмов *S. aureus* ($2 \cdot 10^2$) также снизилось по сравнению с контрольной пробой ($5 \cdot 10^8$).

Выводы

В ходе проведенных исследований химического синтеза биметаллических наночастиц медь-серебро (Cu-Ag) с целью модификации целлюлозосодержащих полимерных материалов установлено, что образующиеся наночастицы Cu-Ag имеют оболочку из нульвалентного серебра, что подтверждено спектрофотометрическим методом, а также кривыми интенсивности рентгеновского рассеяния. В процессе модификации наночастицами субстраты приобретают окраску: цвета от светло-желтых до темно коричневых.

Данные, полученные с помощью *Hitachi S-4700*, подтверждают образование на поверхности материала биметаллических наночастиц 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 биметаллических наночастиц Cu–Ag – в среднем от 38 до 100 нм.

Подтверждены противогрибковые и антибактериальные свойства модифицированных полимерных материалов в отношении видов бактерий, вызывающих внутрибольничные инфекции (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *Enterococcus faecalis*, *Enterobacter aerogenes*), а также устойчивость к микробиологическому разрушению. Кроме того, модифицированные полимерные материалы не являются токсичными, что подтверждено тестами по чувствительности дрожжевой культуры *S. cerevisiae*. Установлено отсутствие цитотоксического действия модифицированных образцов на клетки фибробластов мыши и человека в соответствии с требованиями ГОСТ 10993-5-2011.

Модифицированные полимерные целлюлозосодержащие материалы показали высокую бактерицидность.

За счет взаимодействия катионов металлов с функциональными группами самого субстрата, такими как –COOH, –OH, выступающими в качестве восстановителя для металлических наночастиц, происходит закрепление химическими связями в дополнение к физическим, что подтверждено ИК-Фурье спектрами и КР-спектрами. Таким образом, предполагаемый нами механизм образования и закрепления наночастиц в полимерном материале позволяет сохранять антибактериальный эффект в течение всего срока эксплуатации текстильного изделия, что подтверждено многократными стирками.

3.2.2 Модификация полипептидных полимерных материалов

Исследования процесса модификации полипептидных полимерных материалов проводили на примере натуральных волокон животного происхождения (шерсть и шелк), которые имеют в своем строении аминокислоты, включающие карбоксильную –COOH, аминогруппу –NH₂, а также –CO–NH–, –S–

S– и др. Указанные функциональные группы могут выступать восстановителем в процессе синтеза металлических наночастиц.

Предполагаемый механизм образования и закрепления наночастиц медь-серебро на волокнистых материалах из белковых волокон, как и в случае целлюлозосодержащих волокон, включает взаимодействие с функциональными группами субстрата (рис. 58) и образование прочных химических связей в дополнение к физическим.

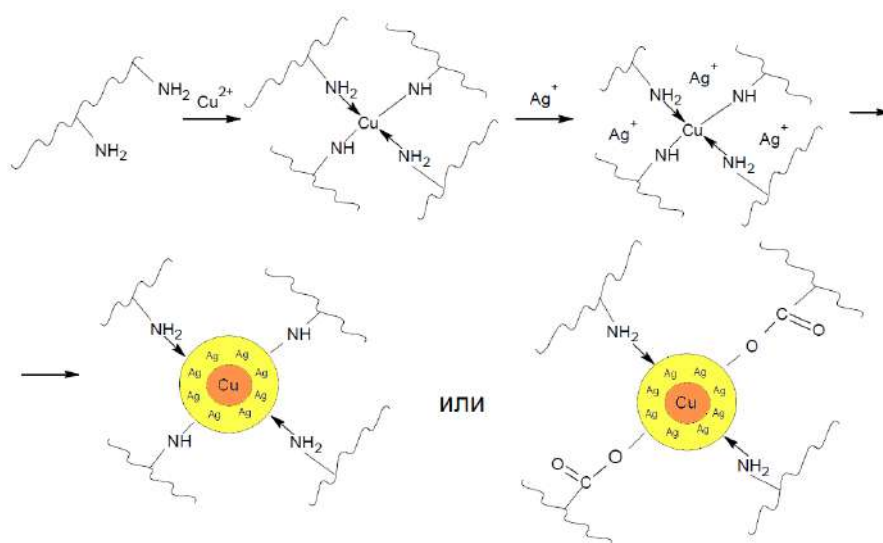


Рисунок 58 – Механизм образования и закрепления наночастиц Cu-Ag в полипептидных полимерных материалах

При синтезе наночастиц в структуре полипептидных полимерных материалов наблюдается колористический эффект: цвета от золотисто-желтого до темно коричневого (рис. 59). Причем, оттенок цвета контролируется изменением условий реакции и концентраций прекурсоров.



а



б

Рисунок 59 – Фотографии волокнистых материалов из белковых волокон, модифицированных бикомпонентными наночастицами Cu-Ag:

а – шерстяная ткань; б – натуральный шелк

Чем интенсивнее окраска полимерного материала, тем больше количество образующихся наночастиц металлов.

Для первичной структуры *α-кератина* (основа шерстяного волокна) характерно большое содержание цистеина и множество дисульфидных связей, которые служат для поддержания третичной и четвертичной структур белка. Согласно литературным источникам [101; 104], цистеин обладает восстанавливающими свойствами, в т.ч. для ионов металлов. Таким образом, помимо взаимодействия с функциональными группами, вероятно комплексообразование с участием атомов серы цистеина.

При модификации шерстяных волокнистых материалов биметаллическими наночастицами на микрофотографиях зафиксированы их размеры в пределах от 33 до 110 нм, зафиксированы минимумы отражения, характерные для ППР наночастиц серебра.

В табл. 17 представлены результаты титрования остаточных ванн по методу Фольгарда для определения восстановленных катионов серебра и йодометрического титрования для определения восстановленных катионов меди. 1,2,3 – образцы, обработанные в растворах $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ и AgNO_3 0,1, 0,2 и 0,3 мМ, соответственно.

Таблица 17 – Определение количества восстановленных катионов меди и серебра
в остаточных ваннах

№	Определение количества Ag^+			Определение количества Cu^{2+}		
	Кол-во ионов Ag^+ в исх. растворе, мг/мл	Кол-во ионов Ag^+ в растворе после восстановления, мг/мл	Отношение восстан. ионов Ag^+ к исходному количеству, %	Кол-во ионов Cu^{2+} в исх. растворе, мг/мл	Кол-во ионов Cu^{2+} в растворе после восстановления, мг/мл	Отношение восстан. ионов Cu^{2+} к исходному количеству, %
1	0,012	0,000017	99,8	0,02	0	100
2	0,023	0,000017	99,9	0,02	0	100
3	0,034	0,000017	99,9	0,02	0	100

Как видно из представленных в табл. 17 данных, все ионы меди и практически все ионы серебра были восстановлены в ходе реакции.

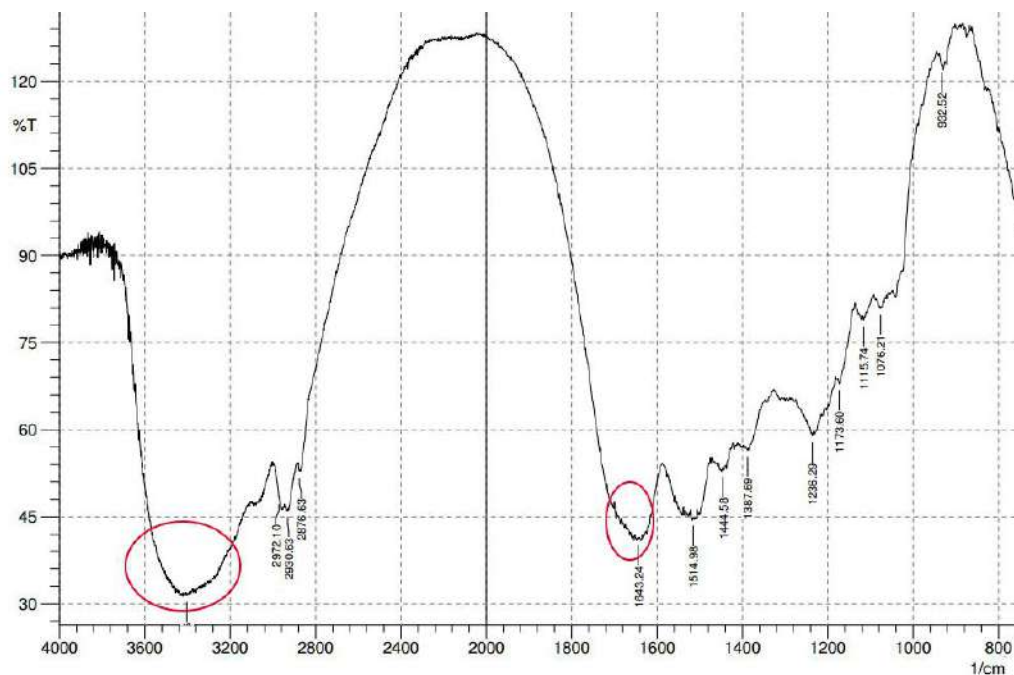
В табл. 18 представлены коэффициенты отражения образцов шерстяной пряжи, зафиксированные с помощью спектрофотометра *Gretag Macbeth*, а также значения функции Гуревича-Кубелки-Мунка (K/S), которая характеризует интенсивность окраски. Концентрация прекурсоров $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,3 мМ, $AgNO_3$ 0,2 мМ.

Таблица 18 – Коэффициент отражения и значения функции Гуревича-Кубелки-Мунка для тканей из гидратцеллюлозных вискозных волокон

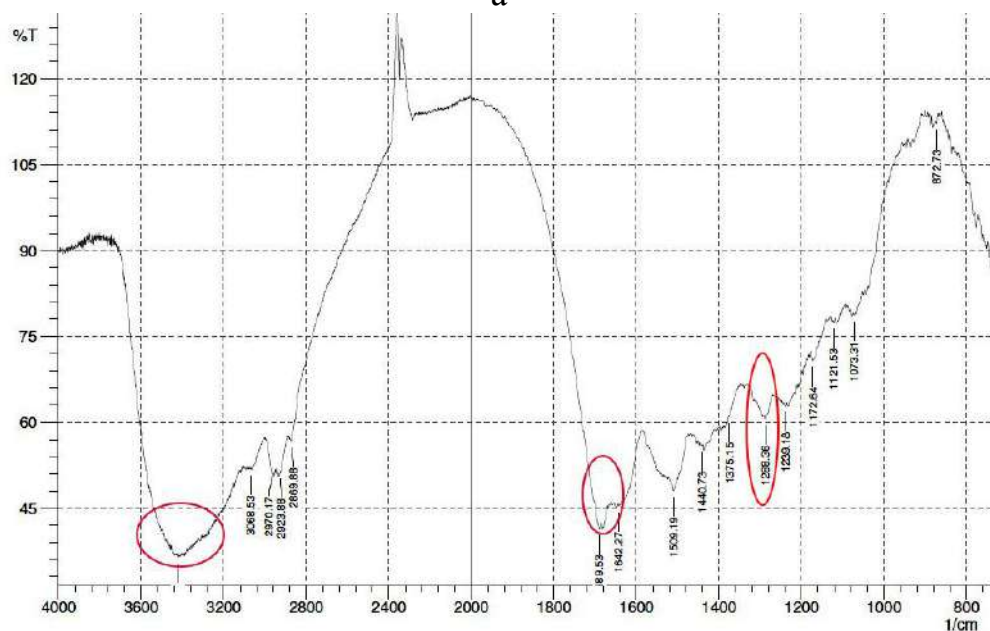
λ , нм	исходный образец		образец с НЧ Cu-Ag, pH 7	
	R, %	K/S	R, %	K/S
380	14,2	2,592	3,61	12,88
390	14,48	2,524	3,00	15,68
400	15,05	2,387	2,63	18,00
410	15,99	2,206	2,61	18,20
420	17,16	1,999	2,78	16,85
430	18,33	1,816	2,98	15,70
440	19,44	1,669	3,2	14,64
460	21,46	1,433	3,71	12,53
480	23,32	1,262	4,45	10,26
500	25,05	1,120	5,27	8,49

Данные, представленные в табл. 18, свидетельствуют об образовании наночастиц с серебряной оболочкой, т.к. минимум зафиксирован при длине волны 410 нм.

На рис. 60 представлены ИК-спектры шерсти, полученные с помощью инфракрасного Фурье спектрометра *Shimadzu FTIR-8400S*.



а



б

Рисунок 60 – ИК-спектры образцов шерсти:

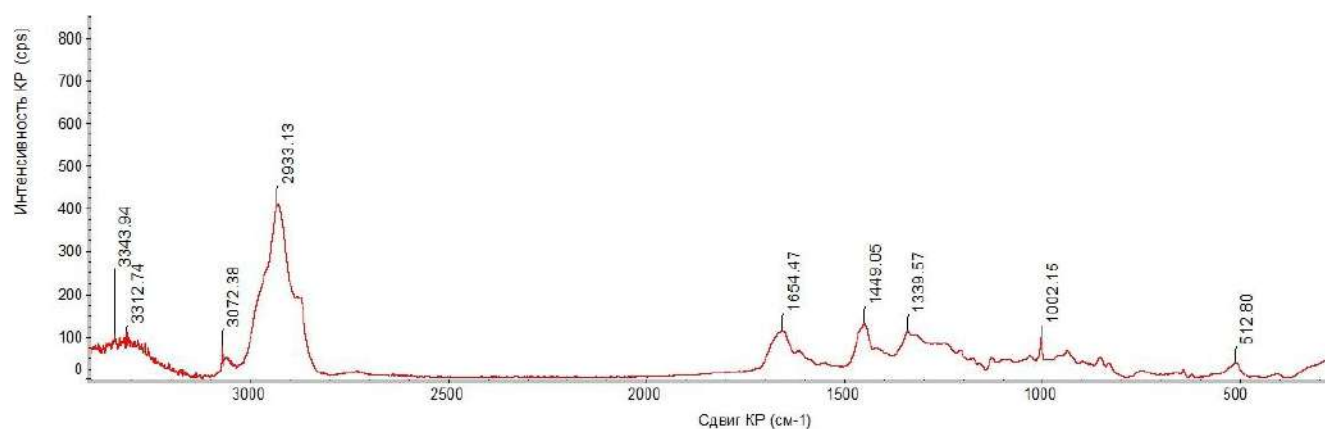
а – исходный образец; б – образец, модифицированный НЧ Cu-Ag при концентрациях прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,0003 М и AgNO_3 0,0006 М

Спектры шерстяного субстрата характеризуются следующими полосами поглощения при частотах: 3403–3407 см^{-1} – валентные колебания (ВК) групп –СО–NH–; 3400–3200 см^{-1} – ВК групп –NH₂; 2972–2859 см^{-1} – ВК связей в группах –CH₂–, –CH₃; 1643–1629 см^{-1} – деформационные колебания (ДК) NH₃⁺, аминокислотная полоса I; 1515–1513 см^{-1} – ДК NH₃⁺, аминокислотная полоса II; 1480–1440 см^{-1} – ДК групп –CH₂–; 1385–1370 см^{-1} – ДК групп –CH₃; 1173 см^{-1} – ВК связей С–О в группах –СООН [143; 144]. Данные представлены в табл. в *приложении Б*.

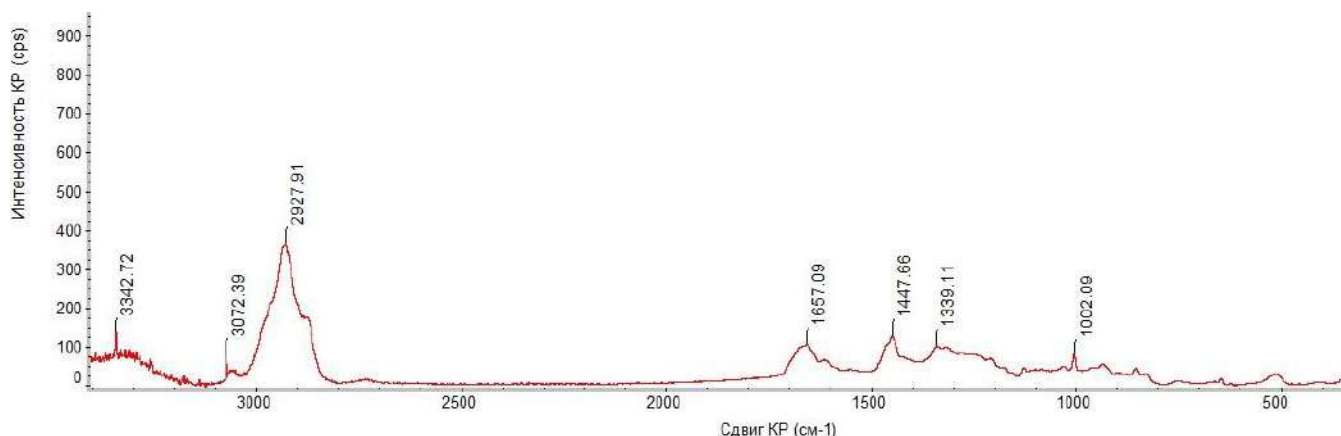
Установлено, что происходят структурные изменения: у образца шерсти с наночастицами Cu-Ag зафиксирован пик полосы поглощения при 3068,53 см^{-1} , характеризующий валентные колебания NH₃⁺, 1689,53 см^{-1} – валентные колебания С=О, а также 1288 см^{-1} – валентные колебания –С–О–. Основываясь на полученных данных, можно предположить участие функциональных групп –NH₂ и –СООН в образовании наночастиц (см. рис. 58).

На рис. 61 представлены КР-спектры, полученные методом комбинационного рассеяния на спектрометре *DXR Raman Microscope*.

Спектры комбинационного рассеяния шерстяного субстрата характеризуются следующими частотами: 3070–2927 см^{-1} асимметричные и симметричные колебания связей CH₂; 1690–1600 см^{-1} – колебания связей С=О в карбонильных группах (амид I); 1340 и 1450 см^{-1} – колебания групп –CH₂ и –COO⁻; 1002 см^{-1} – колебания связей NCH (амид III); 512 см^{-1} – колебания связей S–S. Перечисленные колебания соответствуют характерным колебаниям шерстяного волокна [145; 146].



а



б

Рисунок 61 – КР-спектры шерсти: а – без обработки; б – модифицированной НЧ Cu-Ag при концентрации прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,5 мМ и AgNO_3 0,2 мМ

Наблюдается изменение интенсивности КР и положения основных пиков у образца (снижение интенсивности колебания связей S–S при 512 см^{-1} в 2 раза), модифицированного НЧ Cu-Ag, что может говорить о взаимодействии функциональных групп $-\text{COO}^-$ и S–S субстрата с ионами металлов с образованием наночастиц.

Структуру модифицированных шерстяных материалов изучали с помощью рентгеновского дифрактометра *PANalitical X'Pert PRO Extended*.

На рис. 62 представлены кривые интенсивности рентгеновского рассеяния шерстяного субстрата: 1 – необработанный образец; 2 – модифицированный наночастицами Ag при концентрации AgNO_3 0,5 мМ; 3 – модифицированный бикомпонентными наночастицами Cu-Ag при концентрации прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,2 мМ; 4 – модифицированный бикомпонентными наночастицами Cu-Ag при концентрации прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,6 мМ, с добавлением $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до pH 9.

Основные дифракционные рефлексы для волокон шерсти находятся в области $2\theta \sim 9,25^\circ$ и $20,6^\circ$. Основной вклад в рассеяние рентгеновских лучей субстратом вносят аморфные области, характеризующиеся диффузным гало с

максимумом при $2\theta = 20,6^\circ$, что свидетельствует о низкой степени кристалличности волокон шерсти [149].

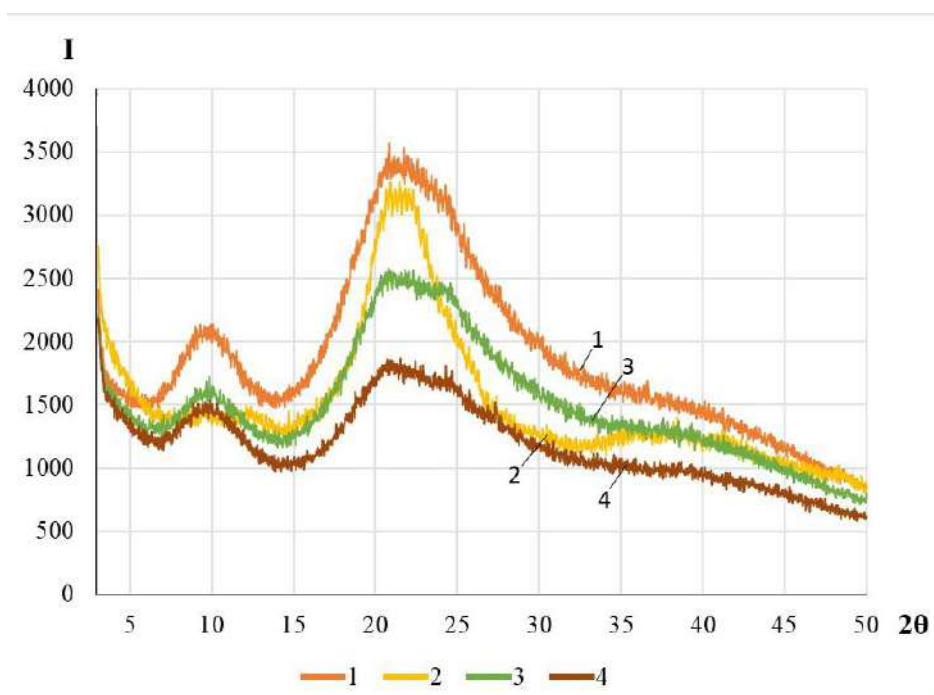


Рисунок 62 – Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния шерстяных материалов: 1 – исходный образец; 2 – образец, модифицированный Ag; 3 – образец, модифицированный НЧ Cu-Ag 3:2; 4 – образец, модифицированный НЧ Cu-Ag 3:6

У образцов 3 и 4 (рис. 62) наблюдаются изменения пиков в области 2θ от 20 до 25° . Более широкие размытые диффузные гало свидетельствуют о некоторой аморфизации полимера [150]. Предполагается, что это происходит в результате химических взаимодействий субстрата с наночастицами металлов, что подтверждается литературными источниками.

Модифицированные материалы подвергали **многократным стиркам в соответствии с ГОСТ Р ИСО 105-C06-2011** [132]. Оценки составили 5/5/5 при различных концентрациях прекурсоров (*Приложение А*). На рис. 63 представлены спектры отражения образцов шерстяной ткани с нанесенными биметаллическими наночастицами до и после испытаний на устойчивость к стирке.

Высокие результаты испытаний устойчивости окраски модифицированных шерстяных тканей к стиркам подтверждают предположение о наличии прочной

связи биметаллических наночастиц с функциональными группами шерстяного волокна.

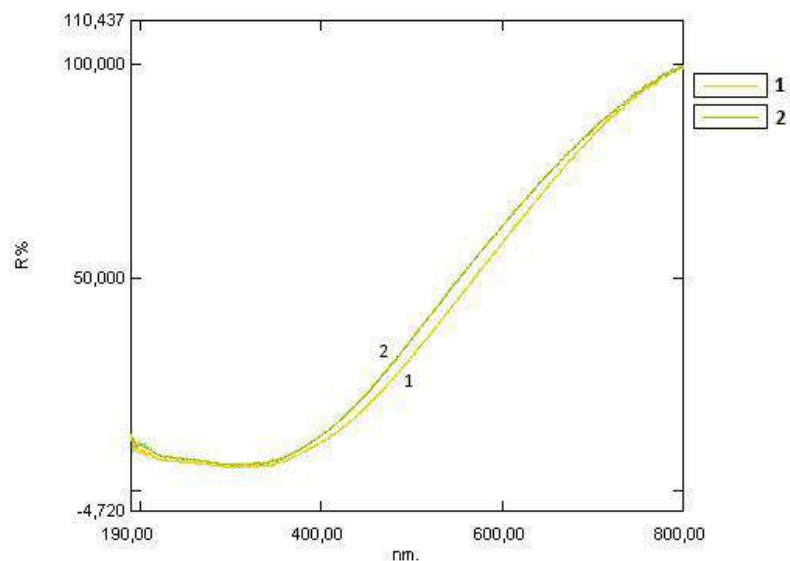


Рисунок 63 – Спектры отражения образцов шерстяной ткани с биметаллическими наночастицами до (1) и после (2) испытаний на устойчивость окраски к стирке; концентрация прекурсоров: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,6 мМ

Проведено определение *степени повреждения кератина шерсти* путем определения растворимости шерстяного волокна в растворе гидроксида натрия. Результаты представлены в табл. 19. Разность в весе образца до и после технологической обработки, выраженная в процентах к весу абсолютно сухого образца неповрежденной шерсти, является мерой повреждения шерсти при технологической обработке.

Таблица 19 – Определение степени повреждения кератина шерсти после обработок

№	Образец, краткое описание	исходная масса абсолютно сухого волокна	масса абсолютно сухого волокна после обработки NaOH	Повреждение шерсти, %
1	Исходный образец	0,1887	0,1728	8,43
2	Модификация НЧ Cu-Ag 0,3 мМ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,2 мМ AgNO_3	0,1895	0,1739	8,23
3	Модификация НЧ Ag 0,2 мМ AgNO_3	0,1893	0,1764	6,81

Как видно из табл. 19 повреждения шерсти при обработках практически не происходит.

Испытания на *устойчивость к микробиологическому разрушению* проводились согласно ГОСТ 9.060-75 [134]. Продолжительность испытаний составляла 10 и 30 суток. Полученные данные представлены в табл. 20.

Таблица 20 – Устойчивость к микробиологическому разрушению образцов шерстяной ткани

№	Образец, краткое описание	удлинение, мм		Разрывная нагрузка, кгс		Коэффициент устойчивости к микробиологическому разрушению П, %
		исх	после теста в почве	исх	после теста в почве	
1	Шерстяная ткань необработанная	16	10	13,8	4,8	34,78
2	Шерстяная ткань с НЧ Cu-Ag 0,3 мМ CuSO ₄ ·5H ₂ O 0,2 мМ AgNO ₃	19	13	16,4	14,4	87,80
3	Шерстяная ткань с НЧ Ag 0,2 мМ AgNO ₃	22	15	21,6	14,2	65,74

Необработанная шерсть и шерсть с наночастицами серебра подвергаются микробиологическому разложению в почве сильнее, чем шерсть с биметаллическими наночастицами. В соответствии с ГОСТ ткань считается устойчивой к микробиологическому разрушению, если $P \geq (80 \pm 5) \%$.

Можно сделать вывод, что концентрации наночастиц серебра при обработке в 0,2 мМ AgNO₃ недостаточно для обеспечения устойчивости к микробиологическому разрушению, однако при сочетании серебра и меди в случае биметаллических наночастиц показатель устойчивости увеличился до 87,8 %.

Кроме того, степень повреждения определялась по диазореакции Паули. Интенсивность окраски образца увеличивается пропорционально степени повреждения образца – коэффициенты отражения для исходного образца до и после выдержки в почве в течение 10 суток составили $R_{1,1} = 46,61 \%$, $R_{1,2} = 37,68 \%$ ($\Delta R_1 = 9 \%$); для образца с бикомпонентными НЧ Cu-Ag – $R_{2,1} = 49,21\%$,

$R_{2,2} = 46,86\%$ ($\Delta R_2 = 2,35\%$), соответственно; для образца с НЧ Ag – $R_{3,1} = 30,56\%$, $R_{3,2} = 28,05\%$ ($\Delta R_3 = 2,51\%$). Снижение коэффициента отражения показывает увеличение степени повреждения волокна: для исходного образца шерсти наблюдается наибольшее снижение коэффициента отражения.

Для потребителя важно отсутствие токсичности модифицированных материалов. В табл. 21 представлены результаты теста на **токсичность** модифицированной шерстяной ткани по чувствительности дрожжевой культуры *S. cerevisiae*.

Таблица 21 – Результаты теста на токсичность модифицированной шерстяной ткани по росту дрожжей *S. cerevisiae*

№	Образец, краткое описание	Оптическая плотность (D) при $\lambda = 650$ нм	D при $\lambda = 650$ нм через 48 ч
0	Контрольный раствор	1,965	2,179
1	Шерстяная ткань необработанная	1,965	2,100
2	Шерстяная ткань, модифицированная Cu-Ag 0,3 мМ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,6 мМ AgNO_3	1,965	2,116
3	Шерстяная ткань, модифицированная Ag 0,5 мМ AgNO_3	1,965	2,122

Представленные результаты показывают, что образовавшиеся наночастицы не вызывают угнетения роста дрожжей, т.к. оптическая плотность растворов не снижается. Это свидетельствует в пользу отсутствия токсичности.

Ткани из *натурального шелка*, основой которого является *фибруин*, были модифицированы биметаллическими наночастицами Cu-Ag. На рис. 64 представлены спектры отражения шелковых тканей.

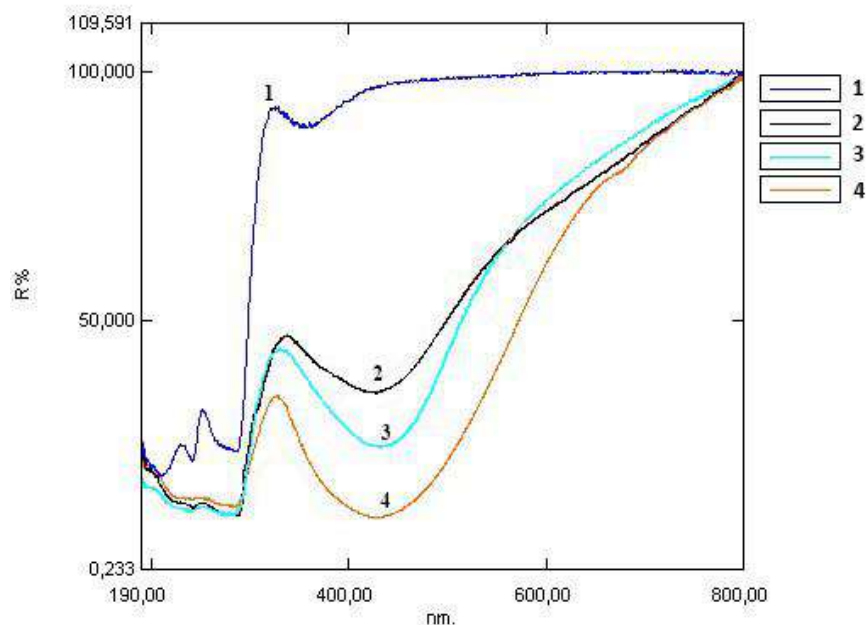
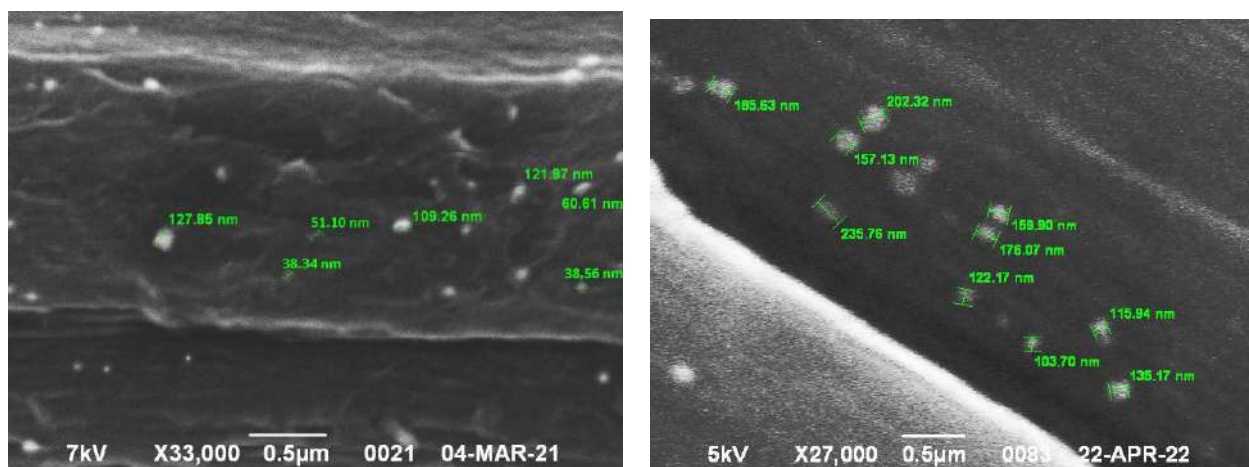


Рисунок 64 – Спектры отражения ткани из натурального шелка: 1 – необработанный образец; 2–4 – модифицированные НЧ Cu-Ag при концентрации прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,3 мМ (кривая 2); $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,5 мМ, AgNO_3 1 мМ (кривая 3); $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1 мМ, AgNO_3 2 мМ (кривая 4)

Для всех модифицированных образцов шелковой ткани зафиксированы минимумы спектров оптического отражения при длине волны 420–430 нм, что может свидетельствовать об образовании наночастиц с серебряной оболочкой.

При титровании остаточных ванн после обработки шелковых тканей при исходной концентрации прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ и AgNO_3 0,1–0,3 мМ установлено, что конверсия ионов серебра и меди в нульвалентную форму составила 100 %.

На рис. 65 представлены микрофотографии образцов шелковой ткани, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа *JEOL JSM-6390 LA*.



а

б

Рисунок 65 – Микрофотографии шелковой ткани с биметаллическими наночастицами медь-серебро: а – при концентрации прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,3 мМ; б – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1 мМ, AgNO_3 2 мМ

Размеры образовавшихся наночастиц варьируются в диапазоне от 38 до 100 нм образца с более низкими концентрациями прекурсоров и от 100 до 200 нм для более высоких концентраций. Видно наличие более маленьких частиц, размеры которых было сложно определить с помощью программного обеспечения микроскопа. Для образования наночастиц Cu-Ag размерами до 100 нм достаточно концентрации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,3 мМ (рис. 65, а).

На рис. 66 и 67 представлены спектр рентгеновского излучения и рентгеновское картирование элементного состава модифицированной биметаллическими наночастицами шелковой ткани, зафиксированные с использованием *Hitachi S-4700*.

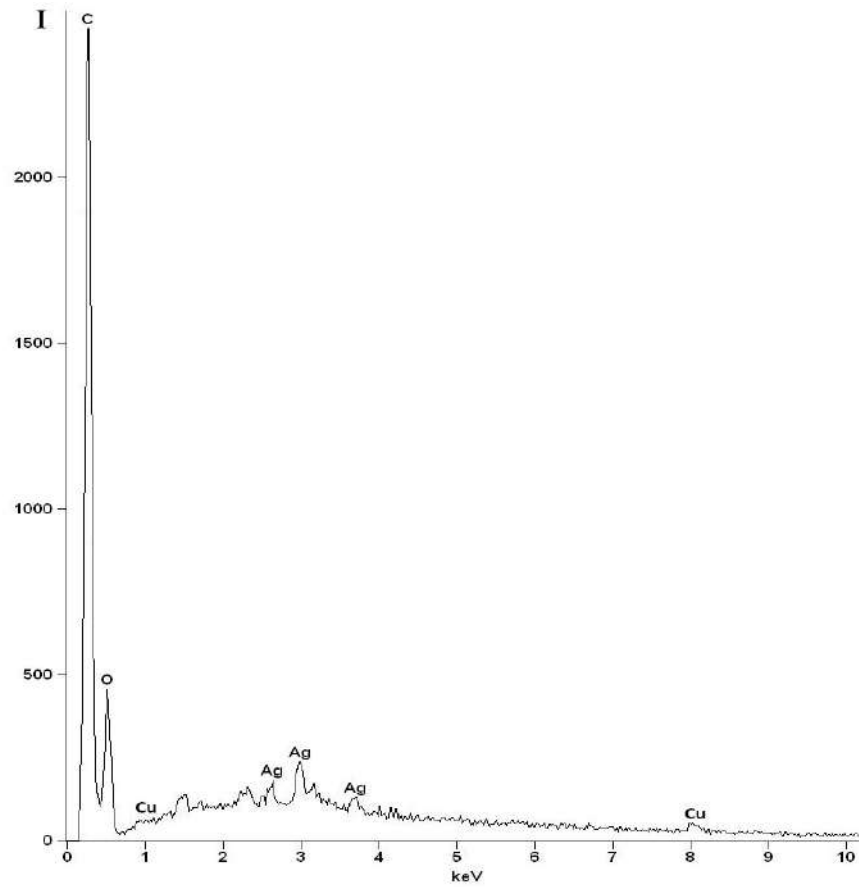


Рисунок 66 – Спектр рентгеновского излучения модифицированной шелковой ткани

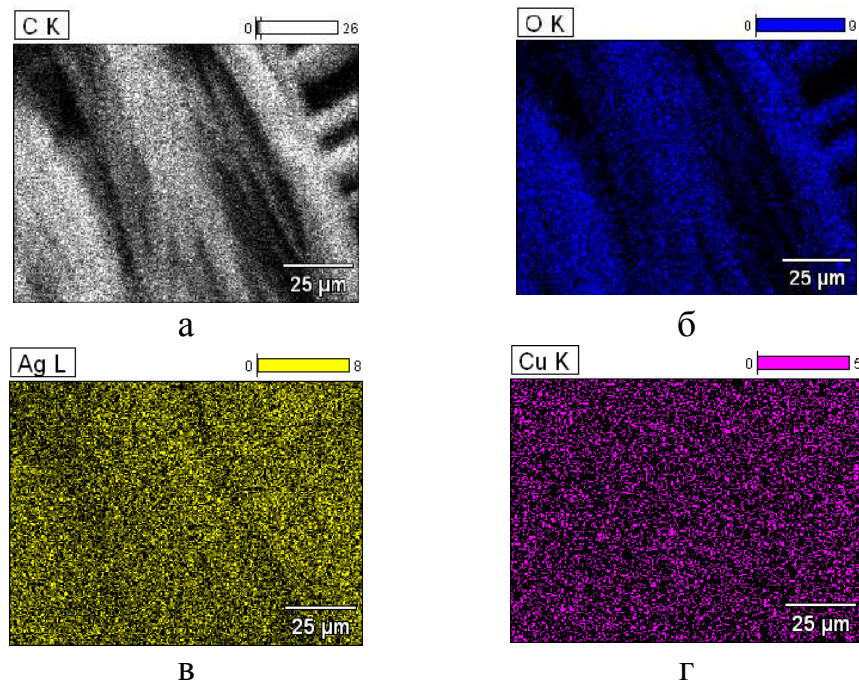
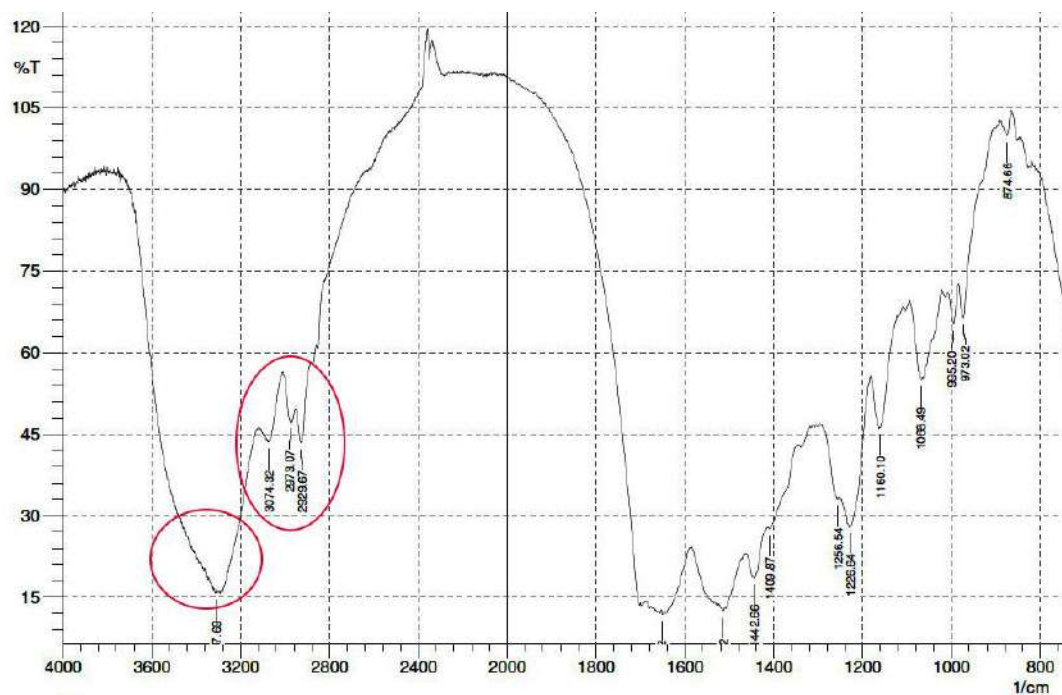


Рисунок 67 – Рентгеновское картирование элементного состава модифицированной шелковой ткани:

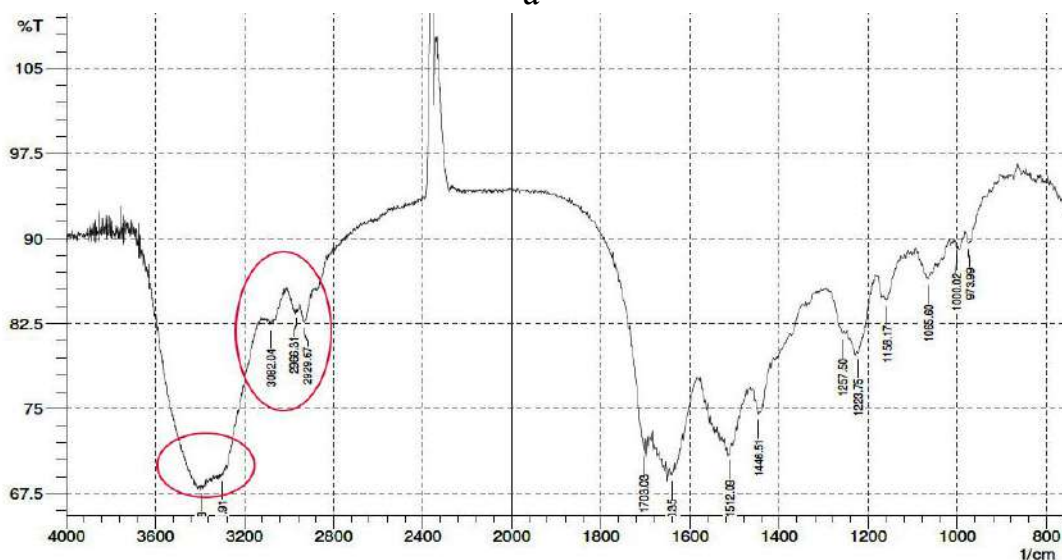
а – углерод С; б – кислород О; в – серебро Ag; г – медь Cu

Проанализировав рис. 66 и 67, можно сделать вывод, что образцы содержат в большом количестве элементарное серебро и в меньшем – медь, что может быть косвенным подтверждением наличия медного ядра и серебряной оболочки, причем, медь и серебро распределены в структуре фиброина равномерно.

На рис. 68 представлены ИК-спектры образцов шелковой ткани.



а



б

Рисунок 68 – ИК-спектры образцов шелковой ткани: а – исходный образец;

б – модифицированный НЧ Cu-Ag

Спектры шелковой ткани характеризуются следующими полосами поглощения при частотах: $3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания (ВК) групп --NH_2 ; $3080\text{--}3069\text{ см}^{-1}$ – ВК --NH_3^+ ; $2972\text{--}2859\text{ см}^{-1}$ – ВК связей в группах $\text{--CH}_2\text{--}$, --CH_3 ; 1650 см^{-1} – деформационные колебания (ДК) групп --CO--NH-- ; $1650\text{--}1647\text{ см}^{-1}$ – ДК NH_3^+ , аминокислотная полоса (Амид I); 1516 см^{-1} – ДК --NH_3^+ , аминокислотная полоса (Амид II); $1515\text{--}1440\text{ см}^{-1}$ – ДК групп $\text{--CH}_2\text{--}$ [143; 144]. Данные представлены в табл. в *приложении Б*.

На рис. 68 видны структурные изменения: у образца шелковой ткани с наночастицами медь-серебро наблюдаются изменения в области $3080\text{--}3069\text{ см}^{-1}$, характеризующей валентные колебания групп NH_3^+ , и в области $3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, характеризующей ВК групп --NH_2 . Данные *приложения Б* и рис. 68 подтверждают предположение участия функциональных групп в образовании наночастиц (рис. 58).

На рис. 69 представлены кривые интенсивности рентгеновского рассеяния шелковых тканей.

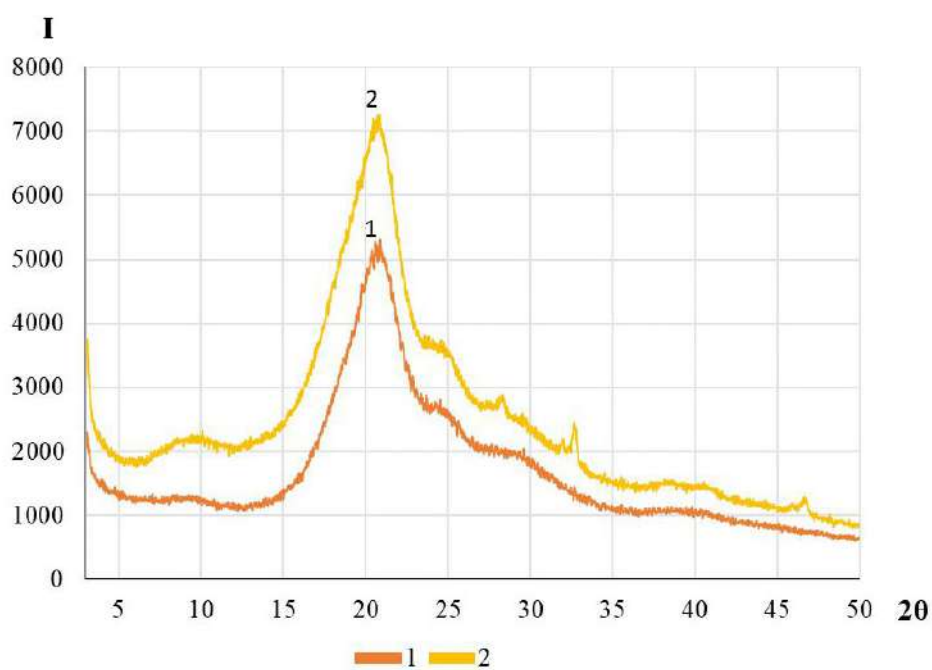


Рисунок 69 – Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния шелковых тканей:

1 – исходный образец; 2 – образец, модифицированный НЧ Cu-Ag при концентрации прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,5 мМ, AgNO_3 1 мМ

Основные дифракционные рефлексы для волокон натурального шелка находятся в области $2\theta \sim 21^\circ$ и 25° . Из рис. 69 видно, что эти рефлексы сохраняются и после модификации (кривая 2) без сдвигов угла 2θ , т.е. кристалличность полимера не меняется. Кроме того, у модифицированного образца шелковой ткани наблюдаются дополнительные рефлексы в области $2\theta \sim 28^\circ$, 33° и $46,5^\circ$, что относится к наночастицам Ag, согласно литературным источникам [148]. Это также подтверждает предположение о том, что серебро составляет оболочку наночастиц.

Модифицированный натуральный шелк подвергали **многократным стиркам в соответствии с ГОСТ Р ИСО 105-C06-2011** [132]. Прочностные характеристики окраски составили 5/5/5 при различных концентрациях прекурсоров (*Приложение А*). На рис. 70 представлены спектры отражения модифицированной шелковой ткани до и после стирки, концентрация солей $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,001 М и AgNO_3 0,002 М.

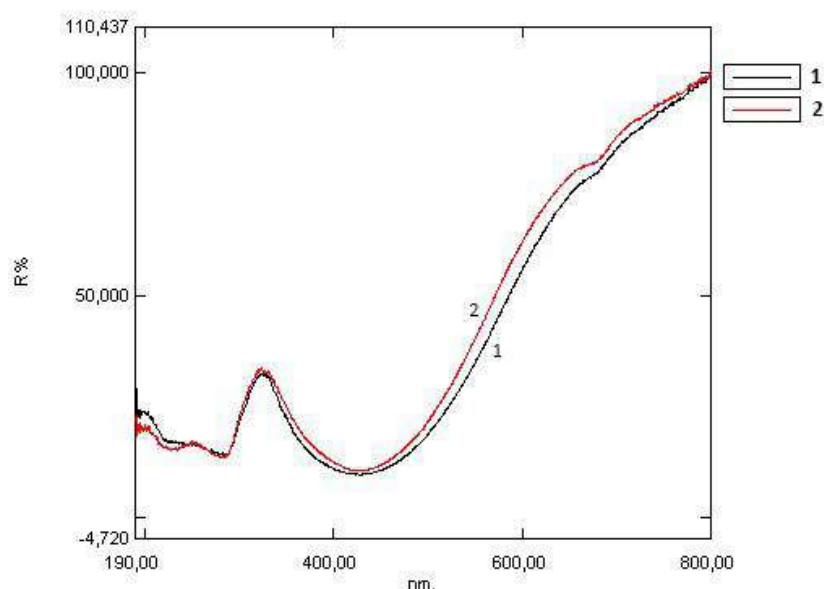


Рисунок 70 – Спектры отражения образцов шелковой ткани с нанесенными биметаллическими наночастицами до (1) и после (2) испытаний на устойчивость окраски к стирке

Как видно из рис. 70, модифицированные шелковые ткани показали превосходную устойчивость к стирке, изменения коэффициента отражения составили не более 1 % для образца с максимальной концентрацией прекурсоров.

Таким образом, испытания к стирке и данные коэффициентов отражения свидетельствуют о прочной фиксации наночастиц.

Испытания на *устойчивость к микробиологическому разрушению* проводились согласно ГОСТ 9.060-75 [134]. Продолжительность испытаний составляла 10 суток. Полученные данные представлены в табл. 22.

Таблица 22 – Устойчивость к микробиологическому разрушению образцов шелковой ткани

№	Образец, краткое описание	удлинение, мм		Разрывная нагрузка, кгс		Коэффициент устойчивости к микробиологическому разрушению П, %
		исх	после теста в почве	исх	после теста в почве	
1	Шелк необработанный	29	20	42,9	33,1	77,16
2	Шелк, модифицированный Cu-Ag 0,3 мМ CuSO ₄ ·5H ₂ O 0,2 мМ AgNO ₃	30	28	48,4	46,1	95,25

Показатель устойчивости к микробиологическому разрушению у обработанного образца составил 95 % (по ГОСТ П не ниже 80 %), что подтверждает антибактериальные свойства нанесенных на образец биметаллических наночастиц.

В табл. 23 представлены результаты теста на *токсичность* модифицированной шелковой ткани по чувствительности дрожжевой культуры *S. cerevisiae*.

Таблица 23 – Результаты теста на токсичность модифицированной шелковой ткани по росту дрожжей *S. cerevisiae*

№	Образец, краткое описание	Оптическая плотность (D) при λ = 650 нм	D при λ = 650 нм через 48 ч
0	Контрольный раствор	1,965	2,179
1	Шелковая ткань необработанная	1,965	2,135
2	Шелковая ткань, модифицированная Cu-Ag 0,3 мМ CuSO ₄ ·5H ₂ O, 0,3 мМ AgNO ₃	1,965	2,082
3	Шелковая ткань, модифицированная Cu-Ag 1 мМ CuSO ₄ ·5H ₂ O, 2 мМ AgNO ₃	1,965	2,024

Представленные данные показывают, что образовавшиеся наночастицы при данных концентрациях не вызывают угнетения роста дрожжей, т.е. модифицированные ткани не являются токсичными.

Кроме того, проведенные исследования цитотоксических свойств модифицированного образца ткани из натурального шелка на клетках мыши и человека в соответствии с требованиями ГОСТ 10993-5-2011 также показали отсутствие цитотоксического действия (*Приложение Г*).

Лабораторные испытания обработанной шелковой ткани на **стойкость к воздействию плесневых грибов *Penicillium chrysogenum*** проводились в соответствии с ГОСТ 9.048-89 [135]. На рис. 71 представлены фотографии по истечении 28 суток воздействия плесневых грибов.



Рисунок 71 – Фотографии шелковой ткани после испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов: а – необработанный образец;

б –модифицированный НЧ Cu-Ag при концентрации прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ и AgNO_3 0,3 мМ

Представленные результаты показывают эффективность противогрибкового действия модифицированной наночастицами шелковой ткани (~100 % фунгицидность).

Исследования бактерицидных свойств *in vitro* шелковых тканей, модифицированных биметаллическими наночастицами Cu-Ag (п. 3.4, табл. 27), проводили в НИИ Эпидемиологии и микробиологии им. Пастера. При проведении теста обнаружен бактерицидный эффект: количество выросших микроорганизмов

(КОЕ/мл) *E. coli* у образца № 6 ($1 \cdot 10^3$) и № 7 ($4 \cdot 10^3$) заметно ниже по сравнению с контрольной пробой ($3 \cdot 10^8$), количество микроорганизмов *S. aureus* также ниже у образца № 6 ($5 \cdot 10^4$) по сравнению с контрольной пробой ($5 \cdot 10^8$), у образца № 7 КОЕ *S. aureus* составило $6 \cdot 10^7$. Бактерицидный эффект против грамотрицательного штамма *E. coli* наблюдается у обоих образцов.

Выводы

В процессе модификации полипептидных полимерных материалов наночастицами Cu-Ag субстраты приобретают окраску: цвета от светло-желтых до темно коричневых. В ходе проведенных исследований установлено, что образующиеся наночастицы имеют медное ядро и оболочку из нульвалентного серебра, что подтверждено данными, полученными спектрофотометрическим методом, а также кривыми интенсивности рентгеновского рассеяния.

Данные, полученные с помощью *Hitachi S-4700*, подтверждают образование и достаточно равномерное распределение синтезированных биметаллических наночастиц медь-серебро на поверхности и в структуре полипептида. Размеры образовавшихся наночастиц Cu-Ag, определенные с использованием сканирующего электронного микроскопа *JEOL JSM-6390 LA*, составляют в среднем от 38 до 120 нм.

Подтверждены антибактериальные и противогрибковые свойства модифицированных волокнистых материалов, а также устойчивость к микробиологическому разрушению. Кроме того, модифицированные материалы не являются токсичными, что подтверждено тестами по чувствительности дрожжевой культуры *S. Cerevisiae* и испытаниями цитотоксических свойств на клетках мыши и человека. Исследования бактерицидных свойств *in vitro* тканей из белковых волокон с нанесенными биметаллическими наночастицами Cu-Ag показали наличие бактерицидности против штаммов *E. coli* и *S. aureus*.

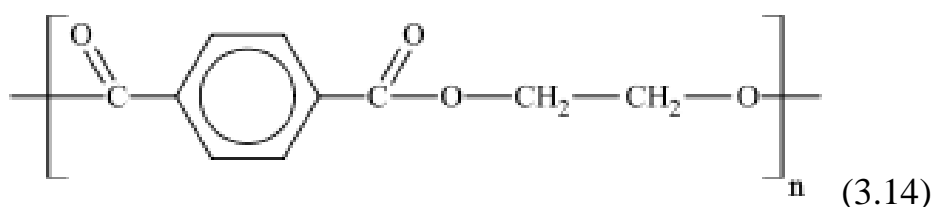
За счет взаимодействия катионов металлов с функциональными группами самого субстрата, такими как $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{S}-\text{S}-$ и др. происходит

образование и фиксация наночастиц Cu-Ag химическими связями в дополнение к физическим, что подтверждено ИК-Фурье спектрами и КР-спектрами. Таким образом, предполагаемый нами механизм образования и закрепления наночастиц в белковом полимерном материале позволяет сохранять антибактериальный эффект в течение всего срока эксплуатации текстильного изделия, что подтверждено многократными стирками.

3.2.3 Модификация полиамидных и полиэфирных полимерных материалов

Капрон относится к полиамидным волокнам – это большая группа волокон, в основных цепях которых содержатся многократно повторяющиеся амидные группы $-\text{CO}-\text{NH}-$, а также концевые аминогруппы $-\text{NH}_2$, способные восстанавливать катионы металлов до наночастиц. Волокна имеют низкую гигроскопичность, поры узкого размера. Предполагается взаимодействие аминогрупп с металлическими катионами и, как следствие, восстановление последних до наночастиц (см. рис. 58).

Полиэфирные волокна (формула 3.14) имеют минимальное влагопоглощение и гипоаллергенны.



Для придания гидрофильных свойств полиэфирным волокнам необходимо производить операцию омыления эфирных групп $-\text{COOR}$ до карбоксильных $-\text{COOH}$, которые способны вступать в химическое взаимодействие с наночастицами металлов (рис. 58).

Проведена модификация волокнистых материалов из полиамидных волокон (ткани, трикотажные полотна, чулочно-носочные изделия) биметаллическими наночастицами Cu-Ag.

При синтезе наночастиц в структуре полиамидных полимерных материалов наблюдается колористический эффект: цвета от золотисто-желтого до темно

коричневого (рис. 72). Причем, оттенок цвета контролируется изменением условий реакции и концентраций прекурсоров. Увеличение интенсивности окраски свидетельствует об образовании большего количества наночастиц в субстрате.



а



б

Рисунок 72 – Фотографии полиамидных волокнистых материалов, модифицированных бикомпонентными наночастицами Cu-Ag:
а – полиамидная ткань (карпон); б – носочные изделия из капрона

На рис. 73 представлены спектры отражения тканей из полиамидных волокон, зафиксированные с помощью спектрофотометра фирмы *Shimadzu UV-2401 PC*, при разных концентрациях прекурсоров и их соотношениях.

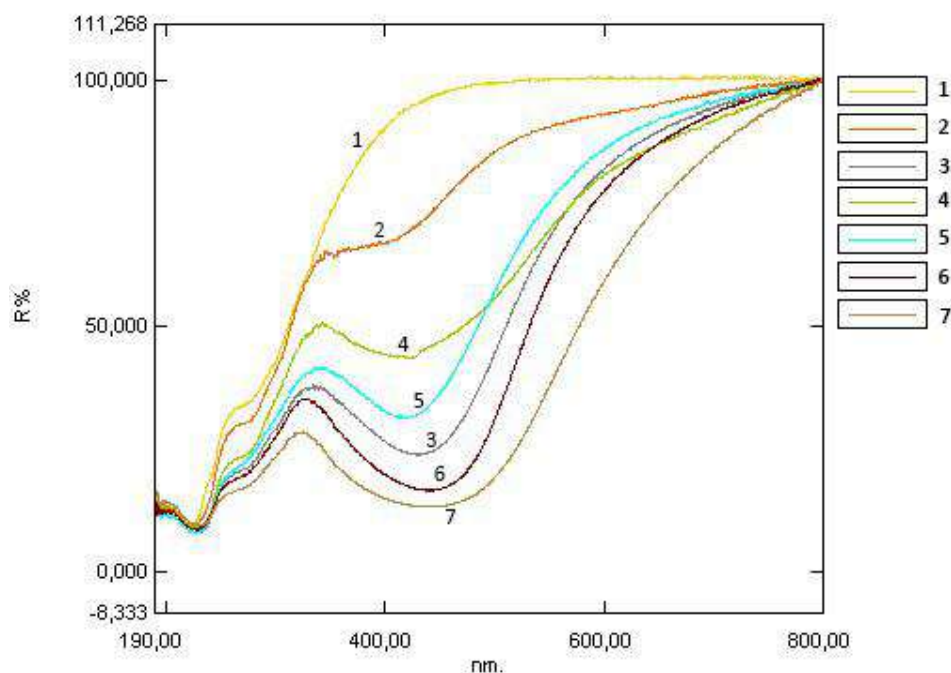


Рисунок 73 – Спектры отражения тканей из полиамидных волокон:

- 1 – необработанный образец; 2 – модифицированный НЧ Cu-Ag при исходной концентрации прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,2 мМ;
- 3 – модифицированный НЧ Cu-Ag при концентрации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,5 мМ, AgNO_3 0,5 мМ;
- 4 – модифицированный НЧ Cu-Ag при концентрации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,2 мМ, AgNO_3 0,3 мМ с введением $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- 5 – модифицированный НЧ Cu-Ag при концентрации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,3 мМ с введением $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- 6 – модифицированный НЧ Cu-Ag при концентрации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,6 мМ;
- 7 – модифицированный НЧ Cu-Ag при концентрации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,6 мМ с введением $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

При разных концентрациях прекурсоров и их соотношениях наблюдаются минимумы спектров отражения при длине волны 420–430 нм, причем, с увеличением концентрации прекурсоров и введением гидрата аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ наблюдается углубление окраски и, соответственно, увеличение количества наночастиц.

Полученные данные согласуются с данными табл. 24, где представлены коэффициенты отражения образцов ткани из полиамидных волокон, зафиксированные с помощью спектрофотометра *Gretag Macbeth*, а также значения

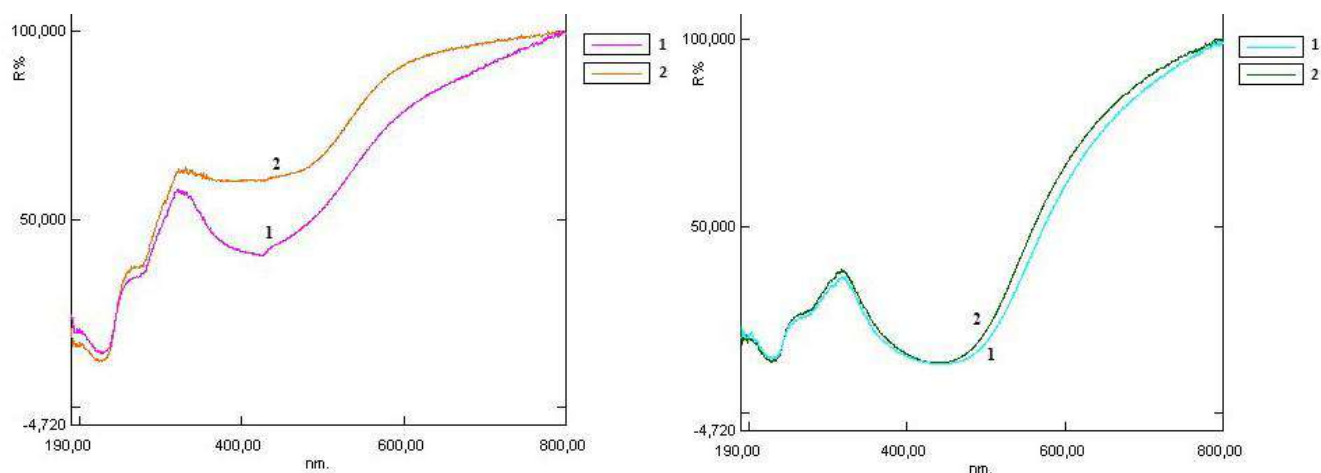
функции Гуревича-Кубелки-Мунка (K/S), которая характеризует интенсивность окраски.

Таблица 24 – Коэффициент отражения и значения функции Гуревича-Кубелки-Мунка для тканей из полиамидных волокон

λ , нм	исходный образец		образец с НЧ Cu-Ag, pH 7		образец с НЧ Cu-Ag, pH 9	
	R, %	K/S	R, %	K/S	R, %	K/S
380	46,47	0,308	16,15	2,178	14,48	2,521
390	50,42	0,244	16,75	2,069	15,07	2,393
400	53,49	0,201	16,92	2,046	14,67	2,480
410	55,86	0,175	16,45	2,123	13,66	2,728
420	57,62	0,156	16,29	2,150	13,11	2,880
430	59,17	0,141	16,8	2,060	13,04	2,891
440	60,51	0,129	17,88	1,883	13,38	2,803
460	62,4	0,121	20,96	1,493	15,8	2,224
480	63,79	0,103	24,76	1,144	20,87	1,395
500	64,72	0,096	29,00	0,869	27,72	0,943

Представленные данные свидетельствуют об интенсификации процесса образования биметаллических наночастиц в субстрате при pH 9.

На рис. 74 представлены спектры отражения тканей из полиамидных волокон до и после стирки, зафиксированные с помощью спектрофотометра фирмы *Shimadzu UV-2401 PC*.



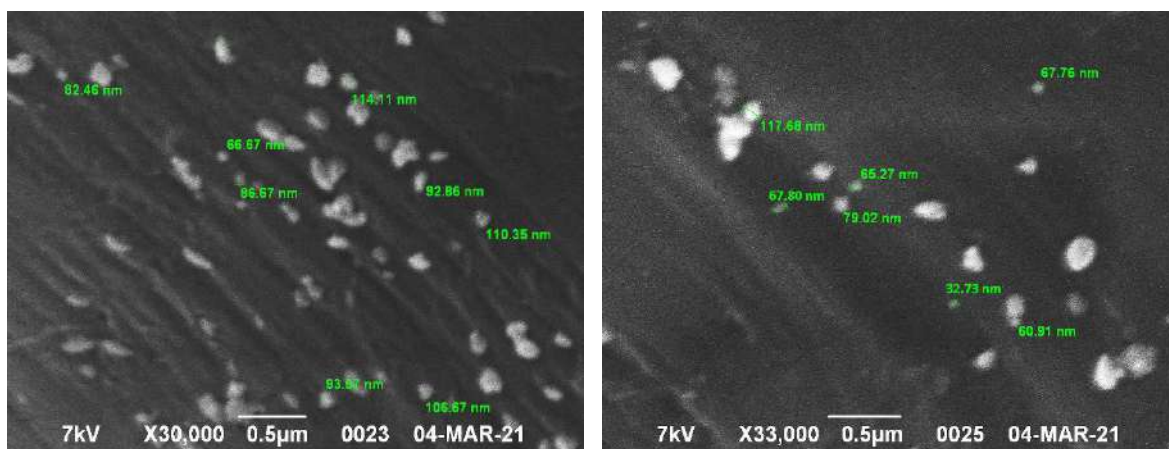
а

б

Рисунок 74 – Спектры отражения тканей из полиамидных волокон, модифицированных Cu-Ag: а – синтез без введения $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; б – синтез с введением $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 1 – до стирки; 2 – после стирки.

Из представленных графических зависимостей видно, что введение гидрата аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 74, б) способствует увеличению устойчивости окраски модифицированных тканей к стирке.

Качественную оценку поверхности обработанных волокнистых материалов, а также размер синтезированных наночастиц определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа. На рис. 75 (а, б) представлены микрофотографии образцов полиамидной ткани (капрон), модифицированных бicomпонентными наночастицами Cu-Ag.



а

б

Рисунок 75 – Микрофотографии полиамидной ткани (капрон) с биметаллическими наночастицами медь-серебро

Размеры образовавшихся биметаллических наночастиц варьируются в диапазоне от 32 до 93 нм. Видно наличие более крупных агрегатов в небольшом количестве, а также более мелких частиц, размеры которых было сложно определить с помощью программного обеспечения микроскопа.

Проведены микроскопические исследования образца полиамидной ткани, модифицированной НЧ Cu-Ag при концентрации прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ AgNO_3 0,6 мМ, размер синтезированных наночастиц зафиксирован от 33 до 118 нм.

На рис. 76 и 77 представлены **спектр рентгеновского излучения** и **рентгеновское картирование** элементного состава полиамидной ткани, модифицированной биметаллическими наночастицами.

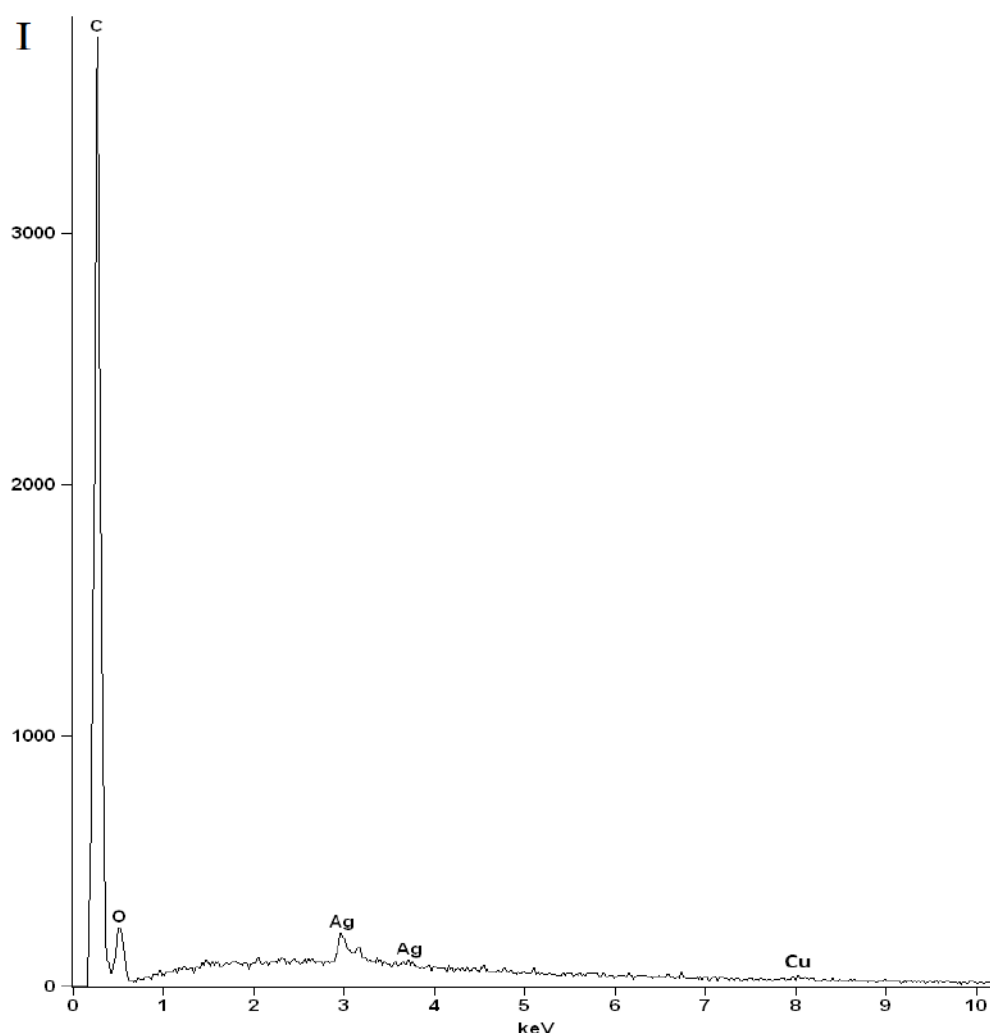


Рисунок 76 – Спектр рентгеновского излучения модифицированной полиамидной ткани

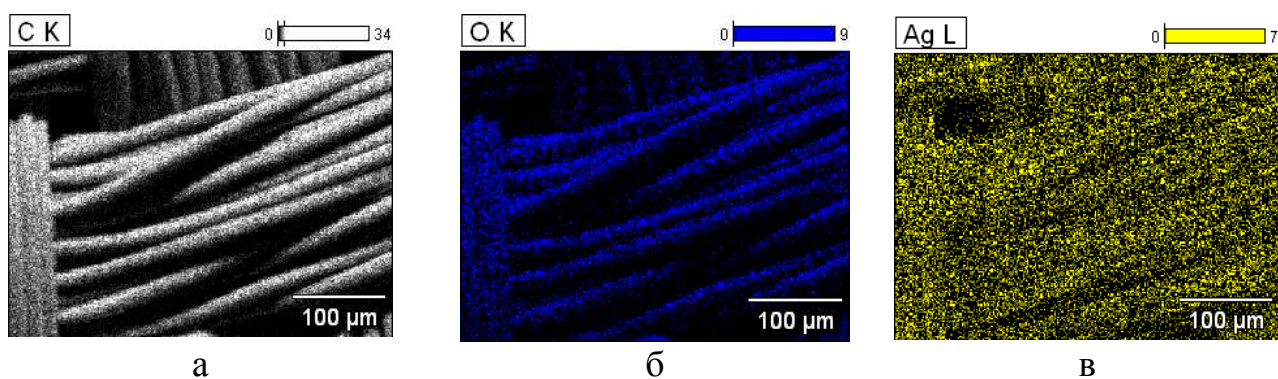


Рисунок 77 – Рентгеновское картирование элементного состава модифицированной полиамидной ткани:
 а – углерод С; б – кислород О; в – серебро Ag

Проанализировав рис. 76 и 77, можно сделать вывод, что образцы содержат в большем количестве элементарное серебро и в меньшем – медь, что может быть косвенным подтверждением наличия медного ядра и серебряной оболочки, причем, медь и серебро распределены в структуре полиамида равномерно.

Это также подтверждено энерго-дисперсионной спектроскопией с использованием спектрометра *EDAX Orbis Micro-XRF* (рис. 78).

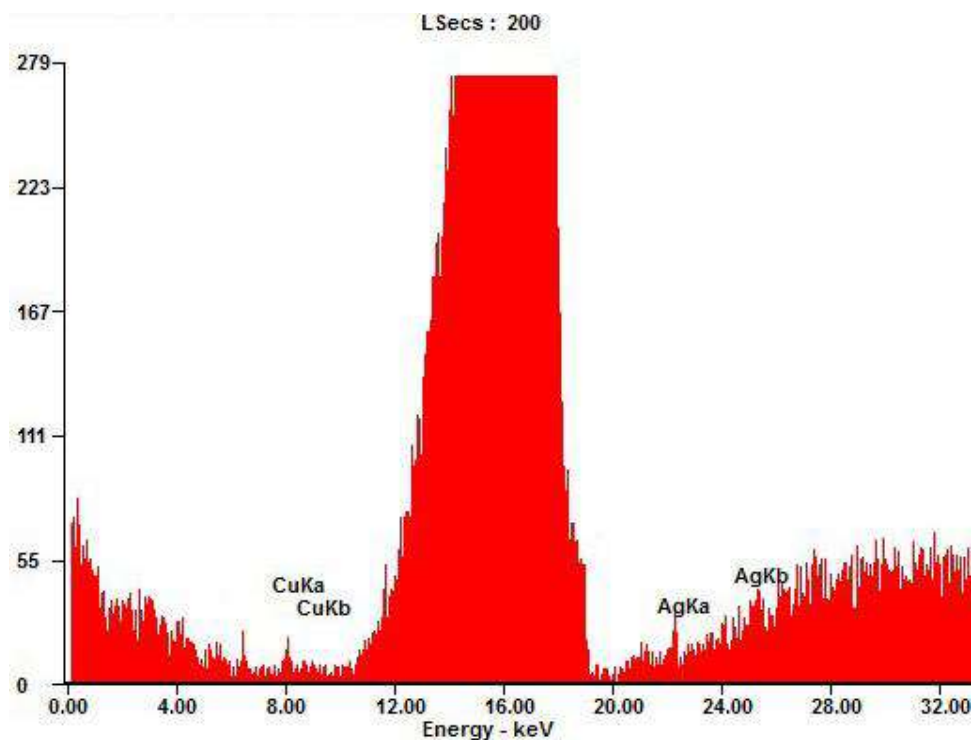
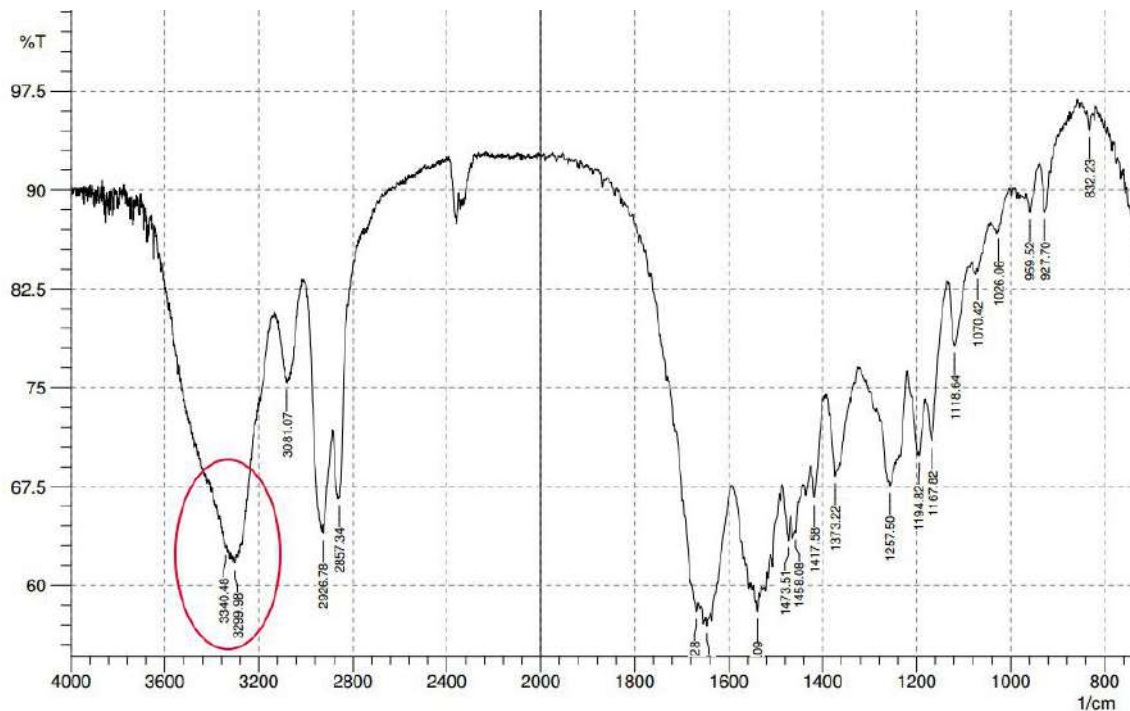
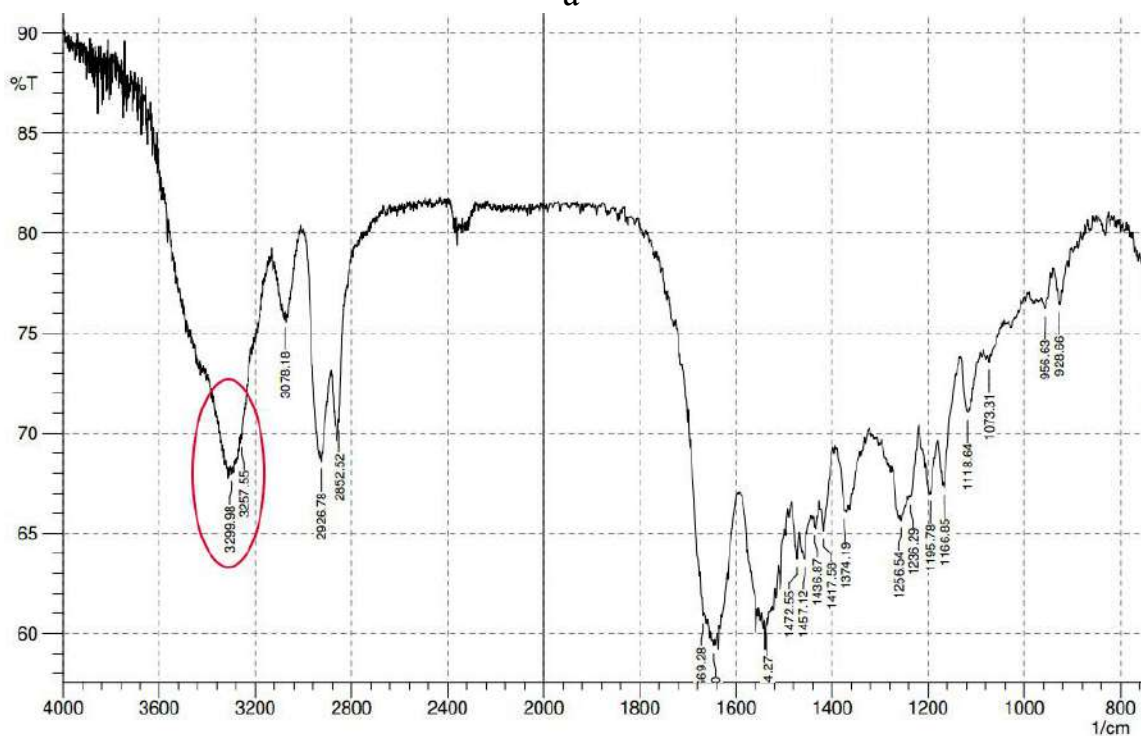


Рисунок 78 – Спектр рентгеновского излучения модифицированной полиамидной ткани при высокой концентрации прекурсоров

На рис. 79 представлены **ИК-спектры**, полученные с помощью инфракрасного Фурье спектрометра *Shimadzu FTIR-8400S*, для образцов полиамидной ткани (капрон): а – без обработки б – с нанесенными биметаллическими наночастицами медь-серебро.



а



б

Рисунок 79 – ИК-спектры образцов полиамидной ткани (капрон): а – без обработки; б – модифицированной НЧ Cu-Ag

Спектры полиамидной ткани характеризуются следующими полосами поглощения при частотах: 3340–3300 см^{-1} – валентные колебания (ВК) связей N–H в группах $-\text{NH}_2$; 3080–2078 см^{-1} – ВК NH_3^+ ; 2926–2852 см^{-1} – ВК связных групп $-\text{CH}_3$; 1670–1647 см^{-1} – деформационные колебания (ДК) NH_3^+ ; 1650 см^{-1} – ДК группы $-\text{CO}-\text{NH}-$; 1515–1446 см^{-1} – ДК групп $-\text{CH}_2-$ [143; 144]. Данные представлены в табл. в приложении Б.

На рис. 79 наблюдаются сдвиги пиков в области 3340–3300 см^{-1} , характеризующей ВК в группах $-\text{NH}_2$. Основываясь на полученных данных, можно подтвердить участие функциональных групп $-\text{NH}_2$ в образовании координационной связи (см. рис. 58).

Для подтверждения химического взаимодействия исследованы *КР-спектры* (рис. 80), полученные методом комбинационного рассеяния, для образцов полиамидной ткани (капрон): 1 – без обработки; 2 – с нанесенными биметаллическими наночастицами медь-серебро.

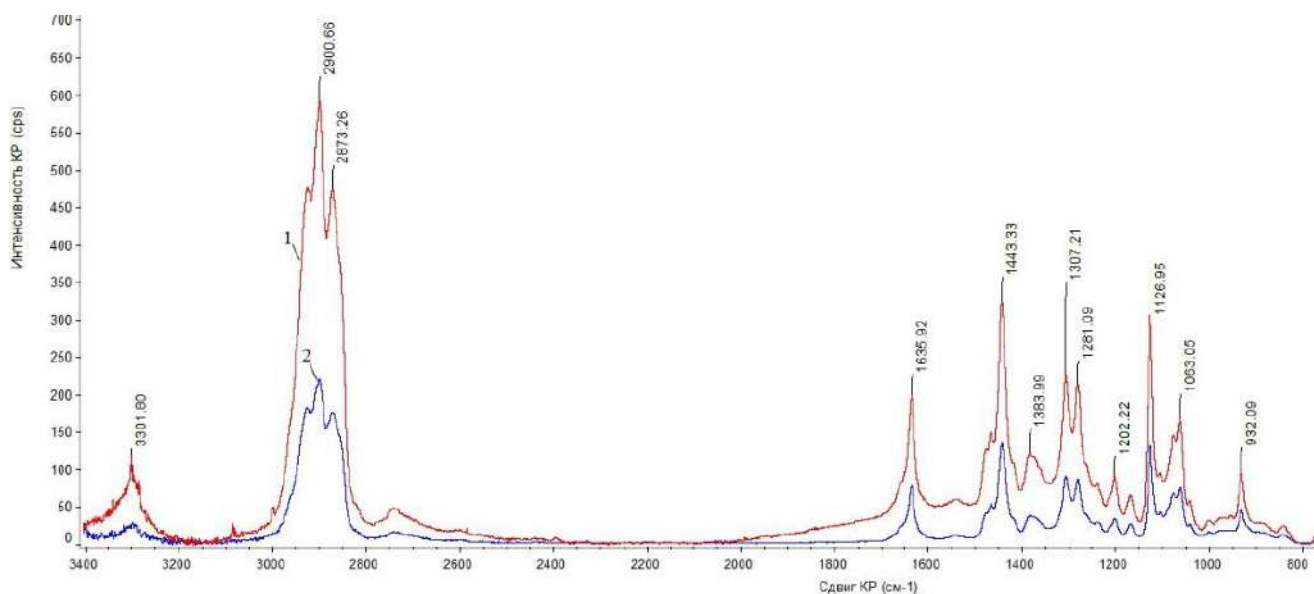


Рисунок 80 – КР-спектры полиамидной ткани (капрон): 1 – без обработки; 2 – модифицированной НЧ Cu-Ag

Спектры комбинационного рассеяния полиамидной ткани характеризуются следующими частотами: 3300 см^{-1} – колебания связей N–H; 2872–2920 см^{-1} – асимметричные и симметричные колебания связей CH_2 ; 1635 см^{-1} – колебания связей C=O (амид I); 1307 и 1443 см^{-1} – колебания групп $-\text{CH}_2-$; 1280 см^{-1} –

колебания связей C–N и –NH– (амид III); 1126 и 1062 cm^{-1} – колебания связей C–C; 931 cm^{-1} – колебания связей C–C–O. Перечисленные колебания соответствуют характерным колебаниям полиамида [145].

Интенсивность КР зависит от концентрации вещества, внутримолекулярных связей и внешнего окружения молекулы. Наблюдается увеличение интенсивности КР у образца, модифицированного НЧ Cu-Ag, в 2–3 раза по сравнению с необработанным образцом, что может свидетельствовать об участии функциональных групп полиамидного субстрата в образовании наночастиц.

На рис. 81 представлены **кривые интенсивности рентгеновского рассеяния** полиамидных тканей, полученные с использованием рентгеновского дифрактометра *PANalitical X'Pert PRO Extended*.

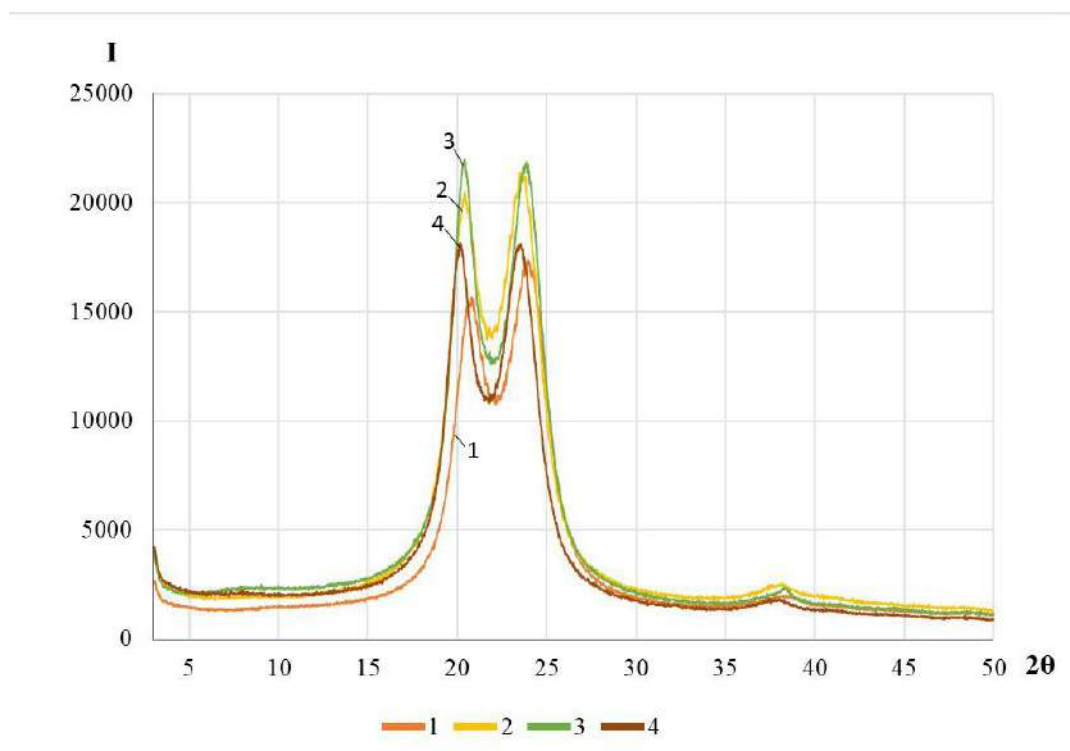


Рисунок 81 – Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния полиамидных тканей: 1 – необработанный образец; 2 – модифицированный НЧ Ag при концентрации AgNO_3 0,2 мМ; 3 – модифицированный НЧ Cu-Ag при концентрации прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,2 мМ; 4 – модифицированный НЧ Cu-Ag при концентрации прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,2 мМ, AgNO_3 0,3 мМ

Основные дифракционные рефлексы для полиамидного волокна находятся в области $2\theta \sim 21^\circ$ и $24,5^\circ$, также наблюдается небольшое гало в области 2θ от 37° до 38° . Из рис. 81 видно, что эти рефлексы сохраняются и после модификации (кривые 2–4). Кроме того, у модифицированного образца полиамидной ткани наблюдается дополнительный рефлекс в области $2\theta \sim 37,6^\circ$, что относится к наночастицам Ag, согласно литературным источникам [148]. Степень кристалличности модифицированных полиамидных тканей выше, чем у исходного образца – рефлексы в области $2\theta \sim 21^\circ$ и $24,5^\circ$ выше у образцов №№ 2–4, по сравнению с № 1.

Полученные антибактериальные материалы подвергали **многократным стиркам в соответствии с ГОСТ Р ИСО 105-C06-2011 (Приложение А, табл. 4)**. Образцы показали высокую устойчивость к стиркам, что подтверждает высокую фиксацию наночастиц в субстрате и участие функциональных групп полимера в образовании наночастиц. Наилучшие результаты (5/5/5) получены при введении гидрата аммиака.

Тест на токсичность модифицированной полиамидной ткани по чувствительности дрожжевой культуры *S. cerevisiae* (табл. 25) показал отсутствие токсичности.

Таблица 25 – Результаты теста на токсичность модифицированной полиамидной ткани по росту дрожжей *S. cerevisiae*

№	Образец, краткое описание	Оптическая плотность (D) при $\lambda = 650$ нм	D при $\lambda = 650$ нм через 48 ч
0	Контрольный раствор	1,965	2,179
1	Полиамидная ткань необработанная	1,965	2,113
2	Полиамидная ткань, модифицированная Cu-Ag 0,3 мМ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,6 мМ AgNO_3	1,965	2,091

Исследования бактерицидных свойств *in vitro* образца полиамидной ткани с нанесенными биметаллическими наночастицами Cu-Ag проводили в НИИ Эпидемиологии и микробиологии им. Пастера. Результаты представлены в табл. 27

(п. 3.4). При проведении теста зафиксирован бактерицидный эффект: количество выросших микроорганизмов (КОЕ/мл) *E. coli* у образца с наночастицами ($1 \cdot 10^4$) заметно ниже по сравнению с контрольной пробой ($2 \cdot 10^8$), количество микроорганизмов *S. aureus* также ниже ($2 \cdot 10^3$) по сравнению с контрольной пробой ($3 \cdot 10^8$).

Проведена апробация разработанного способа синтеза бикомпонентных наночастиц Cu-Ag на полиамидной ткани «Иртыш» арт. 22.000333 и исследованы ее противогрибковые и бактерицидные свойства.

По результатам тестов по ГОСТ 9.048-89 [135] доказано противогрибковое действие модифицированных наночастицами тканей. Исследования бактерицидных свойств *in vitro* образца полиамидной ткани «Иртыш» с нанесенными наночастицами Cu-Ag показали превосходную бактерицидность (п. 3.4, табл. 27): количество выросших микроорганизмов (КОЕ/мл) *E. coli* у образца с наночастицами ($1 \cdot 10^1$) заметно ниже по сравнению с контрольной пробой ($2 \cdot 10^8$), количество микроорганизмов *S. aureus* у модифицированного образца не зафиксировано (0) по сравнению с контрольной пробой ($3 \cdot 10^8$).

Полимерные материалы из *полиэфирных волокон* (ткани, трикотажные полотна) были модифицированы биметаллическими наночастицами Cu-Ag с применением NaOH как в качестве омыляющего агента, так и в качестве интенсификатора. Предполагается, что образовавшиеся –COOH группы способны восстанавливать катионы металлов до нульвалентной формы.

Для ускорения процесса синтеза наночастиц на полиэфирном материале использовался цитрат натрия, который выполняет роль восстановителя и стабилизатора. Этот способ позволяет сократить общее время синтеза на 20 минут.

Была проведена апробация разработанного способа синтеза металлических моно- и бикомпонентных наночастиц на трикотажных полотнах из полиэфирных волокон «Нева» арт. 27.000045; «Соболь» арт. 30.000107 (флисовое).

На рис. 82 (а, б) представлены микрофотографии образцов трикотажного полотна «Нева», модифицированных бикомпонентными наночастицами Cu-Ag при концентрации прекурсоров 3 мМ, при различном увеличении.

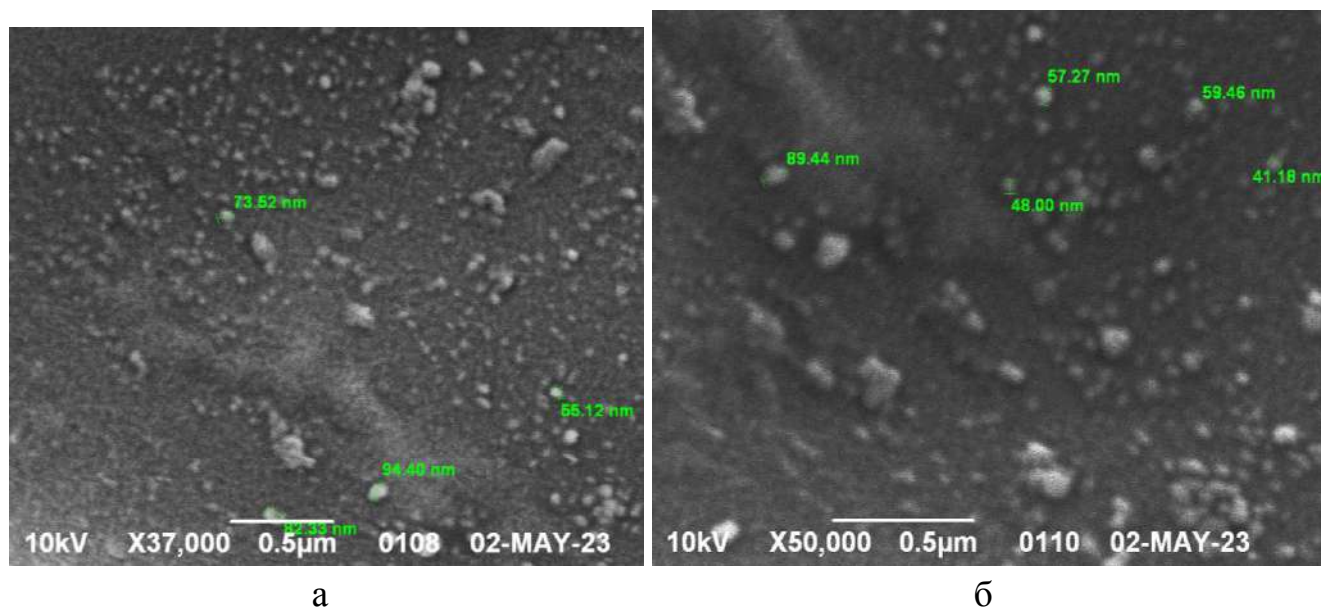


Рисунок 82 – Микрофотографии образцов трикотажного полотна «Нева», модифицированного биметаллическими наночастицами медь-серебро

Исследования бактерицидных свойств *in vitro* образца трикотажного полотна из полиэфирных волокон «Нева» с нанесенными биметаллическими наночастицами Cu-Ag представлены в табл. 27 (п. 3.4). При проведении теста виден бактерицидный эффект: количество выросших микроорганизмов (КОЕ/мл) *E. coli* у образца с наночастицами ($5 \cdot 10^3$) на 5 порядков ниже по сравнению с контрольной пробой ($2 \cdot 10^8$), количество микроорганизмов *S. aureus* на 6 порядков ниже ($4 \cdot 10^2$) по сравнению с контрольной пробой ($3 \cdot 10^8$).

Выводы

В процессе модификации полиамидных и полиэфирных полимерных материалов наночастицами Cu-Ag субстраты приобретают окраску: цвета от светло-желтых до темно коричневых. Спектрофотометрическим методом и методом рентгенодифракционного анализа подтверждено, что образующиеся наночастицы имеют медное ядро и оболочку из нульвалентного серебра.

Данные, полученные с помощью *Hitachi S-4700* показывают достаточно равномерное распределение образовавшихся наночастиц Cu-Ag на поверхности и в структуре субстрата. Размеры наночастиц, определенные с использованием сканирующего электронного микроскопа *JEOL JSM-6390 LA*, составляют в среднем от 33 до 100 нм.

Исследования бактерицидных свойств *in vitro* тканей из синтетических волокон с нанесенными биметаллическими наночастицами Cu-Ag показали высокую бактерицидность против штаммов *E. coli* и *S. aureus*. Модифицированные материалы показали противогрибковые свойства и отсутствие токсичности.

За счет взаимодействия катионов металлов с функциональными группами самого субстрата, такими как $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CO}-\text{NH}-$ и др. происходит образование и фиксация наночастиц химическими связями в дополнение к физическим, что подтверждено ИК-Фурье спектрами и КР-спектрами.

3.2.4 Исследование процесса модификации пленочных материалов

Пленочные материалы используются в производстве упаковки, искусственной кожи, в сельском хозяйстве и др.

Проводилась модификация полиамидных, целлофановых и поливинилспиртовых пленок бикомпонентными наночастицами медь-серебро.

Полиамидная пленка содержит аминогруппы, способные восстанавливать катионы металлов до наночастиц и образовывать координационные связи с металлами (см. рис. 58).

Целлофановая пленка состоит из целлюлозы, которая содержит ОН-группы, способные образовывать прочные связи с металлами (рис. 41), кроме того, в ней присутствует сера, а сульфиды являются сильными восстановителями для получения металлических наночастиц [105].

Поливиниловый спирт содержит ОН-группы, которые также способны выступать восстановителем при синтезе наночастиц металлов.

Модификация пленочных материалов проводилась путем синтеза бикомпонентных наночастиц медь-серебро из растворов их солей за счет взаимодействия с функциональными группами полимера и разности окислительных потенциалов пар Ag^+/Ag^0 и $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$.

В результате синтеза наночастиц в структуре полимерных материалов наблюдается колористический эффект: цвета от золотисто-желтого до темно-коричневого (рис. 83). Причем, оттенок цвета контролируется изменением условий реакции и концентраций прекурсоров. Полученная окраска характеризовалась спектрами отражения. Увеличение интенсивности окраски и, соответственно, снижение минимума отражения свидетельствует об образовании большего количества наночастиц в субстрате.

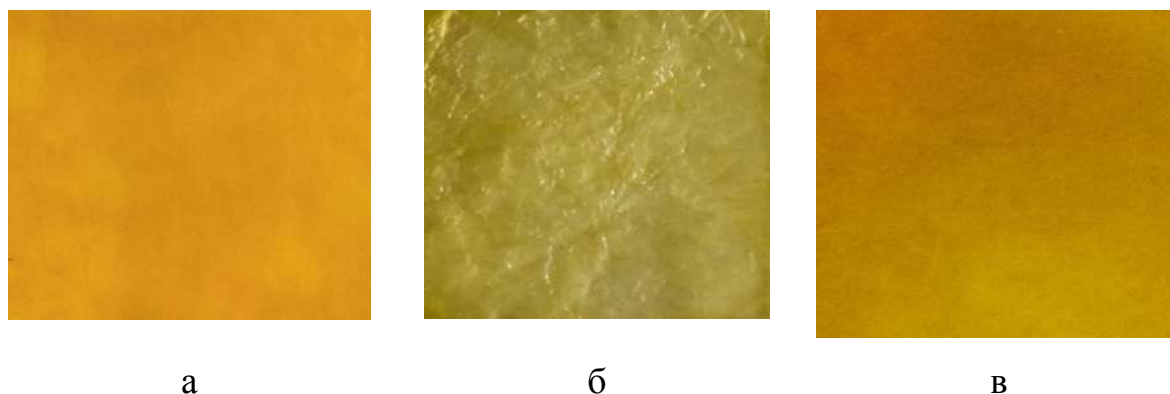


Рисунок 83 – Фотографии пленок, модифицированных наночастицами Cu-Ag:
а – целлофановая пленка; б – полиамидная пленка; в – пленка на основе ПВХ

С использованием спектрофотометра *Shimadzu UV-2401 PC* были зафиксированы спектры отражения **целлофановых пленок**, модифицированных биметаллическими наночастицами Cu-Ag при концентрации прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,6 мМ (рис. 84).

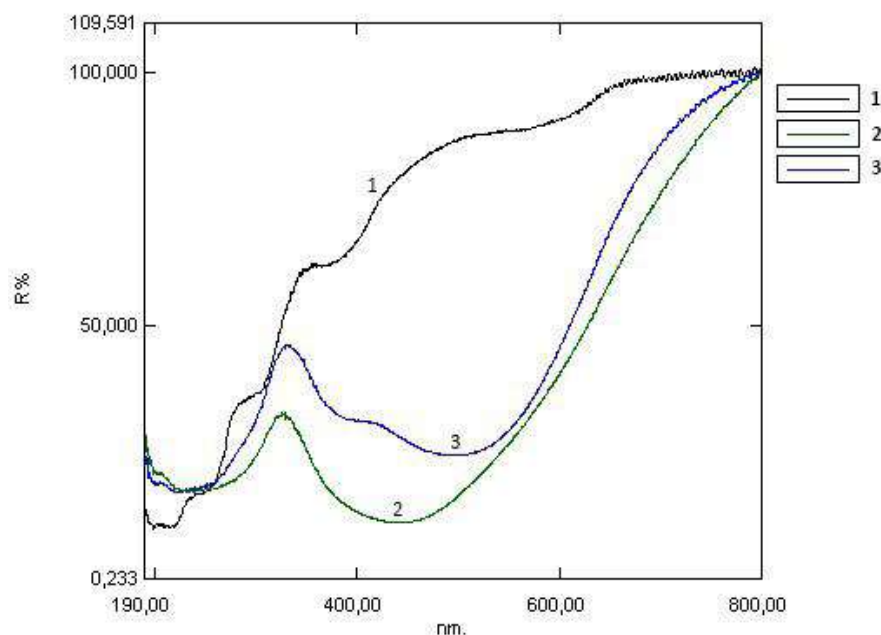


Рисунок 84 – Спектры отражения целлофановых пленок: 1 – исходный образец; 2 – образец с НЧ Cu-Ag с введением $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 3 – образец с НЧ Cu-Ag в нейтральной среде

Из рис. 84 видно, что введение гидрата аммиака способствует интенсификации процесса образования бикомпонентных наночастиц Cu-Ag. Стоит отметить также гипсохромный сдвиг минимума отражения (кривая 2) по сравнению с образцом, модифицированным в нейтральной среде. Это свидетельствует об образовании наночастиц меньших размеров. Таким образом, целесообразно проводить обработку с введением $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Качественную оценку поверхности обработанных образцов целлофановой пленки, а также размер синтезированных наночастиц определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа. На рис. 85 представлены микрофотографии образца целлофановой пленки, модифицированного бикомпонентными наночастицами Cu-Ag.

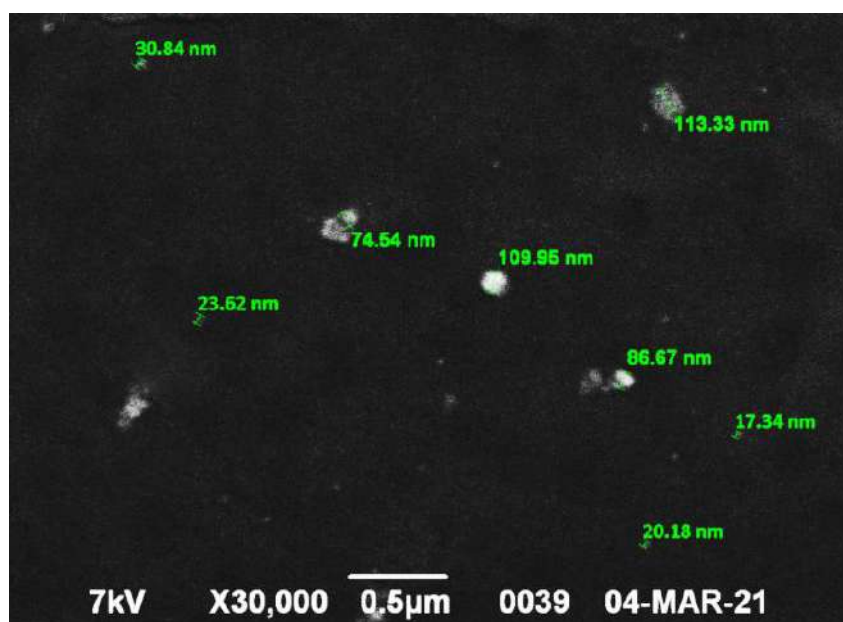


Рисунок 85 – Микрофотографии образцов целлофановой пленки с биметаллическими наночастицами медь-серебро

Размеры образовавшихся наночастиц варьируются в среднем от 20 до 110 нм. Видно наличие более маленьких частиц, размеры которых было сложно определить с помощью программного обеспечения микроскопа.

На рис. 86 представлен спектр рентгеновского излучения модифицированной целлофановой пленки.

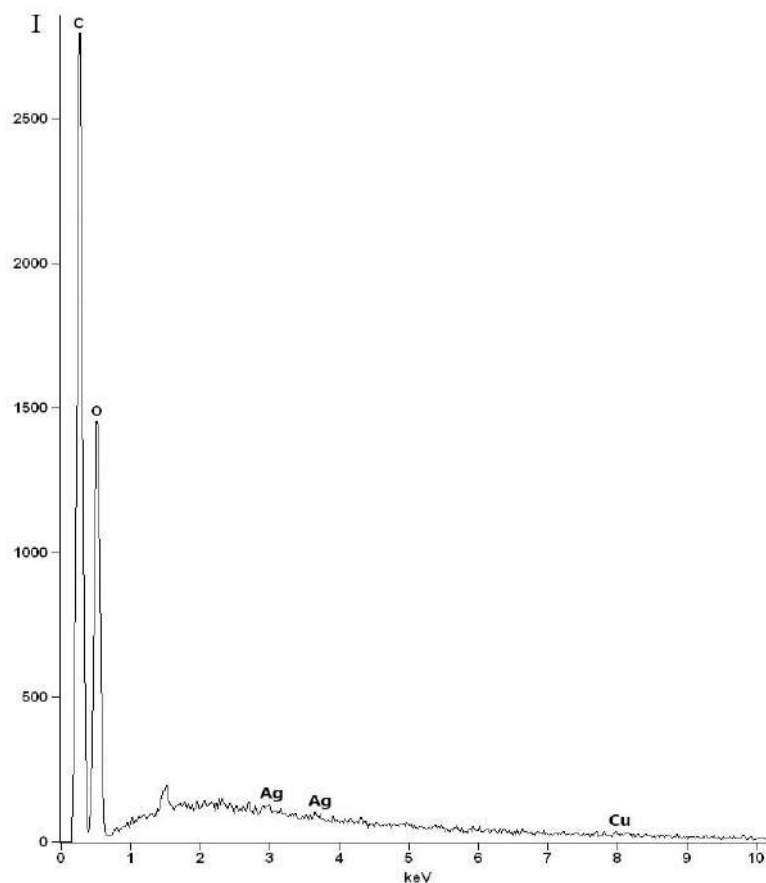
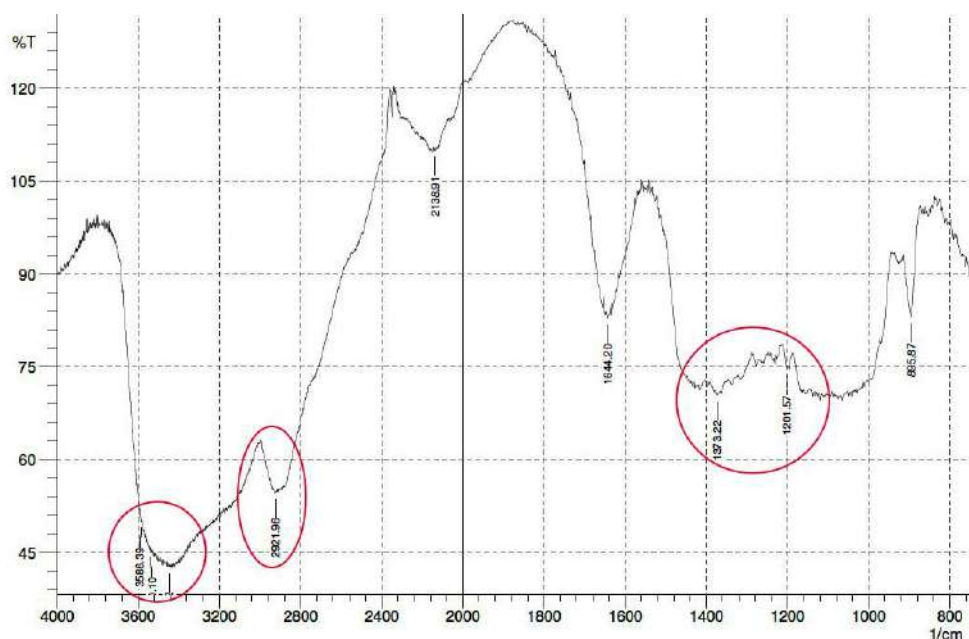


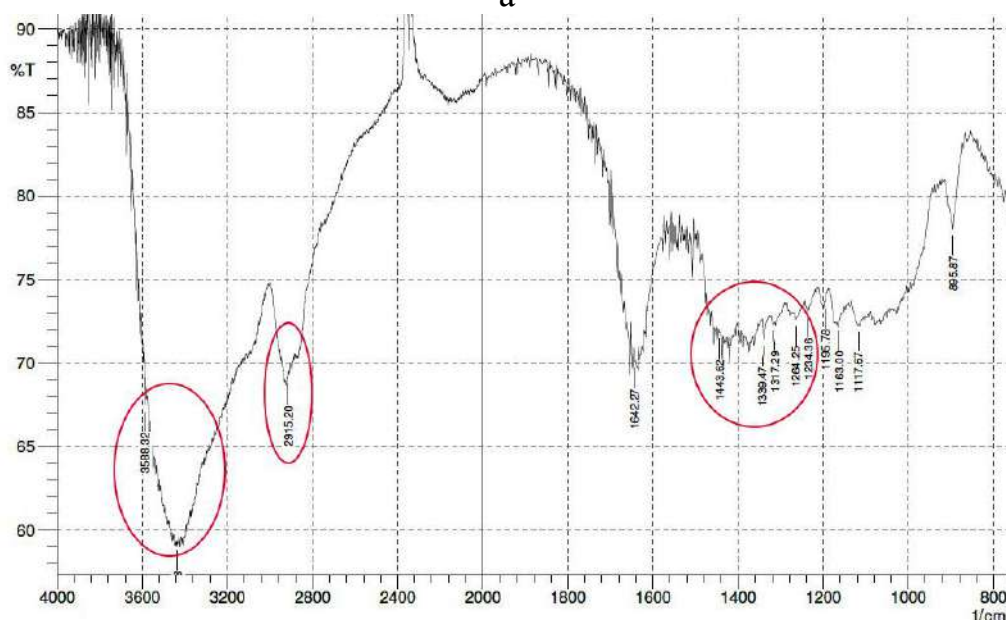
Рисунок 86 – Спектр рентгеновского излучения модифицированной целлофановой пленки

Из рис. 86 можно сделать вывод, что образцы содержат в большом количестве элементарное серебро и в меньшем – медь, что может быть косвенным подтверждением наличия медного ядра и серебряной оболочки.

На рис. 87 представлены ИК-спектры, полученные с помощью инфракрасного Фурье спектрометра *Shimadzu FTIR-8400S*, для образцов целлофановых пленок.



а



б

Рисунок 87 – ИК-спектры образцов целлофановых пленок: а – исходный образец; б – модифицированный НЧ Cu-Ag

Спектры образцов целлофановой пленки характеризуются следующими полосами поглощения при частотах: интенсивная размытая полоса $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ и менее интенсивная в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями (ВК) гидроксильных групп, включенных в водородную связь и групп CH , CH_2 ; $1650\text{--}1635\text{ см}^{-1}$ – деформационные колебания (ДК) связей H-O-H , обусловлены присутствием связанной воды; $1450\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ и $750\text{--}650\text{ см}^{-1}$ – ДК

связной ОН-группы; $950\text{--}850\text{ см}^{-1}$ – ВК –С–О–С– в циклических эфирах; $1350\text{--}1260\text{ см}^{-1}$ – ДК О–Н в CH_2OH [142–144]. Данные представлены в табл. в *приложении Б*.

Для образца, модифицированного наночастицами Cu-Ag (рис. 87, б), наблюдаются изменения в области валентных колебаний групп –ОН ($3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ и $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$) и деформационных колебаний связанной ОН-группы ($1450\text{--}1250\text{ см}^{-1}$), что может свидетельствовать об участии ОН-групп в образовании и фиксации наночастиц.

Для подтверждения химического взаимодействия исследованы *КР-спектры* (рис. 88), полученные методом комбинационного рассеяния, образцов целлофановых пленок.

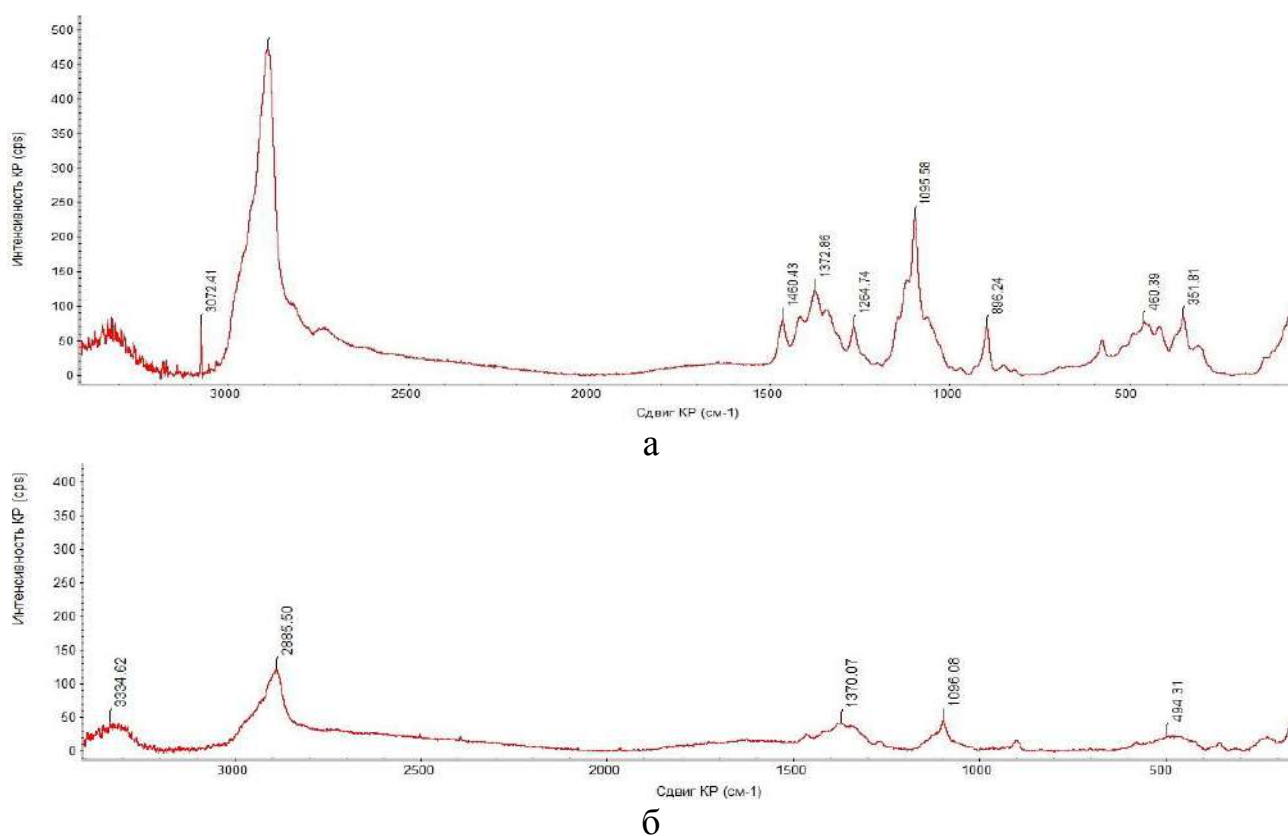


Рисунок 88 – КР-спектры целлофановых пленок: а – без обработки;
б – модифицированной НЧ Cu-Ag

Спектры комбинационного рассеяния целлофановых пленок характеризуются следующими частотами: $2887\text{--}2885\text{ см}^{-1}$ – колебания связей СН; $1460\text{--}1370\text{ см}^{-1}$ – асимметричные и симметричные колебания связей CH_2 ; 1096 см^{-1} – колебания связей С–С; $896\text{--}895\text{ см}^{-1}$ – колебания связей С–С–О; 520--

351 cm^{-1} – скелетные колебания C–O–C, C–C–C, O–C–C, O–C–O [145]. Интенсивность колебаний 2885 cm^{-1} значительно снизилась у модифицированного образца (119 ед.) по сравнению с необработанным образцом (471 ед. при 2887 cm^{-1}), наблюдается сдвиг пика. Также наблюдается снижение интенсивности колебаний 1370 cm^{-1} (43 ед.) по сравнению с необработанным образцом (120 ед. при 1373 cm^{-1}), и колебаний 1096 cm^{-1} (40 ед.) по сравнению с необработанным образцом (227 ед.). Это может свидетельствовать об участии функциональных групп субстрата в образовании наночастиц.

Лабораторные испытания обработанной образцов целлофановой пленки на **стойкость к воздействию плесневых грибов *Penicillium chrysogenum*** проводились в соответствии с ГОСТ 9.048-89 [135]. Фотографии по истечении 28 суток представлены на рис. 89.



Рисунок 89 – Фотографии образцов целлофановой пленки после испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов: а – необработанный образец; б – модифицированный НЧ Cu-Ag при концентрациях прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,3 мМ, AgNO_3 0,2 мМ; в – модифицированный НЧ Cu при концентрации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 3 мМ; г – модифицированный НЧ Ag при концентрации AgNO_3 0,2 мМ

Полученный противогрибковый эффект бикомпонентных наночастиц (рис. 89, б) значительно выше (~100 %) по сравнению с монометаллическими наночастицами Ag (рис. 89, г) и Cu (рис. 89, в).

Результаты исследования бактерицидных свойств *in vitro* образца целлофановой пленки с нанесенными наночастицами представлены в табл. 27 (п.

3.4). Наблюдается бактерицидный эффект против грамположительных микроорганизмов – колониеобразующие единицы (КОЕ) *S. aureus* на 4 порядка ниже ($2 \cdot 10^4$) по сравнению с контрольной пробой ($5 \cdot 10^8$).

При модификации **поливинилспиртовых пленок** проводилось их формирование из водного раствора поливинилового спирта концентрации 7,5 % с синтезированными в его структуре наночастицами Cu-Ag с использованием щелочного агента и пластификатора (глицерин, фруктоза, лактоза).

Готовые пленки приобретали цвета от золотисто желтого до темно коричневого. Увеличение интенсивности окраски свидетельствует об образовании большего количества наночастиц в субстрате. На рис. 90 представлены спектры отражения полученных пленок ПВС.

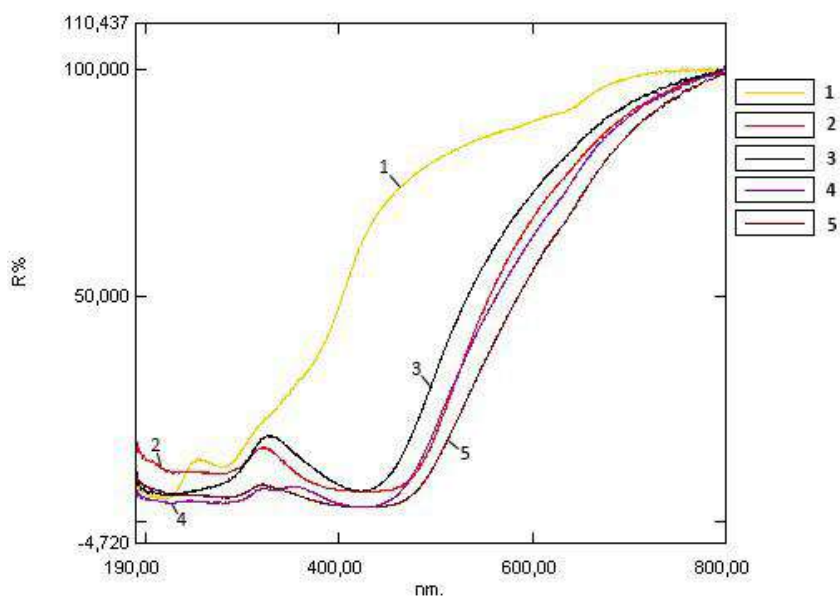


Рисунок 90 – Спектры отражения пленок на основе ПВС: 1 – исходный образец пленки; 2 – без восстановителя; 3 – с введением глицерина 2 %; 4 – с введением фруктозы 2 %; 5 – с введением лактозы 2 %.

Для образцов с наночастицами Cu-Ag минимумы отражения зафиксированы при длине волны 410–430 нм, что свидетельствует в пользу образования наночастиц с оболочкой из нульвалентного серебра. Из спектра можно видеть, что

при введении глицерина наблюдается более узкое распределение наночастиц по размерам.

Качественная оценка поверхности пленки на основе ПВС, модифицированной бикомпонентными наночастицами Cu-Ag, выполненная с помощью сканирующего электронного микроскопа, показала наличие наночастиц размерами от 80 до 200 нм.

На рис. 91 представлены ИК-спектры для образцов пленок на основе ПВС.

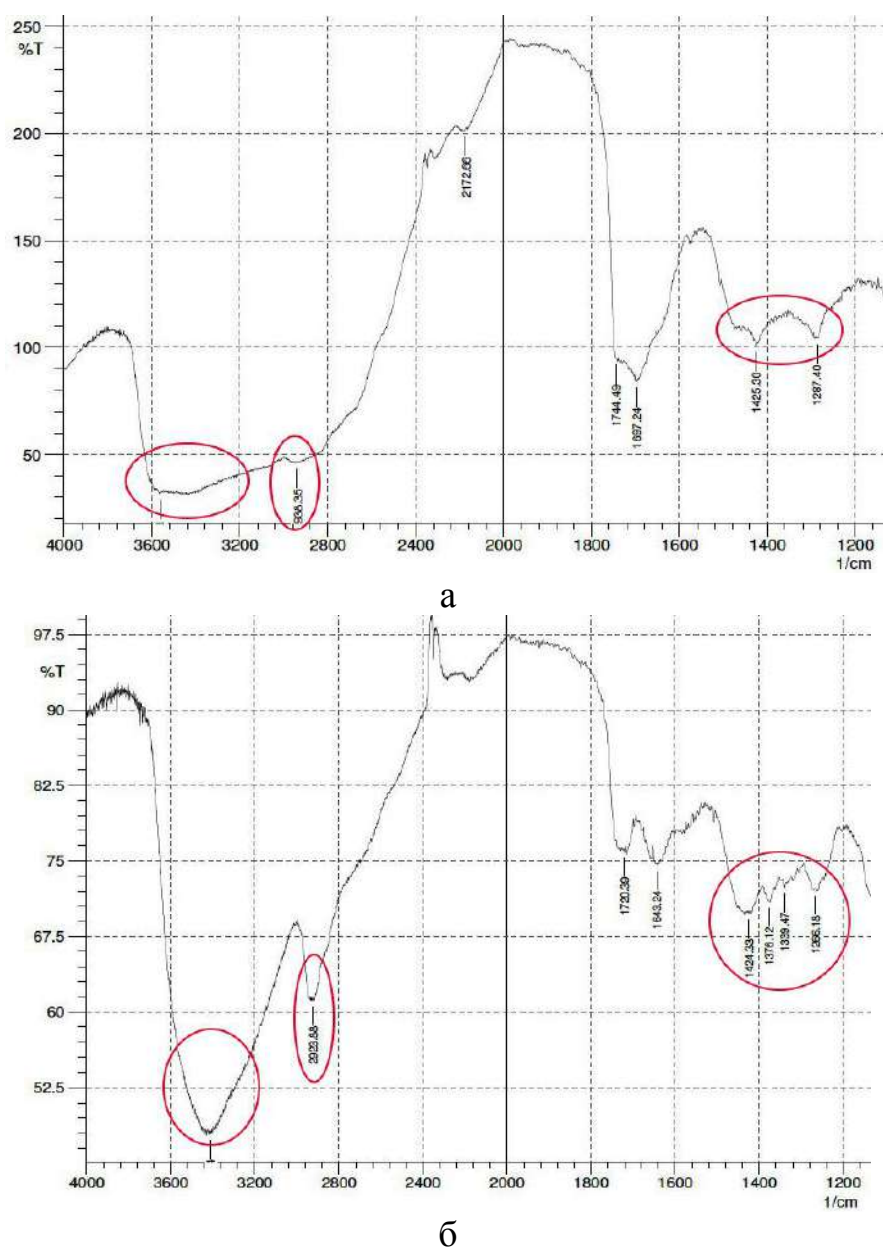


Рисунок 91 – ИК-спектры пленок на основе ПВС: а – образец без модификации; б – модифицированный НЧ Cu-Ag

Спектры пленок на основе ПВС характеризуются следующими полосами поглощения при частотах: интенсивная размытая полоса $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ и менее интенсивная в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями (ВК) гидроксильных групп, включенных в водородную связь и групп CH , CH_2 ; $2940\text{--}2915\text{ см}^{-1}$ – ВК связей в группах $-\text{CH}_2-$; $1650\text{--}1635\text{ см}^{-1}$ – деформационные колебания (ДК) связей H-O-H , обусловлены присутствием связанной воды; $1450\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ и $750\text{--}650\text{ см}^{-1}$ – ДК связанной OH -группы [142–144].

Для образца пленки с нанесенными биметаллическими наночастицами Cu-Ag (рис. 92, б) видны изменения в области валентных колебаний групп $-\text{OH}$, участвующих в межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связях ($3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ и $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$), а также в области деформационных колебаний связанной OH -группы ($1450\text{--}1250\text{ см}^{-1}$), что говорит о формировании химической связи с участием OH -групп.

На рис. 92 представлены спектры отражения *полиамидных пленок*.

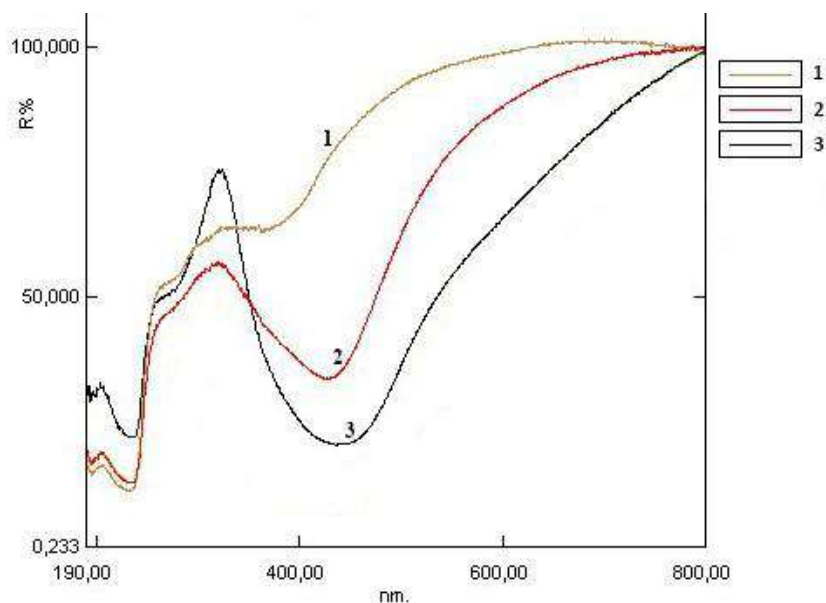


Рисунок 92 – Спектры отражения полиамидных пленок: 1 – исходный образец; 2 – модифицированный НЧ Ag при концентрации прекурсора AgNO_3 $0,2\text{ мМ}$; 3 – модифицированный НЧ Cu-Ag при концентрации прекурсоров $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $0,3\text{ мМ}$, AgNO_3 $0,2\text{ мМ}$

Для образцов с наночастицами Cu-Ag и Ag минимумы отражения зафиксированы при длине волны $420\text{--}430\text{ нм}$, что свидетельствует об образовании

наночастиц с оболочкой из нульвалентного серебра. Сравнивая кривые 2 и 3, можно видеть, что при одинаковой концентрации AgNO_3 значительно интенсивнее пик у образца, модифицированного биметаллическими НЧ Cu-Ag. Это свидетельствует о большей концентрации наночастиц, т.к. все ионы серебра переходят в нульвалентную форму в виде оболочки, а в качестве зародыша выступают ионы меди.

Размер синтезированных наночастиц определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа. На рис. 93 представлена микрофотография полиамидной пленки, модифицированной НЧ Cu-Ag.

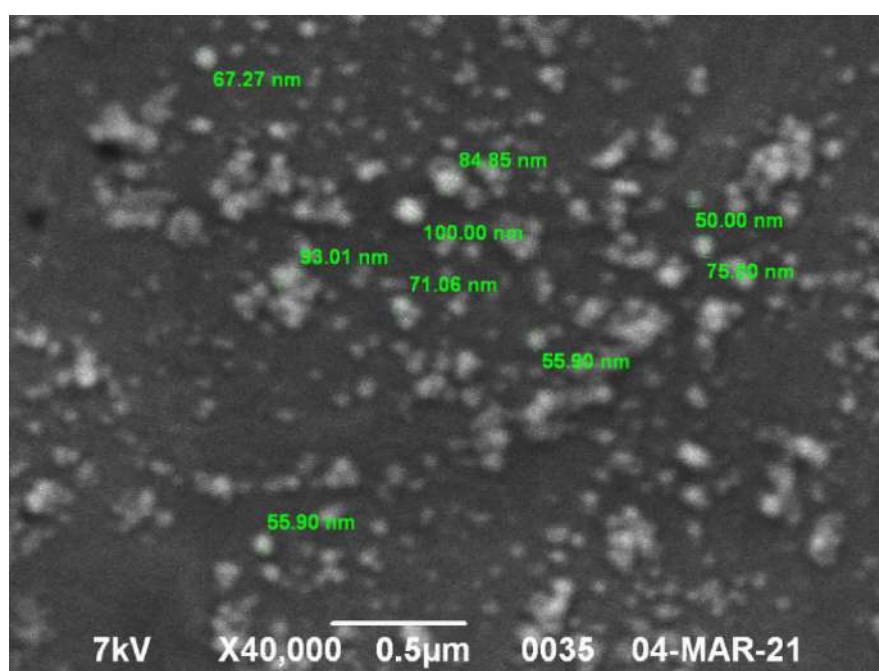


Рисунок 93 – Микрофотография образца полиамидной пленки с биметаллическими наночастицами медь-серебро

Размеры образовавшихся наночастиц варьируются в диапазоне от 50 до 100 нм, наблюдаются и более мелкие частицы.

На рис. 94 и 95 представлены спектр рентгеновского излучения и рентгеновское картирование элементного состава полиамидной пленки, модифицированной биметаллическими наночастицами, полученные с помощью *Hitachi S-4700*. При обработке полимерного материала концентрации исходных солей меди и серебра составляли 0,3 мМ и 0,2 мМ, соответственно.

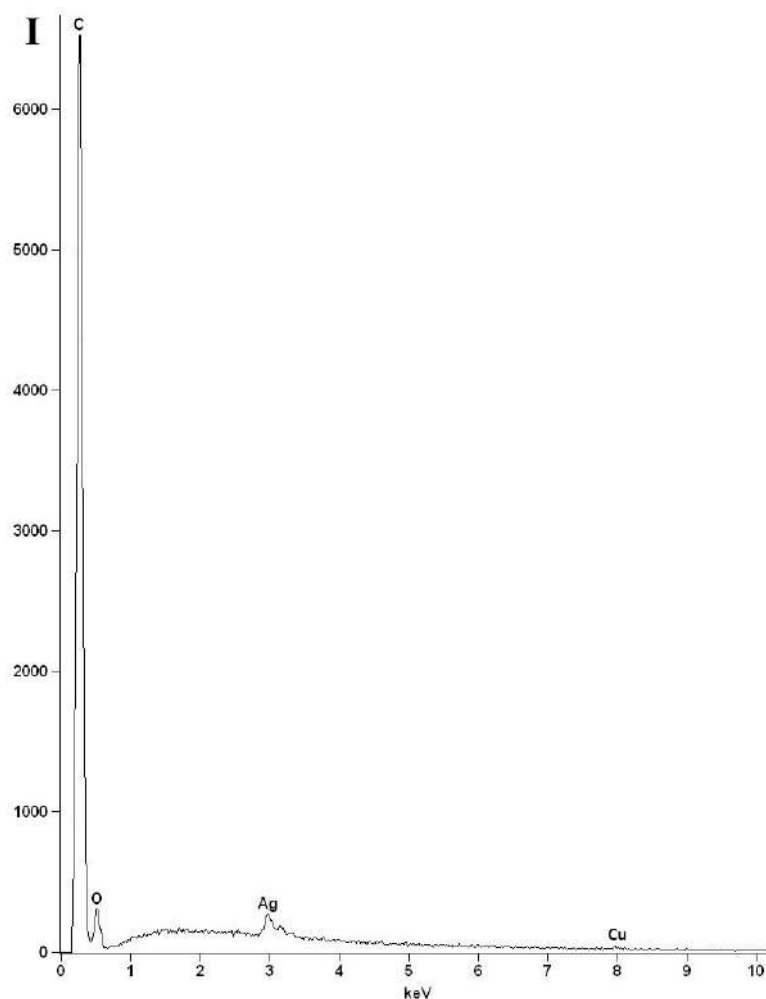


Рисунок 94 – Спектр рентгеновского излучения модифицированной полиамидной пленки

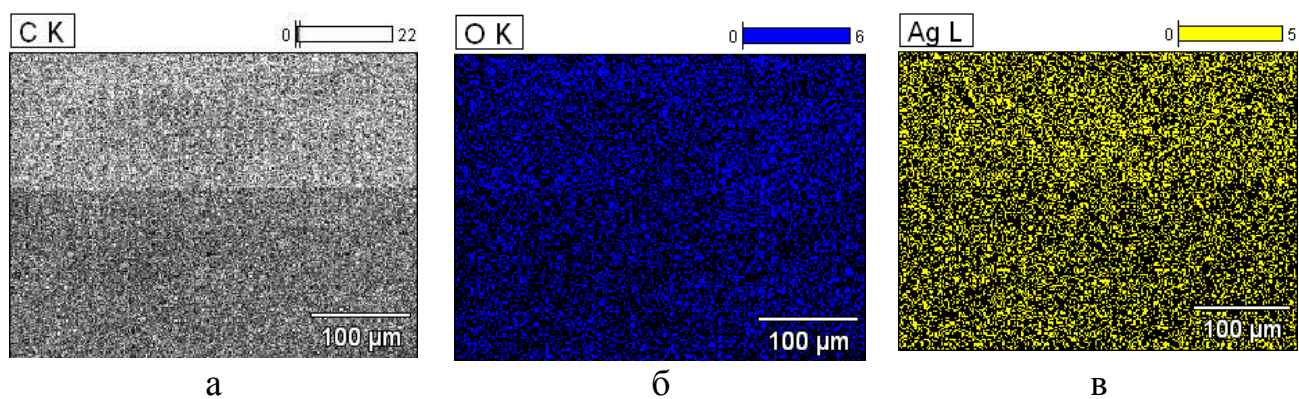


Рисунок 95 – Рентгеновское картирование элементного состава модифицированной полиамидной пленки:
а – углерод С; б – кислород О; в – серебро Ag

Проанализировав рис. 94 и 95, можно сделать вывод, что образцы содержат в большем количестве элементарное серебро и в меньшем – медь, что может быть

косвенным подтверждением наличия медного ядра и серебряной оболочки, причем, медь и серебро распределены в структуре полиамида равномерно.

Выводы

В ходе проведенных исследований химического синтеза биметаллических наночастиц медь-серебро (Cu-Ag) в структуре пленочных материалов установлено, что образующиеся наночастицы Cu-Ag имеют оболочку из нульвалентного серебра и медное ядро, что подтверждено данными, полученными с помощью спектрофотометра, полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа, а также методом рентгенодифракционного анализа.

За счет взаимодействия катионов металлов с функциональными группами самого субстрата, такими как $-\text{OH}$, $-\text{S}-\text{S}-$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CO}-\text{NH}-$, выступающими в качестве восстановителя для металлических наночастиц, происходит закрепление физическими и дополнительно химическими связями (рис. 41, 58), что подтверждено ИК-Фурье и КР-спектрами.

Исследования бактерицидных свойств *in vitro* образцов модифицированных пленок показали бактерицидный эффект против штаммов *E. Coli* и *S. aureus*.

Кроме того, такая обработка позволяет придать материалу колористический эффект: цвета от золотисто-желтого до темно коричневого. Это позволяет исключить операцию крашения, что положительно скажется на экологии.

3.3 Модификация полимерных материалов наночастицами железа и железо-серебро

С целью расширения комбинации бикомпонентных наночастиц металлов проводились исследования по модификации полимерных материалов наночастицами железо-серебро путем восстановления катионов железа и серебра из растворов их солей за счет разности окислительных потенциалов пар Ag^+/Ag^0 (+0,7994 В) и $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ (-0,440 В) и функциональных групп полимера, которые

имеют восстановительный характер, таких как $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{S}-\text{S}-$, выступающих в качестве восстановителя для металлических наночастиц.

Модифицированные образцы приобретают колористический эффект: цвета от светло-бежевого до красно-коричневого. Причем, оттенок цвета контролируется изменением концентраций солей металлов и условий реакции. На рис. 96 представлены фотографии хлопчатобумажной ткани, натурального шелка, полиамидной и шерстяной тканей.

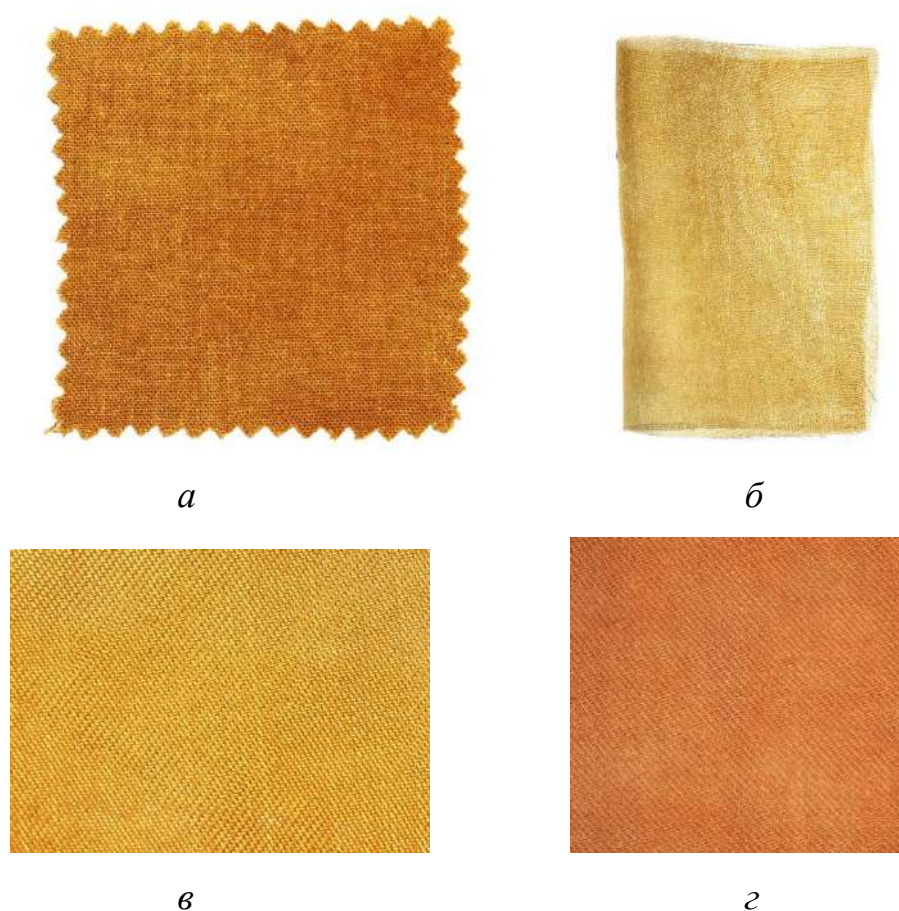


Рисунок 96 – Фотографии модифицированных полимерных материалов: хлопчатобумажная ткань (а), натуральный шелк (б), полиамидная ткань (в) и шерстяная ткань (г)

Полученная окраска характеризовалась спектрами отражения, зафиксированными с помощью спектрофотометра фирмы *Shimadzu UV-2401PC*. Минимумы спектров отражения у всех исследуемых образцов расположены в пределах длины волны 400–410 нм и 230–260 нм, что соответствует образованию частиц наноразмерного ряда Ag и Fe.

На рис. 97 представлена микрофотография *целлофановой пленки*, модифицированной наночастицами Fe и Ag при концентрации прекурсоров $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2 мМ, AgNO_3 0,5 мМ при pH 9.

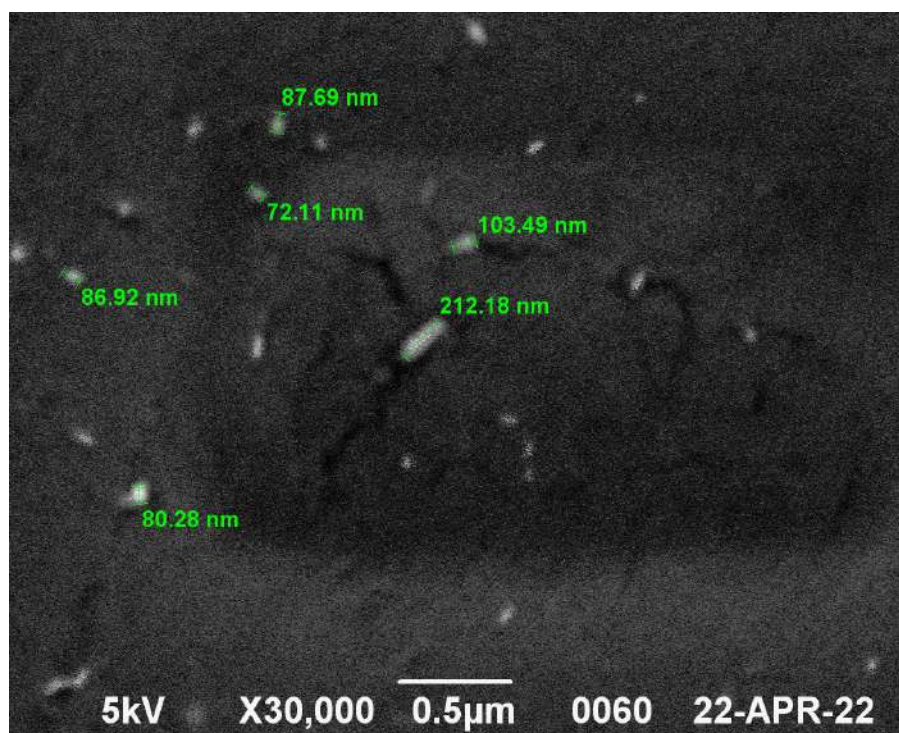
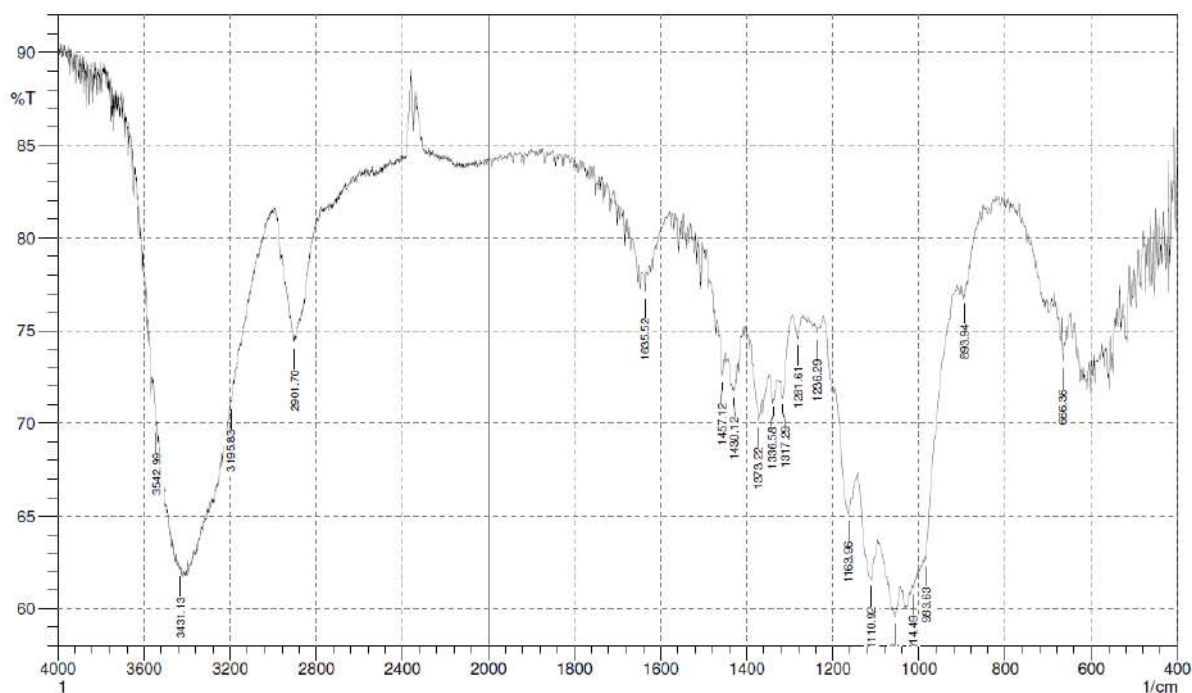


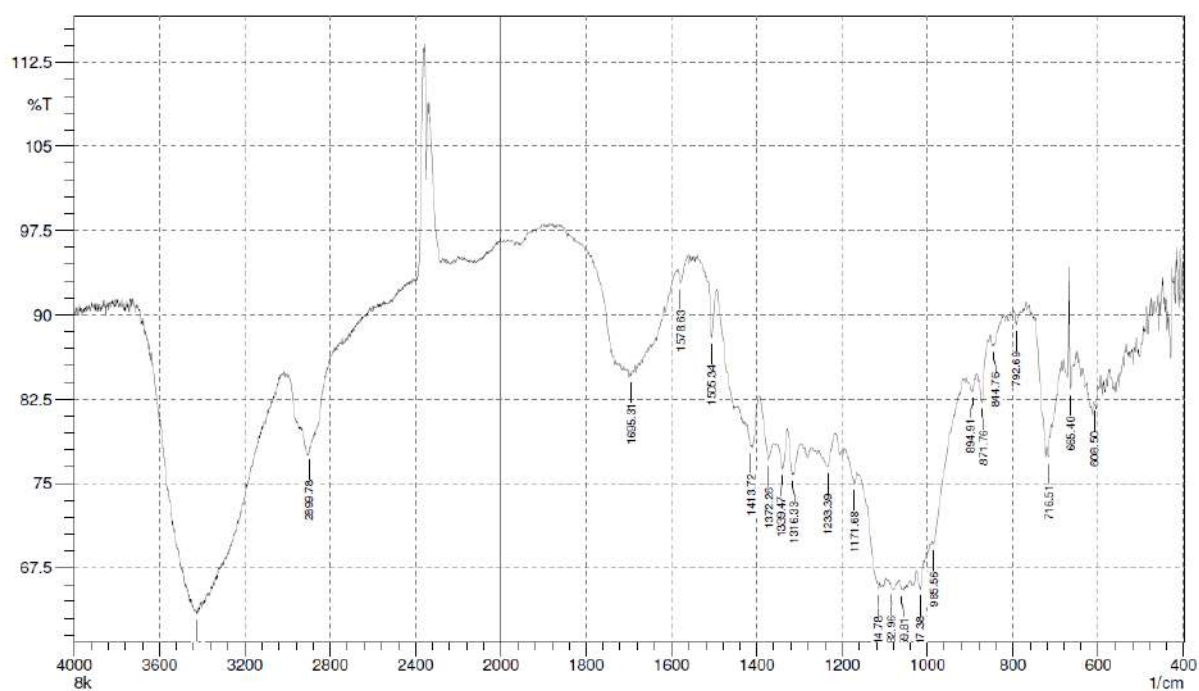
Рисунок 97 – Микрофотография модифицированной целлофановой пленки

Средний размер наночастиц от 50 до 100 нм.

На рис. 98 представлены ИК-спектры, полученные с помощью инфракрасного Фурье спектрометра *Shimadzu FTIR-8400S*, для образцов целлюлозы (лен).



а



б

Рисунок 98 – ИК-спектры образцов льна: а – исходный образец;
б – модифицированный

Спектры льняной целлюлозы характеризуются следующими полосами поглощения при частотах: $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ (интенсивная широкая полоса) и $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ (менее интенсивная) – валентные колебания гидроксильных групп, включенных в образование водородных связей, и групп $=\text{CH}-$ и $-\text{CH}_2-$; $1650\text{--}1635$

cm^{-1} – деформационные колебания (ДК) связей Н–О–Н, обусловлены присутствием связанной воды; $1457\text{--}1236\text{ cm}^{-1}$ – ДК связанной ОН–группы; 1430 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} – ДК групп CH_2 ; 1340 cm^{-1} – ДК О–Н в CH_2OH ; 1160 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} – ВК связей С–О [142–144].

Для образца, модифицированного НЧ Fe и Ag, (рис. 98, б) видны изменения в области валентных колебаний групп –ОН, участвующих в межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связях ($3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$), а также в области деформационных колебаний связанной ОН–группы ($1450\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$), что позволяет сделать предположение о формировании химической связи с участием ОН-групп.

На рис. 99 представлен спектр *полипептидного полимерного материала* (шелковой ткани) с наночастицами Fe и Ag.

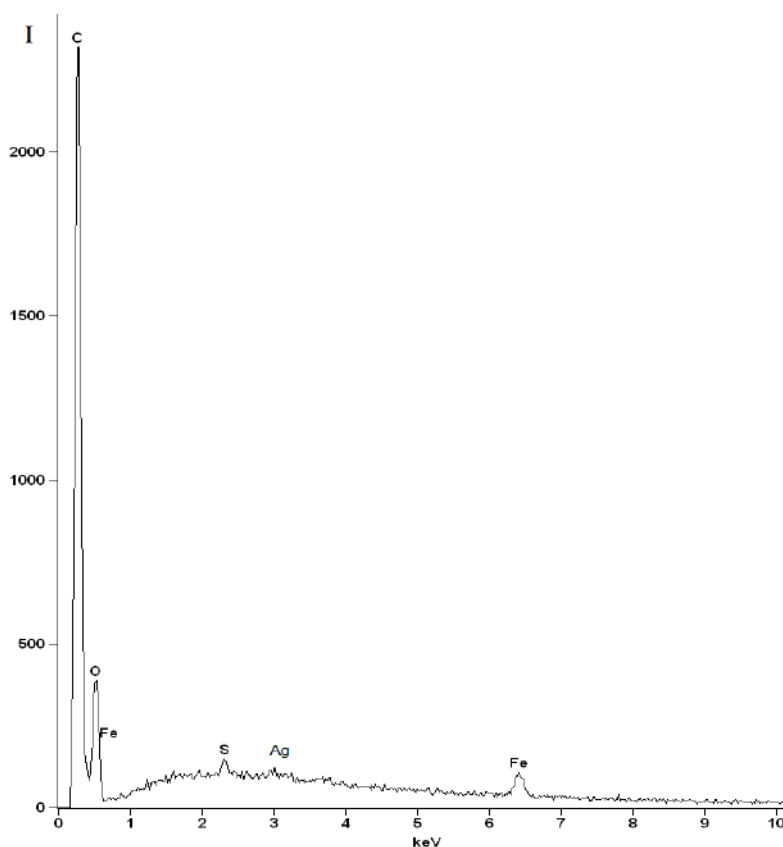


Рисунок 99 – Спектр рентгеновского излучения модифицированной шелковой ткани

Из рис. 99 можно видеть, что образцы содержат в меньшей степени серебро, а в большей – железо.

На рис. 100 представлены спектры отражения образцов *полиамидной ткани*, зафиксированные с помощью спектрофотометра *Shimadzu UV-2401 PC*.

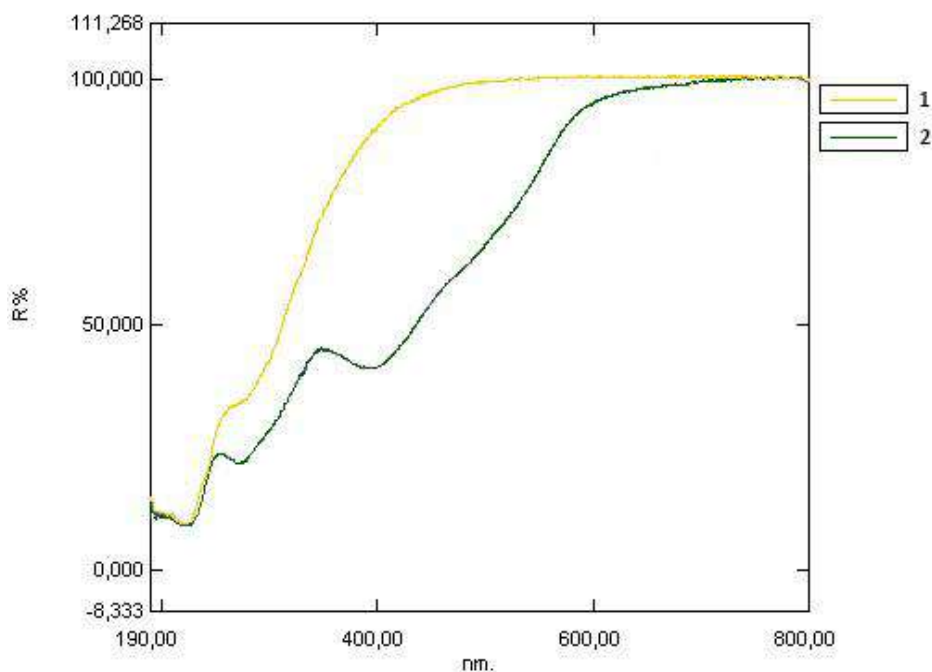


Рисунок 100 – Спектры отражения полиамидной ткани: 1 – исходный образец; 2 – модифицированный

Из представленных на рис. 101 графических зависимостей можно видеть, что для модифицированного образца зафиксированы минимумы коэффициентов отражения в области 400 нм, 260 нм. Это может свидетельствовать о том, что образовавшиеся наночастицы являются или монокомпонентными (Fe и Ag), или бикомпонентными Fe-Ag, имеющими оболочку как из нульвалентного серебра (400 нм), так и из нульвалентного железа (260 нм).

Модифицированные ткани исследованы в соответствии с ГОСТ Р ИСО 105-С06-2011 на устойчивость к стиркам [132]. Оценочные показатели, полученные в результате исследований, составляют 5/5/5.

Для подтверждения антибактериального действия исследуемых металлических наночастиц проведены испытания модифицированных полимерных материалов на устойчивость к микробиологическому разрушению согласно ГОСТ

9.060-75 [134] (табл. 26), т.к. почва содержит грамположительные и грамотрицательные бактерии.

Таблица 26 – Устойчивость к микробиологическому разрушению полимерных материалов

Материал	Коэффициент устойчивости к микробиологическому разрушению П, %
Хлопчатобумажная ткань необработанная	15,12
Хлопчатобумажная ткань модифицированная	94,0
Шерстяная ткань необработанная	34,78
Шерстяная ткань модифицированная	99,9

Согласно ГОСТ 9.060-75 коэффициент $P \geq (80 \pm 5) \%$ свидетельствует об устойчивости к микробиологическому разрушению. Проведенные испытания подтверждают повышение устойчивости модифицированных материалов к микробиологическому разрушению в результате образовавшихся в структуре субстрата наночастиц Fe и Ag: полученные результаты составляют ~ 94-100 %.

Проведены исследования модифицированных образцов хлопчатобумажной ткани на бактерицидное действие против штаммов, вызывающих нозокомиальные инфекции, а именно: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Acinetobacter Baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *Enterococcus faecalis*. Результаты приведены в табл. 28 (п. 3.4). Модифицированные образцы показали хорошие бактерицидные свойства даже после 25 стирок в соответствии с ГОСТ Р ИСО 6330-99.

Проведена апробация разработанного способа синтеза металлических моно- и бикомпонентных наночастиц на полиамидной мембранной ткани «Иртыш» арт. 22.000333.

Для подтверждения противогрибкового действия модифицированные образцы полиамидных и полиэфирных тканей, исследовали на стойкость к воздействию плесневых грибов *Penicillium chrysogenum* в соответствии с ГОСТ 9.048-89 [135]. Испытания подтвердили фунгицидный эффект модифицированных тканей.

Выводы

В ходе проведенных исследований химического синтеза наночастиц железа и серебра (Fe и Ag) в структуре полимерных материалов различного происхождения предполагается, что образующиеся наночастицы являются как монокомпонентными (Fe и Ag), так и бикомпонентными Fe-Ag, имеющими оболочку как из нульвалентного серебра, так и из нульвалентного железа. Размеры в среднем составляют 50–100 нм.

За счет взаимодействия катионов металлов с функциональными группами самого субстрата, такими как –COOH, –OH, –NH₂, –CO–NH–, выступающими в качестве восстановителя для металлических наночастиц, происходит фиксация прочными связями, что подтверждено ИК-спектрами, полученными с помощью инфракрасного Фурье спектрометра *Shimadzu FTIR-8400S*, а также испытаниями модифицированных тканей в соответствии с ГОСТ Р ИСО 105-C06-2011 на устойчивость к стиркам.

Устойчивость к микробиологическому разрушению модифицированных шерстяных и хлопчатобумажных тканей подтверждена согласно ГОСТ 9.060-75. Подтверждено бактерицидное действие модифицированных образцов хлопчатобумажной ткани в отношении штаммов, вызывающих нозокомиальные инфекции, а именно: *E. coli*, *S. aureus*, *A. Baumannii*, *P. aeruginosa*, *K. pneumoniae*, *E. faecalis*.

3.4 Исследования бактерицидной, вирулицидной активности и цитотоксических свойств модифицированных полимерных материалов

Результаты исследований бактерицидной активности образцов полимерных материалов, модифицированных биметаллическими наночастицами Cu-Ag, в отношении грамположительных *S. aureus* и грамотрицательных штаммов микроорганизмов *E. coli* в разведении $1 \cdot 10^8$ КОЕ/мл представлены в табл. 27.

Таблица 27 – Бактерицидная активность полимерных материалов против референтных штаммов в разведении $1 \cdot 10^8$ КОЕ/мл

№	Вид материала	Суммарная концентрация прекурсоров при модификации, ммоль/л	Количество выросших микроорганизмов (КОЕ/мл) за 24 ч	
			<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
0	Контроль	-	$3 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^8$
1	Хлопчатобумажная ткань с НЧ Cu-Ag	3	$6 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^2$
2	Ткань из вискозного волокна с НЧ Cu-Ag	3	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^2$
3	Натуральный шелк с НЧ Cu-Ag	3	$1 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^4$
4	Натуральный шелк с НЧ Cu-Ag	1,5	$4 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^7$
5	Полиамидная ткань с НЧ Cu-Ag	2	$1 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^3$
6	Трикотажное полотно «Нева» арт. 27.000045 из полиэфирных волокон с НЧ Cu-Ag	2	$5 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^2$
7	Полиамидная ткань «Иртыш» арт. 22.000333 с НЧ Cu-Ag	2	$1 \cdot 10^1$	0
8	Целлофановая пленка с НЧ Cu-Ag	3	$1 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^4$

Исследуемые образцы показали высокий бактерицидный эффект, наблюдалось снижение количества микроорганизмов на 4–8 порядков за 24 ч.

В настоящее время большую опасность представляют нозокомиальные (внутрибольничные) инфекции, вызывающие серьезные заболевания и даже летальный исход у пациентов, находящихся на госпитализации. В связи с этим, проведены исследования бактерицидного действия модифицированных образцов хлопчатобумажной ткани в отношении самых актуальных видов бактерий с точки зрения их антибиотикорезистентности, вызывающих нозокомиальные инфекции: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *Enterococcus faecalis*, *Enterobacter aerogenes* в

разведении $1 \cdot 10^5$ КОЕ/мл (табл. 28) и $1 \cdot 10^2$ КОЕ/мл (табл. 29). Проводили сравнение с образцами, обработанными препаратом *Sanitized T 27-32 Silver* (табл. 29).

Таблица 28 – Бактерицидная активность хлопчатобумажных тканей против референтных штаммов в разведении $1 \cdot 10^5$ КОЕ/мл

№	Вид материала	Бактерицидность за 24 ч, %
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922		
	Контрольный образец	0
1	Образец с НЧ Cu-Ag	99
2	Образец с НЧ Cu-Ag после 25 стирок по ГОСТ	99
3	Образец с НЧ Fe-Ag	99
4	Образец с НЧ Fe-Ag после 25 стирок по ГОСТ	80
5	Образец с НЧ Ag	80
6	Образец с НЧ Ag после 25 стирок по ГОСТ	80
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923		
	Контрольный образец	0
1	Образец с НЧ Cu-Ag	99
2	Образец с НЧ Cu-Ag после 25 стирок по ГОСТ	99
3	Образец с НЧ Fe-Ag	99
4	Образец с НЧ Fe-Ag после 25 стирок по ГОСТ	90
5	Образец с НЧ Ag	99
6	Образец с НЧ Ag после 25 стирок по ГОСТ	99
<i>Enterococcus faecalis</i> ATCC 29212		
	Контрольный образец	0
1	Образец с НЧ Cu-Ag	99
2	Образец с НЧ Cu-Ag после 25 стирок по ГОСТ	99
3	Образец с НЧ Fe-Ag	99
4	Образец с НЧ Fe-Ag после 25 стирок по ГОСТ	99
5	Образец с НЧ Ag	99
6	Образец с НЧ Ag после 25 стирок по ГОСТ	99
<i>Acinetobacter baumannii</i> ATCC 19606		
	Контрольный образец	0
1	Образец с НЧ Cu-Ag	99
2	Образец с НЧ Cu-Ag после 25 стирок по ГОСТ	98
3	Образец с НЧ Fe-Ag	95
4	Образец с НЧ Fe-Ag после 25 стирок по ГОСТ	95
5	Образец с НЧ Ag	95
6	Образец с НЧ Ag после 25 стирок по ГОСТ	95
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853		
	Контрольный образец	0
1	Образец с НЧ Cu-Ag	99
2	Образец с НЧ Cu-Ag после 25 стирок по ГОСТ	99
3	Образец с НЧ Fe-Ag	99
4	Образец с НЧ Fe-Ag после 25 стирок по ГОСТ	99
5	Образец с НЧ Ag	99

продолжение табл. 28		
6	Образец с НЧ Ag после 25 стирок по ГОСТ	99
<i>Klebsiella pneumoniae</i> ATCC 13883		
	Контрольный образец	0
1	Образец с НЧ Cu-Ag	99
2	Образец с НЧ Cu-Ag после 25 стирок по ГОСТ	98
3	Образец с НЧ Fe-Ag	95
4	Образец с НЧ Fe-Ag после 25 стирок по ГОСТ	95
5	Образец с НЧ Ag	98
6	Образец с НЧ Ag после 25 стирок по ГОСТ	95

Суммарная концентрация прекурсоров при модификации 0,003 М

Таблица 29 – Бактерицидная активность хлопчатобумажных тканей против референтных штаммов в разведении $1 \cdot 10^2$ КОЕ/мл

№ п/п	Наименование бактерий	Количество бактерий, выросших на образцах тканей (КОЕ/мл)					
		контроль	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
1	<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	480	0	0	0	12	85
2	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	460	0	0	0	24	75
3	<i>Klebsiella pneumoniae</i> ATCC 13883	430	0	0	0	15	60
4	<i>Acinetobacter baumannii</i> ATCC 19606	510	0	0	0	25	55
5	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853	580	0	0	0	8	45
6	<i>Enterobacter aerogenes</i> ATCC 13048	490	0	0	0	11	33

1, 2 – модификация наночастицами Cu-Ag с концентрацией прекурсоров 3 мМ, 0,9 мМ;
3 – модификация наночастицами Ag с концентрацией прекурсора 2 мМ; 4,5 – обработка препаратом *Sanitized T 27-32 Silver* до и после 25 стирок по ГОСТ, соответственно.

Образцы, модифицированные бикомпонентными наночастицами, показали высокий бактерицидный эффект, в т.ч. после 25 стирок в соответствии с ГОСТ (табл. 28).

Исследованиями ранее доказано наличие синергетического эффекта антимикробного действия бикомпонентных наночастиц Cu-Ag в сравнении с наночастицами Ag. При модификации НЧ Cu-Ag с суммарной концентрацией прекурсоров 0,9 мМ бактерицидный эффект такой же, как при модификации НЧ Ag с концентрацией прекурсора 2 мМ (табл. 29). Разработанный способ модификации

экономически выгоден для реализации на производстве в связи с тем, что соли меди значительно дешевле солей серебра. Кроме того, модифицированные наночастицами образцы показали большую бактерицидность по сравнению с образцами, обработанными известным препаратом *Sanitized T 27-32 Silver*.

Проводилось изучение противовирусных свойств образцов хлопковой ткани с вирулицидным компонентом (наночастицами Cu-Ag) в отношении вируса гриппа и вируса Коксаки В3 (табл. 30).

Таблица 30 – Вирулицидная активность модифицированной хлопчатобумажной ткани в отношении вируса гриппа *A/Puerto Rico/8/34 (H1N1)* и вируса Коксаки *Coxsackievirus B3*

Образец	Инфекционный титр вируса (lg TCID ₅₀ /0.2 мл) после инкубации с образцами хлопковой ткани		
	исходное количество	12 ч	24 ч
<i>Вирус гриппа A/Puerto Rico/8/34 (H1N1)</i>			
Исходный	3,7±0,6	2,3±0,6 (p=0.0474)	2,3±0,6 (p=0.1835)
НЧ Cu-Ag 3 мМ		1,7±0,6 (p=0.0132)	1,0±0,0 (p<0.0001)
НЧ Cu-Ag 0,9 мМ		2,0±0,0 (p=0.0377)	1,3±0,6 (p=0.0377)
НЧ Ag 2 мМ		2,3±0,6 (p=0.0474)	1,0±0,0 (p<0.0001)
<i>Вирус Коксаки Coxsackievirus B3</i>			
Исходный	3,7±0,6	4,0±0,0 (p=0.4226)	3,0±0,0 (p=0.4226)
НЧ Cu-Ag 3 мМ		0,3±0,6 (p=0.0021)	0,0±0,0 (p=0.0099)
НЧ Cu-Ag 0,9 мМ		0,0±0,0 (p=0.0082)	0,0±0,0 (p=0.0099)
НЧ Ag 2 мМ		0,3±0,6 (p=0.0021)	0,0±0,0 (p=0.0099)

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 образцами ткани, модифицированными наночастицами, во всех случаях достоверно снижала инфекционную активность вирусов. Причем, степень инактивации прямо зависит от времени инкубации. При этом вирус Коксаки В3 был более чувствителен к инактивирующему действию модифицированных образцов, его инфекционная активность через 24 ч инкубации снизилась до значений ниже порога детекции.

Полученные антибактериальные, противогрибковые и противовирусные волокнистые материалы могут быть использованы для производства спортивной одежды, чулочно-носочных изделий, туристической одежды и обуви, средств индивидуальной защиты, одежды для медперсонала, больничного постельного белья, а также для обивки мебели в поездах, самолетах, укрывного материала для растений, капроновых фильтров для воды и др.

Исследования цитотоксических свойств образцов хлопчатобумажной и шелковой тканей, модифицированных биметаллическими наночастицами при суммарной концентрации прекурсоров 0,9 мМ, в соответствии с требованиями ГОСТ 10993-5-2011 показали, что снижение количества живых клеток фибробластов соответствует нормам и составляет на 15–30 % (Приложение Г).

ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ

Модификацию волокнистых материалов путем синтеза бикомпонентных наночастиц металлов можно проводить на оборудовании периодического действия. Например, готовые чулочно-носочные изделия, а также изделия бельевого ассортимента обрабатывают в аппаратах красильных типа КТ-100, в стирально-отжимных машинах (малые партии).

Ткани и трикотажные полотна обрабатывают расправленным полотном в эжекторных красильных машинах котлового типа и красильно-роликовых машинах (джиггерах). В эжекторных машинах возможна обработка любых тканей из натуральных и синтетических волокон при температуре до 140 °С, в т.ч. тканей с легкой деформируемой структурой, без образования заломов и засечек. Например, эжекторная машина котлового типа «Текнодай Рапидстретч» (*Technodye Rapidstretch*) [152].

Волокна в массе (пеньковые, льняные, шерстяные) обрабатывают в аппаратах типа АКД, например, АКДС-601 (рис. 101). После осуществления обработок в растворах солей металлов материал промывают и сушат. Аппарат АКДС-601 работает под давлением, предназначен для отварки, беления и крашения волокнистых материалов с температурой не более 140°С [153].

Принцип работы: Волокно загружается в бак, его крышка закрывается затвором, включается насос и создается вакуум, затем внутрь подается рабочий раствор из химической станции и обрабатывается по заданному режиму. После окончания процесса раствор сливают или перекачивают в приготовительный бак для повторного использования. Материал немного отжимается сжатым воздухом, открывается крышка бака и с помощью грузоподъемного устройства носитель транспортируется для последующей обработки.

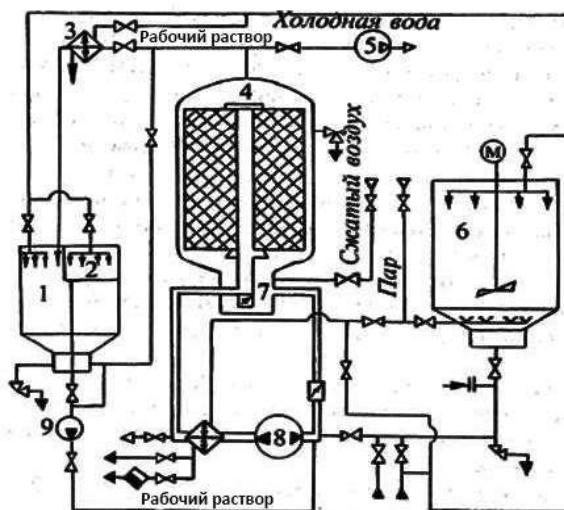


Рисунок 101 – Схема аппарата АКДС-601:

1 – расширительный сосуд; 2 – отсек химических добавок; 3 – охладитель; 4 – реакционный бак; 5 – вакуум-насос; 6 – приготовительный бак; 7 – насос перекачки; 8 – циркуляционный насос; 9 – подпиточный насос

Для модификации пряжи рекомендуется использовать вертикальный высокотемпературный аппарат, например, *RBNV* (Италия, «*Loris Bellini & C.*»). Технологические характеристики аппарата включают возможность частичной загрузки при сохранении постоянного модуля ванны (рис. 102), обеспечение интенсивной циркуляции раствора с помощью спирального центрифугального насоса. Такой аппарат подходит как для малых, так и для крупных партий материала (5–1500 кг). Температурный нагрев до 140 °С.

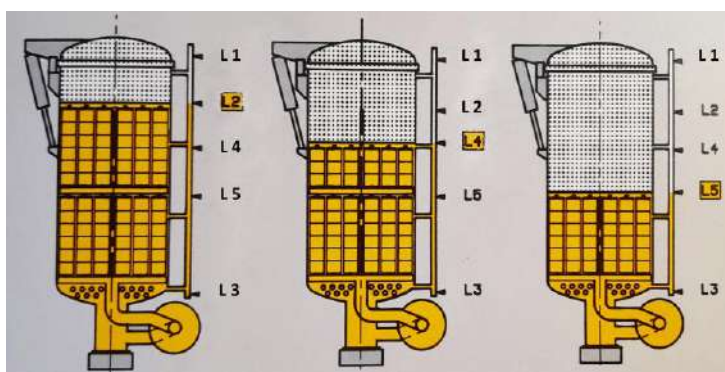


Рисунок 102 – Высокотемпературный аппарат «*RBNV*» для обработки пряжи

Для модификации лент, нитей, пряжи в бобинах, а также марли рекомендуется использовать универсальный красильный аппарат *SUPERFLUX* «*NE*» (Испания), работающий с максимальной температурой до 140 °С и модулем

ванны от 1:4 до 1:10 (рис. 103). Оснащен высокопроизводительным центробежным насосом, дающим расход около 45 л на 1 кг загрузки в минуту, что обеспечивает интенсификацию процесса модификации.

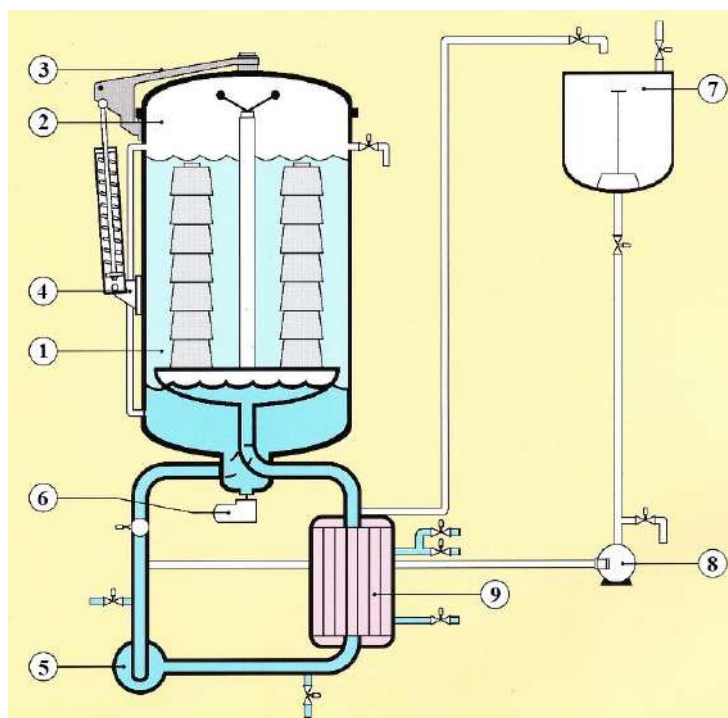


Рисунок 103 – Универсальный красильный аппарат *SUPERFLUX "NE"*:

- 1 – уровень ванны с модулем 1:4/1:5; 2 – уровень ванны с модулем 1:8/1:10; 3 – воздушная подушка; 4 – автоматический уровнемер; 5 – центробежный насос с вариатором частоты; 6 – пневмопривод; 7 – емкость добавок; 8 – насос; 9 – теплообменник

Целлофановые пленки производят непрерывным способом. На рис. 104 представлен агрегат для создания целлофана – используется для формования плёнки. Состоит из системы подачи суспензии, распылителя, 18 барок (ванн), а также фиксированных и подвижных передаточных валов. Сушильная камера состоит из каркаса, 90 сушильных барабанов, 84 калориферов, системы подачи влаги, системы откачки воздуха из барабанов, теплостойкой оболочки, обрезателя и намоточного механизма.



Рисунок 104 – Агрегат для формования целлофановой пленки [154]

Технологический процесс производства можно сокращать, исключив операцию отбели, которую можно заменить на модификацию. Температурный режим в барках варьируется от 20 до 95 °С в зависимости от операции.

На последней стадии отделки применяют мягчитель – пластификатор. Обычно используют глицерин, также могут быть использованы двухатомные и многоатомные спирты (маннит, сорбит и др.), которые играют роль восстановителя и стабилизатора для наночастиц. Поэтому на этой стадии также можно ввести соли металлов для модификации целлофановой пленки наночастицами.

При модификации полимерных материалов бикомпонентными наночастицами металлов по представленному в работе способу происходит практически полная конверсия ионов металлов в нульвалентную форму и содержание ионов в остаточной ванне находится в пределах, не превышающих ПДК_{Ag} 50 мкг/л и ПДК_{Cu} 1 мг/л в России (СанПиН 2.1.4.1074-01 «Вода питьевая»).

«Защита водного бассейна от загрязнения промышленными сточными водами наиболее полно реализуется при внедрении оборотных циклов водоснабжения. Однако организация оборотного водоснабжения с использованием сточных вод на предприятии возможна только при условии их глубокой очистки» [155, с. 165].

В промышленности широко используется способ очистки сточных вод с применением ионитов. Этот метод позволяет повторно использовать ценные вещества при высокой степени очистки. Благодаря способности ионитов селективно сорбировать металлы из растворов они нашли широкое применение в технологии получения редких, благородных и цветных металлов.

Существуют катионообменники, анионообменники и амфотерные ионообменники. Для улавливания ионов металлов используются катионообменники [156]. В качестве ионитов используют катиониты в виде смолы и в виде волокон.

Структура ионообменной смолы – пористая и проницаемая, в форме гранул поэтому весь ионит участвует в процессе ионного обмена. Обычно размеры гранул

составляют 0,3–0,8 мм. Важнейшим свойством ионитов является их поглотительная способность (обменная емкость). Характерной особенностью ионитов является их обратимость, т.е. возможность проведения реакции в обратном направлении, что и лежит в основе их регенерации.

Целесообразнее использовать комбинированную загрузку с чередованием слоя волокна и слоя смолы, т.к. волокна имеют высокоразвитую поверхность и лучшие кинетические характеристики по сравнению со смолой. Их обменная емкость достаточно высока для практического применения и не снижается при многократных циклах регенерации кислотами и щелочами. Важным преимуществом волокнистых ионитов является возможность изготовления из них ионообменных изделий любой формы: нитей, пористых пластин, тканей, нетканых полотен. Ионы металлов обычно извлекают из сточных вод катионитом в виде смолы КУ-1 и волокнистого сорбента ФИБАН К-1.

Сополимер стирола и дивинилбензола (ПС-ДВБ) благодаря своей механической и химической стабильности могут быть использованы в качестве анионообменников для улавливания анионов SO_4^{2-} и NO_3^- из отработанных растворов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработан способ синтеза биметаллических наночастиц Cu-Ag в модельных растворах на основании разности окислительных потенциалов (E_0) пар Ag^+/Ag^0 (+0,7994 В) и Cu^{2+}/Cu^0 (+0,3450 В) и восстановительного характера используемых полимерных стабилизаторов и определены кинетические закономерности процесса синтеза. Установлено, что коллоидные растворы с наночастицами металлов на основе поливинилового спирта и сшитых полисахаридов-альгинатов (манутекса RS) в концентрации 0,1 % сохраняют агрегативную устойчивость в течение 24 мес. Полученные наночастицы имеют сферическую форму и размеры преимущественно 1,6–2,3 нм.

2. Разработан экологически адаптированный способ модификации волоконно- и пленкообразующих полимерных материалов натурального и химического происхождения путем синтеза на их поверхности и в структуре бикомпонентных наночастиц Cu-Ag и Fe-Ag с использованием восстановительного характера функциональных групп полимерного субстрата. Размеры полученных наночастиц в среднем составляют 40–100 нм.

3. Установлены особенности структуры бикомпонентных наночастиц Cu-Ag: оболочка состоит из нульвалентного серебра и ядро – из меди, что подтверждено спектрами поглощения, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией и рентгенодифракционным анализом. Предполагается, что образующиеся наночастицы Fe-Ag являются как монокомпонентными (Fe и Ag), так и бикомпонентными Fe-Ag, имеющими оболочку как из нульвалентного серебра, так и из нульвалентного железа.

4. Предложен механизм образования и фиксации бикомпонентных наночастиц в структуре и на поверхности полимерных материалов. Доказано образование химических связей, в т.ч. координационных, в дополнение к физическим, при взаимодействии катионов металлов с функциональными группами субстрата ($-COOH$, $-OH$, $-NH_2$, $-CO-NH-$, $-S-S-$), выступающими в качестве восстановителя для металлических наночастиц. Это подтверждено ИК-

Фурье, КР-спектральными методами и испытаниями на устойчивость модификации к мокрым обработкам.

5. Доказана устойчивость модифицированных полимерных материалов к микробиологическому разрушению и воздействию плесневых грибов *P. Chrysogenum*. Показано, что модифицированные субстраты обладают высоким бактерицидным действием в отношении штаммов *S. aureus* и *E. coli*, а также штаммов, вызывающих нозокомиальные инфекции (*E. coli*, *S. aureus*, *A. baumannii*, *P. aeruginosa*, *K. pneumoniae*, *E. Faecalis*). Установлена вирулицидная активность модифицированных полимерных материалов против гриппа *A/Puerto Rico/8/34 (H1N1)* и Коксаки *Coxsackievirus B3*. Выявлен синергетический эффект антибактериального и противогрибкового действия бикомпонентных наночастиц Cu-Ag.

6. Установлено отсутствие цитотоксического действия модифицированных образцов на клетки фибробластов мыши и человека.

7. Предложено оборудование для модификации полимерных материалов биметаллическими наночастицами медь-серебро, а также способ регенерации рабочих растворов.

8. Проведена апробация разработанного способа модификации полимерных субстратов совместно с ООО «Проммонтажсервис НТ» с получением образцов полимерных материалов, модифицированных бикомпонентными наночастицами Cu-Ag, обладающих антимикробными свойствами.

Список условных обозначений

A – поглощение

D – оптическая плотность

M – моль/л

КОЕ – колониобразующая единица

НЧ – наночастицы

ПВС – поливиниловый спирт

ППР – поверхностный плазмонный резонанс

Список использованной литературы

1. Barillo, D. J. Silver in medicine: A brief history BC 335 to present / D. J. Barillo, D. E. Marx // *Burns*. – 2014. – Vol. 40. – P. 3–8.
2. Щербаков, А. Б. Препараты серебра: вчера, сегодня и завтра / А. Б. Щербаков // *Фармацевтический журнал*. – 2006. – № 5. – С. 45–57.
3. Мосин, О. В. Физиологическое воздействие наночастиц серебра на организм человека / О. В. Мосин // *NanoWeek*. – 2008. – №3. – С. 34–37.
4. Потапенкова, Т. В. Антибактериальная активность водных растворов на основе L-цистеина, N-ацетилцистеина и нитрита серебра / Т. В. Потапенкова, Д. В. Вишневецкий, В. М. Червинец, С. Д. Хижняк, П. М. Пахомов // *Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия»*. – 2022. – № 2 (48). – С. 110–117.
5. Silvestry-Rodriguez, N. Inactivation of *Pseudomonas aeruginosa* and *Aeromonas hydrophila* by silver in tap water / N. Silvestry-Rodriguez, K. R. Bright, D. R. Uhlmann, C. P. Gerba // *Environmental Science and health*. – 2007. – № 42 (11). – P. 1579–1584.
6. Букина, Ю. А. Антибактериальные свойства и механизм бактерицидного действия наночастиц и ионов серебра / Ю. А. Букина, Е. А. Сергеева // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2012. – С. 170–172.
7. Vasylychenko, O. A. Silver nanoparticles as penicillin action enhancers / O. A. Vasylychenko, V. V. Sologub, K. K. Vasylychenko // *Biotechnologia Acta*. – 2013. – Vol. 6, № 2. – P. 33–42.
8. Nguyen, N. T. Antibacterial Properties of Silver Nanoparticles Synthesized Using Piper betle L. Leaf Extract / N. T. Nguyen, V. H. Bui, T. H. Vu // *Materials Science Forum. Switzerland*. – 2021. – Vol. 1020. – P. 236–242.
9. Hajipour, M. J. Antibacterial properties of nanoparticles / M. J. Hajipour, K. M. Fromm, A. A. Ashkarran, D. J. de Aberasturi, I. R. de Larramendi et al. // *Trends in Biotechnology*. – 2012. – Vol. 30. – P. 499–511.
10. Bharti, S. Enhanced antibacterial activity of decahedral silver nanoparticles / S. Bharti, S. Mukherji // *J. Nanopart. Res.* – 2021. – Vol. 23, № 36. – P. 1–18.

11. Dorobantu, L. S. Toxicity of silver nanoparticles against bacteria, yeast, and algae / L. S. Dorobantu, C. Fallone, A. J. Noble, J. Veinot, G. Ma et al. // *J. Nanopart. Res.* – 2015. – Vol. 17, № 172. – P.1–13.
12. Mordorski, B. Nanomaterials for Wound Healing / B. Mordorski, T. Prow // *Curr. Derm. Rep.* – 2016. – Vol. 5. – P. 278–286.
13. Prasher, P. Silver nanoparticles as antimicrobial therapeutics: current perspectives and future challenges / P. Prasher, M. Singh, H. Mudila // *3 Biotech.* – 2018. – Vol. 8, № 411. – P. 1–23.
14. Alavi, M. Antibacterial and wound healing activities of silver nanoparticles embedded in cellulose compared to other polysaccharides and protein polymers / M. Alavi, R.S. Varma // *Cellulose.* – 2021. – Vol. 28. – P. 8295–8311.
15. Larimer, C. Mutation of environmental mycobacteria to resist silver nanoparticles also confers resistance to a common antibiotic / C. Larimer, M. S. Islam, A. Ojha, I. Nettleship // *Biometals.* – 2014. – Vol. 27, № 4. – P. 695–702.
16. Silver, L. L. Challenges of antibacterial discovery / L. L. Silver // *Clinical microbiology reviews.* – 2011. – Vol. 24, № 1. – P. 71–109.
17. Mijndonckx, K. Antimicrobial silver: uses, toxicity and potential for resistance / K. Mijndonckx, N. Leys, J. Mahillon, S. Silver, R. V. Houdt // *Biometals.* – 2013. – Vol. 26, № 4. – P. 609–621.
18. Nies, D. H. Microbial heavy-metal resistance / D. H. Nies // *Applied microbiology and biotechnology.* – 1999. – Vol. 51, № 6. – P. 730–750.
19. Dunn, K. The role of Acticoat with nanocrystalline silver in the management of burns / K. Dunn, V. Edwards-Jones // *Burns.* – 2004. – № 30. – P. 1–9.
20. Klasen, H. J. A historical review of the use of silver in the treatment of burns. II. Renewed interest for silver / H. J. Klasen // *Burns.* – 2000. – № 26 (2). – P. 131–138.
21. Percival, S. L. Bacterial resistance to silver in wound care / S. L. Percival, P. G. Bowler, D. Russell // *J. Hosp. Infect.* – 2005. – № 60 (1). – P. 1–7.
22. Clement, J. L. Antibacterial silver / J. L. Clement, P. S. Jarrett // *Met Based Drugs.* – 1994. – № 1 (5-6). – P. 467–482

23. Furr, J. R. Antibacterial activity of Actisorb Plus, Actisorb and silver nitrate / J. R. Furr, A. D. Russell, T. D. Turner, A. Andrews // *J. Hosp. Infect.* – 1994. – № 27. – P. 201–208.
24. Khan, M. S. Anticancer Potential of Biogenic Silver Nanoparticles: A Mechanistic Study / M. S. Khan, A. Alomari, S. Tabrez, I. Hassan, R. Wahab et al. // *Pharmaceutics.* – 2021. – № 13(5). – P. 1–12.
25. Mohamed, A. F. Anticancer and antibacterial potentials induced post short-term exposure to electromagnetic field and silver nanoparticles and related pathological and genetic alterations: in vitro study / A. F. Mohamed, M. Nasr, M. E. Amer et al. // *Infect Agents Cancer.* – 2022. – Vol. 17, № 4. – P. 1–16.
26. Amatya, R. BSA/Silver Nanoparticle-Loaded Hydrogel Film for Local Photothermal Treatment of Skin Cancer / R. Amatya, S. Hwang, T. Park et al. // *Pharm. Res.* – 2021. – Vol. 38. – P. 873–883.
27. Dung, T. T. N. Silver nanoparticles as potential antiviral agents against African swine fever virus / T. T. N. Dung, V. N. Nam, T. T. Nhan, T. T. B. Ngoc, L. Q. Minh et al. // *Mater Res Express.* – 2020. Vol. 6, № 12. – P. 1–16.
28. Zachar, O. Formulations for COVID-19 Treatment via Silver Nanoparticles Inhalation Delivery at Home and Hospital / O. Zachar // *ScienceOpen Preprints.* – 2020. – № 1. – P. 1–17.
29. Ingle, A. P. Bioactivity, mechanism of action, and cytotoxicity of copper-based nanoparticles: A review / A. P. Ingle, N. Duran, M. Rai // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 2014. – Vol. 98. – P. 1001–1009.
30. Das, R. Linoleic acid capped copper nanoparticles for antibacterial activity / R. Das, S. Gang, S. S. Nath, R. Bhattacharjee // *J. Bionanosci.* – 2010. – Vol. 4. – P. 82–86.
31. Ramyadevi, J. Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles / J. Ramyadevi, K. Jeyasubramanian, A. Marikani, G. Rajakumar, A. A. Rahuman // *Mater Lett.* – 2012. – Vol. 71. – P. 114–116.

32. Duran, N. Potential use of silver nanoparticles on pathogenic bacteria, their toxicity, and possible mechanisms of action / N. Duran, P. D. Marcato, R. De Conti, O. L. Alves, F. T. M. Costa et al. // *Braz. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 21. – P. 949–959.
33. Prabhu, B. M. Copper nanoparticles exert size and concentration dependent toxicity on somatosensory neurons of rat / B. M. Prabhu, S. F. Ali, R. C. Murdock, S. M. Hussain, M. Srivatsan // *Nanotoxicology.* – 2010. – Vol. 4 (2). – P. 150–160.
34. Ruparelia, J. P. Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles / J. P. Ruparelia, A. K. Chatterjee, S. P. Duttagupta, S. Mukherji // *Acta Biomater.* – 2009. – Vol. 4. – P. 707–716.
35. Schrand, A. M. Metal-based nanoparticles and their toxicity assessment / A. M. Schrand, M. F. Rahman, S. M. Hussain, J. J. Schlager, D. A. Smith et al. // *WIREs Nanomed Nanobiotechnol.* – 2010. – Vol. 2. – P. 554–568.
36. Beveridge, T. J. Sites of metal deposition in the cell wall of bacillus subtilis / T. J. Beveridge, R. G. E. Murray // *J. Bacteriol.* – 1980. – Vol. 141. – P. 876–877.
37. Ren, G. Characterization of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications / G. Ren, D. Hu, E. W. C. Cheng, M. A. Vargas-Reus, P. Reip et al. // *Int. J. Antimicrob. Agents.* – 2009. – Vol. 33. – P. 587–590.
38. *Advances in nanotechnology and the environment* / ed. by Juyoung Kim. – Singapore: Pan Stanford, 2012. – VIII, 224 с.: ил. ISBN 9789814241557
39. Kim, J. Effects of metal ions on the activity of protein tyrosine phosphatase VHR: highly potent and reversible oxidative inactivation by Cu^{2+} ion / J. Kim, H. Cho, S. Ryu, M. Choi // *Arch Biochem Biophys.* – 2000. – Vol. 382. – P. 72–80.
40. Grass, G. Metallic Copper as an Antimicrobial Surface / G. Grass, C. Rensing, M. Solioz // *Applied and environmental microbiology.* – 2011. – P. 1541–1547.
41. Zain, N. M. Green synthesis of silver and copper nanoparticles using ascorbic acid and chitosan for antimicrobial applications / N. M. Zain, A. G. F. Stapley, G. Shama // *Carbohydrate Polymers.* – 2014. – Vol. 112. – P. 195–202.
42. Reyes-Blas, M. Single Step Microwave Assisted Synthesis and Antimicrobial Activity of Silver, Copper and Silver-Copper Nanoparticles / M. Reyes-Blas, N. M.

- Maldonado-Luna, C. M. Rivera-Quiñones, A. L. Vega-Avila, F. R. Roman-Velázquez et al. // *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. – 2020. – Vol. 8. – P. 13–29.
43. Xiong, Ziyue. Ag-Cu bimetallic nanoparticle synthesis and properties: dissertation for the degree of Doctor of Philosophy / Ziyue Xiong. – Pittsburgh, 2017. – 154 p.
44. Majeed, S. Bacteria Mediated Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles and Their Antibacterial, Antioxidant, Cytocompatibility Properties / S. Majeed, M. Danish, M. N. Mohamad Ibrahim et al. // *J. Clust. Sci.* – 2021. – Vol. 32. – P. 1083–1094.
45. Madubuonu, N. Bio-inspired iron oxide nanoparticles using *Psidium guajava* aqueous extract for antibacterial activity / N. Madubuonu, S. O. Aisida, I. Ahmad et al. // *Appl. Phys. A* – 2020. – Vol. 126. – P. 72–84.
46. Sangaiya, P. A Review on Iron Oxide Nanoparticles and Their Biomedical Applications / P. Sangaiya, R. Jayaprakash // *J. Supercond. Nov. Magn.* – 2019. – Vol. 31 – P. 3397–3413.
47. Alavijeh, M. S. Antibacterial properties of ferrimagnetic and superparamagnetic nanoparticles: a comparative study / M. S. Alavijeh, M. S. Bani, I. Rad et al. // *J. Mech. Sci. Technol.* – 2021. – Vol. 35. – P. 815–821.
48. Wang, L. Core@Shell nanomaterials: gold-coated magnetic oxide nanoparticles / L. Wang, H.-Y. Park, S. Lim, M. J. Schadt, D. Mott et al. // *Journal of Material Chemistry*. – 2008. – Vol. 18. – P. 2629–2635.
49. Денисова, Л. Т. Применение серебра (обзор) / Л. Т. Денисова, Н. В. Белоусова, В. М. Денисов, В. В. Иванов // *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. – 2009. – № 3. – С. 250–277.
50. Дементьева, О. В. Наночастицы из золота и серебра и наноструктуры на их основе. Синтез, свойства и перспективы применения в медицине / О. В. Дементьева, М. А. Филиппенко, М. Е. Карцева, В. М. Рудой // *Альманах клинической медицины*. – 2008. – С. 317–320.
51. Almajhdi, F. N. In-vitro anticancer and antimicrobial activities of PLGA/silver nanofiber composites prepared by electrospinning / F. N. Almajhdi, H. Fouad, K. A.

Khalil, H. M. Awad, S. H. S. Mohamed et al. // *J. Mater. Sci: Mater. Med.* – 2014. – Vol. 25. – P. 1045–1053

52. Довнар, Р. И. Антибактериальный и противогрибковый эффект перевязочного материала, содержащего наночастицы серебра / Р. И. Довнар, С. М. Смотрин, А. Ю. Васильков, А. И. Жмакин // *Новости хирургии.* – 2010. – Т. 18, № 6 – С. 3–11.

53. Буринская, А. А. Получение наноразмерных частиц серебра на полимерных материалах медицинского назначения / А. А. Буринская, А. В. Полянский. // *Дизайн. Материалы.Технология.* – 2014. – № 5 (35) – С.108–112.

54. Чекман, И. С. Наносеребро: технологии получения, фармакологические свойства, показания к применению / И. С. Чекман, Б. А. Мовчан, М. И. Загородный, Ю. В. Гапонов, Ю. А. Курапов и др. // *Препараты и технологии.* – 2008. – № 5 (51). – С. 32–34.

55. Moustafa, M. G. F. Antibacterial Modification of Textiles Using Nanotechnology / M. G. F. Moustafa // *IntechOpen.* – 2012. – P. 47–72.

56. Huang, C. Silver-based nanocomposite for fabricating high performance value-added cotton / C. Huang, Y. Cai, X. Chen et al. // *Cellulose.* – 2022. – Vol. 29. – P. 723–750.

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

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

59. Velmurugan, P. Bio-functionalization of cotton, silk, and leather using different in-situ silver nanoparticle synthesis modules, and their antibacterial properties / P. Velmurugan, J. Shim, H. Kim, J.-M. Lim, S. Ah Kim et al. // *Res. Chem. Intermed.* – 2020. – Vol. 46. – P. 999–1015.

60. Zhang, G. Synthesis of silver nanoparticles and antibacterial property of silk fabrics treated by silver nanoparticles / G. Zhang, Y. Liu, X. Gao et al. // *Nanoscale Res Lett.* – 2014. – Vol. 9, № 216. – P. 1–8.

61. Wen, J. Preparation of copper nanoparticles in a water/oleic acid mixed solvent via two-step reduction method / J. Wen, J. Li, S. Liu, Qi-yuan Chen // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2011. – V. 373, № 1–3. – P. 29–35.
62. Eastman, J. A. Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles / J. A. Eastman, S. U. S. Choi, S. Li, W. Yu, L. J. Thompson // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 78, № 718. – P. 1–4.
63. Esteban-Cubillo, A. Antibacterial activity of copper monodispersed nanoparticles into sepiolite / A. Esteban-Cubillo, C. Pecharroman, E. Agilar, J. Santaren, J. Moya // *J. Mater. Sci.* – 2006. – Vol. 41. – P. 5208–5212.
64. Kang, X. A sensitive nonenzymatic glucose sensor in alkaline media with a copper nanocluster/multiwall carbon nanotube-modified glassy carbon electrode / X. Kang, Z. Mai, X. Zou, P. Cai, J. Mo // *Analytical Biochemistry*. – 2007. – V. 363, Iss. 1. – P. 143–150.
65. Xu, Q. Preparation of functionalized copper nanoparticles and fabrication of a glucose sensor / Q. Xu, Y. Zhao, J. Z. Xu, J. J. Zhu // *Sens Actuators B Chem.* – 2006. – Vol. 114. – P. 379–386.
66. Perelshtein, I. The sonochemical coating of cotton withstands 65 washing cycles at hospital washing standards and retains its antibacterial properties / I. Perelshtein, Y. Ruderman, N. Perkas, J. Beddow, G. Singh et al. // *Cellulose*. – 2013. – Vol. 20. – P. 1215–1222.
67. Sedighi, A. Copper nanoparticles on bleached cotton fabric: in situ synthesis and characterization / A. Sedighi, M. Montazer, N. Hemmatinejad // *Cellulose*. – 2014. – Vol. 21. – P. 2119–2132.
68. Lughmani, F. Novel functionalized cellulose derivatives fabricated with Cu nanoparticles: synthesis, characterization and degradation of organic pollutants / F. Lughmani, F. Nazir, S. A. Khan, M. Iqbal // *Cellulose*. – 2022. – Vol. 29. – P. 1911–1928.
69. Longano, D. Synthesis and Antimicrobial Activity of Copper Nanomaterials / D. Longano, N. Ditaranto, L. Sabbatini, L. Torsi, N. Cioffi // *Nano-Antimicrobials: book* / N. Cioffi, M. Rai. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2012. – P. 85–117.

70. Jacinto, M. J. Biosynthesis of magnetic iron oxide nanoparticles: a review / M. J. Jacinto, V. C. Silva, D. M. S. Valladão *et al.* // *Biotechnol Lett.* – 2021. – Vol. 43. – P. 1–12.
71. Goya, G. F. Magnetic nanoparticle for cancer therapy / G. F. Goya, V. Grazú, M. R. Ibarra // *Journal of current nanoscience.* – 2008. – Vol. 4. – P. 1–16.
72. Holzapfel, V. Synthesis and biomedical applications of functionalized fluorescent and magnetic dual reporter nanoparticles as obtained in the miniemulsion process / V. Holzapfel, M. Lorenz, C. K. Weiss, H. Schrezenmeter, K. Landfester *et al.* // *Journal of physics condensed matter.* – 2006. – Vol.18. – P. 581–594.
73. Bhatia, P. Tuning the optical properties of Fe-Au core-shell nanoparticles with spherical and spheroidal nanostructures / P. Bhatia, S. S. Verma, M. M. Sinha // *Phys. Lett. A.* – 2019. – Vol. 383. – P. 2542–2550.
74. Anusuya, T. Synthesis of Fe₃O₄@Ag Magnetic Nanoparticles and Their Application in Detection of Pathogenic Microorganism / T. Anusuya, P. K. Facile // *International Journal of ChemTech Research.* – 2014-2015. – Vol. 7, № 2. – P. 769–779.
75. Aldhameer, A. Synthesizing and characterizations of one-dimensional Cu-based antibiofilm surface protective coating / A. Aldhameer // *J. Nanopart. Res.* – 2022. – Vol. 22, № 120. – P. 1–11.
76. Amendola, V. Laser generation of iron-doped silver nanotruffles with magnetic and plasmonic properties / V. Amendola, S. Scaramuzza, S. Agnoli, G. Granozzi, M. Meneghetti *et al.* // *Nano Research.* – 2015. – Vol. 8 (12). – P. 4007–4023.
77. Solati, E. Effects of laser pulse wavelength and laser fluence on the characteristics of silver nanoparticle generated by laser ablation / E. Solati, M. Mashayekh, D. Dorrnian // *Appl. Phys. A.* – 2013, № 112. – P. 689–694.
78. Ichedef, C. Radiochemical synthesis of ^{105g}Ag-labelled silver nanoparticles / C. Ichedef, F. Simonelli, U. Holzwarth, J. Piella Bagaria, V. F. Pundes *et al.* // *J Nanopart Res.* – 2013. – № 15:2073. – P. 1–13.
79. Tohidi, M. Synthesis of Copper and Silver Nanoparticles by Using Microwave-Assisted Ionic Liquid Crystal Method and Their Application for Nonenzymatic Hydrogen

- Peroxide Determination / M. Tohidi, A. Ghanbari, F. Honarasa // *Electrocatalysis*. – 2021. – Vol. 12. – P. 350–361.
80. Alarcon, E. I. Silver Nanoparticle Applications. In the Fabrication and Design of Medical and Biosensing Devices / E. I. Alarcon, M. Griffith, K. I. Udekwu // Springer, Cham., 2015. – 146 p.
81. Nayak, R. R. Green synthesis of silver nanoparticle by *Penicillium purpurogenum* NPMF: the process and optimization / R. R. Nayak, N. Pradhan, D. Behera, K. M. Pradhan, S. Mishra et al. // *J. Nanopart. Res.* – 2011. – Vol. 13. – P. 3129–3137.
82. Al- Haddad, J. Green synthesis of bimetallic copper–silver nanoparticles and their application in catalytic and antibacterial activities / J. Al- Haddad, F. Alzaabi, P. Pal, K. Rambabu, F. Banat // *Clean Technologies and Environmental Policy*. – 2020. – Vol. 22. – P. 269–277.
83. Nate, Z. Green synthesis of chitosan capped silver nanoparticles and their antimicrobial activity / Z. Nate, M. J. Moloto, P. K. Mubiayi, P. N. Sibiya // *MRS Advances*. Materials Research Society. – 2018. – P. 2505–2517.
84. Althaaly, A. F. M. Biogenic silver nanoparticles: synthesis, characterization, and degradation of congo red / A. F. M. Althaaly, S. A. Al-Thabaiti, Z. Khan // *Mater Sci: Mater Electron*. – 2022. – Vol. 33. – P. 4450–4466.
85. Крутяков, Ю. А. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Ю. А. Крутяков, А. А. Кудринский, А. Ю. Оленин, Г. В. Лисичкин // *Успехи химии*. – 2008. – № 77 (3). – С. 242–269.
86. Смагулов, А. А. Разработка автоматизированной установки для синтеза наночастиц благородных металлов методом лазерной абляции объемных мишеней в жидкости / А. А. Смагулов, И. Н. Лапин, В. А. Светличный // *Известия Томского политехнического университета*. – 2013. – Т. 323. № 2. – С. 152-155.
87. Баранчиков, А. Е. Криохимический метод синтеза неорганических материалов / А. Е. Баранчиков, А. Н. Баранов. – М., 2011. – 44 с.

88. Газизуллина, А. Р. Химические методы синтеза наночастиц серебра / А. Р. Газизуллина, А. Ю. Бормотова // *Инновации молодежной науки*. – СПб.: СПГУТД, 2018. – С. 290.
89. Pacioni, N. L. Synthetic Routes for the Preparation of Silver Nanoparticles / N. L. Pacioni, C. D. Borsarelli, V. Rey, A. V. Veglia // *Silver Nanoparticle Applications: In the Fabrication and Design of Medical and Biosensing Devices: book* / E. I. Alarcon, M. G. Klas, I. Udekwu. – Springer, 2015. – P. 13–46.
90. Уточкин, С. Д. Синтез наночастиц золота и серебра / С. Д. Уточкин, Т.А. Шерстнева // *Успехи в химии*. – 2014. – Т. 24. – С. 100–119.
91. Уточкин, С. Д. Синтез наночастиц золота, серебра и Au/Ag сплава цитратным методом / С. Д. Уточкин, Т. А. Шерстнева, М. Ю. Королёва // *Успехи в химии и химической технологии*. Том XXIV. – 2010. – № 7 (112). – С. 122–126.
92. Carroll, K. J. Carpenter One-Pot Aqueous Synthesis of Fe and Ag Core/Shell Nanoparticles / K. J. Carroll, D. M. Hudgins, S. Spurgeon, K. M. Kemner, B. Mishra et al. // *Chemistry of Materials*. – 2010. – Vol. 22. – P. 6291–6296.
93. Баранова, О. А. Влияние pH на синтез наночастиц серебра в водном цистеин-серебряном растворе / О. А. Баранова, С. Д. Хижняк, П. М. Пахомов // *Журнал структурной химии*. – 2016. – Том 57, № 6. – С. 1264–1270.
94. Sandhyarani, N. Monolayer-protected cluster superlattices: structural. spectroscopic. calorimetric. and conductivity studies / N. Sandhyarani, M.R. Resmi, R. Unnikrishnan, K. Vidyasagar, S. Ma, M.P. Antony, G. Panneer Selvam, V. Visalakshi, N. Chandrakumar, K. Pandian, Y.-T. Tao, P.T. Pradee // *Chem. Mater.* – 2000. – Vol. 12. – P. 104–113.
95. He, S. Investigation of passivated silver nanoparticles / S. He, J. Yao, S. Xie, S. Pang, H. Gao // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 343 – P. 28–32.
96. Kiely, C. J. Ordered colloidal nanoalloys / C. J. Kiely, J. Fink, J. G. Zheng, M. Brust, D. Bethell, D. J. Shiffrin // *Adv. Mater.* – 2000. – Vol. 12. – P. 640–643.

97. Бричкин, С. Б. Применение обратных мицелл для синтеза наночастиц / С. Б. Бричкин, М. Г. Спириин, Л. М. Николенко, Д. Ю. Николенко, В. Ю. Гак и др. // Нано. Краткие сообщения. – 2007. – Том 2, № 11–12. – С. 99–103.
98. Zielińska-Jurek, A. Nanoparticles Preparation Using Microemulsion Systems / A. Zielińska-Jurek, J. Reszczyńska, E. Grabowska, A. Zaleska // Microemulsions – An Introduction to Properties and Applications / Dr. Reza Najjar. – 2012. – P. 229–250.
99. Плахин, В. А. Синтез коллоидного серебра с использованием лигносульфонатов / В. А. Плахин, Ю. Г. Хабаров, В. А. Вешняков // Известия вузов. Лесной журнал. – 2021. – № 6. – С. 184–195
100. Плахин, В. А. Изучение свойств растворов коллоидного серебра, синтезированных с использованием технических лигнинов / В. А. Плахин, Ю. Г. Хабаров, А.Ю. Гаркотин, В. А. Вешняков, С. Б. Селянина и др. // Бутлеровские сообщения. – 2022. – Т 71. – №9. – С. 11–17.
101. Аверкин, Д. В. Процессы самоорганизации в низко концентрированных водных растворах на основе L-цистеина, ацетата серебра и хлорида натрия / Д. В. Аверкин, С. Д. Хижняк, П. М. Пахомов // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». – 2019. – № 2(36). – С. 82 – 94
102. Овчинников, М. М. Новые катионные антисептики на основе композиций L-цистеин-серебряного раствора и хитозана / М. М. Овчинников, В. М. Червинец, Ю. В. Червинец, Е. С. Михайлова, С. Д. Хижняк, П. М. Пахомов // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». – 2016. – № 1. – С. 140–151.
103. Новоженин, Д. Ю. Влияние карбоксиметилцеллюлозы на процесс самоорганизации в цистеин-серебряном растворе / Д. Ю. Новоженин, А. Н. Адамян, С. Д. Прокофьева, С. Д. Хижняк, П. М. Пахомов // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». – 2021. – № 1 (43). – С. 80–86.
104. Алексеев, В. Г. Комплексообразование ионов Ag^+ с L-цистеином / В. Г. Алексеев, А. Н. Семенов, П. М. Пахомов // Журнал неорганической химии. – 2012. – Том 57, № 7. – С. 1115–1118.

105. Низамов, Т. Р. Синтез и химическое модифицирование поверхности анизотропных наночастиц серебра: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук : 02.00.04 / Низамов Тимур Радикович. – М., 2014. – 153 с.
106. Söderlund, J. Lognormal size distributions in particle growth processes without coagulation. / J. Söderlund, L. B. Kiss, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist. // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 80, №. 11. – P. 2386–2388.
107. Andra, S. Emerging nanomaterials for antibacterial textile fabrication / S. Andra, S. K. Balu, J. Jeevanandam et al. // *Naunyn-Schmiedeberg's Arch Pharmacol.* – 2021. – Vol. 394. – P. 1355–1382.
108. Jung, R. Antimicrobial properties of hydrated cellulose membranes with silver nanoparticles / R. Jung, Y. Kim, H. S. Kim, H. J. Jin // *Biomater Sci Polym. Ed.* – 2009. – № 20 (3). – P. 311–324.
109. Son, W. K. Antimicrobial cellulose acetate nanofibers containing silver nanoparticles / W. K. Son, J. H. Youk, W. H. Park // *Carbohydrate Polymers.* – 2006. – № 65. – P. 430–434.
110. Lala, N. L. Fabrication of nanofibers with antimicrobial functionality used as filters: protection against bacterial contaminants / N. L. Lala, R. Ramaseshan, L. Bojun, S. Sundarrajan, R. S. Barhate, L. YingJun, S. Ramakrishna // *Biotechnol Bioeng.* – 2007. – № 97 (6). – P. 1357–1365.
111. Kim, J. Antimicrobial effect of silver-impregnated cellulose: potential for antimicrobial therapy / J. Kim, S. Kwon, E. Ostler // *Journal of Biological Engineering.* – 2009. – Vol. 3, № 20. – P. 1–9.
112. Song, J. Deposition of silver nanoparticles on cellulosic fibers via stabilization of carboxymethyl groups / J. Song, N. L. Birbach, J. P. Hinestroza // *Cellulose.* – 2012. – Vol. 19. – P. 411–424.
113. Smiechowicz, E. Antibacterial composite cellulose fibers modified with silver nanoparticles and nanosilica / E. Smiechowicz, B. Niekraszewicz, P. Kulpinski *et al.* // *Cellulose.* – 2018. – Vol. 25. – P. 3499–3517.

114. Velmurugan, P. Bio-functionalization of cotton, silk, and leather using different in-situ silver nanoparticle synthesis modules, and their antibacterial properties / P. Velmurugan, J. Shim, H. Kim et al. // *Res Chem Intermed.* – 2020. – Vol. 46. – P. 999–1015.
115. Ashraf, S. Synthesis of cellulose–metal nanoparticle composites: development and comparison of different protocols / S. Ashraf, Saif-ur-Rehman, F. Sher, Z. M. Khalid, M. Mehmood, I. Hussain // *Cellulose.* – 2014. – № 21. – P. 395–405.
116. Kim, T. S. Preparation of silver-coated silk fabrics with antibacterial activity using silver carbamate and hydrogen reduction / T. S. Kim, J. R. Cha, M. S. Gong // *Macromol. Res.* – 2017. – Vol. 25. – P. 856–863.
117. Буринская, А. А. Получение наночастиц серебра на целлюлозном материале / А. А. Буринская, Е. П. Измерова, М. О. Басок, Г. М. Чекренева // *Дизайн. Материалы. Технология.* – 2013. – № 5 (30). – С. 21–25.
118. Константинова, З. А. Перспективные способы применения циклодекстринов в отделке текстильных материалов / З. А. Константинова, П. Ф. Галлямова, Е. Л. Владимирцева, О. И. Одинцова // *Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности.* – 2023. – № 4 (406). – С. 24–40.
119. Котельникова, Н. Е. Адсорбционно-химическая модификация целлюлозы биологически активными веществами: диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук : 02.00.06 / Котельникова Нина Ефимовна. – Санкт-Петербург, 2001. – 303 с.
120. Пат. 2402655 Российская Федерация, МПК D 06 M 11/01, D 06 M 11/65, D 06 M 101/12. Способ получения антимикробного серебросодержащего волокна на основе природного полимера / Е. С. Сашина, О. И. Дубкова, Н. П. Новоселов; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна». – № 2009102577/05, заявл. 26.01.2009, опубл. 27.10.2010, Бюл. № 30.
121. Пат. 2398599 Российская Федерация, МПК А 61 L 15/18, А 61 L 15/44, А 61 К 9/70, В 82 В 1/00. Текстильный медьсодержащий целлюлозный материал / Н. Е.

Котельникова, А. М. Михаилиди, Н. П. Новоселов; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна». – № 2009116331/15; заявл. 28.04.2009, опубл. 10.09.2010, Бюл. № 25.

122. Heliopoulos, N. S. Viscose Fabric Functionalized with Copper and Copper Alginate Treatment Toward Antibacterial and UV Blocking Properties / N. S. Heliopoulos, G. N. Kouzilos, A. I. Giarmenitis et al. // *Fibers Polym.* – 2020. – Vol. 21. – P. 1238–1250.

123. Sedighi, A. Copper nanoparticles on bleached cotton fabric: in situ synthesis and characterization / A. Sedighi, M. Montazer, N. Hemmatinejad // *Cellulose.* – 2014. – Vol. 21. – P. 2119–2132.

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

125. Pakuro, N. I. Chemical Copper Coating of Lavsan Fibers / N. I. Pakuro, L. F. Rybakova, B. I. Nakhmanovich et al. // *Fibre Chem.* – 2017. – Vol. 49. – P. 237–241.

126. Пат. 2523312, Российская Федерация, МПК D 01 F 11/02, D 06 M 16/00, D 06 B 1/00, D 06 M 23/00, A 61 L 15/00. Способ получения антимикробного медьсодержащего целлюлозного материала / Е. В. Ерохина, Н. С. Дымникова, П. А. Морыганов, В. Н. Галашина; заявитель и патентообладатель Министерство промышленности и торговли Российской Федерации. – № 2012141672/05; заявл. 02.10.2012, опубл. 10.04.2014, Бюл. № 10.

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

128. Ерохина, Е. В. Особенности синтеза биметаллических наночастиц меди и серебра для антимикробной защиты целлюлозных материалов / Е. В. Ерохина // *Современные задачи инженерных наук, сборник научных трудов Международного научно-технического симпозиума.* – 2017. – С. 337–342.

129. Бакина, О. В. Физико-химические основы получения высокоэффективных антимикробных материалов на основе бикомпонентных наночастиц металлов и оксидов металлов: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук : 02.00.04 / Бакина Ольга Владимировна. – Томск, 2021. – 285 с.
130. Купцов, А. Х. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров / А. Х. Купцов, Г. Н. Жижин – М.: Техносфера, 2013. – 696 с.
131. Юстратова, В. Ф. Аналитическая химия. Количественный химический анализ / В. Ф. Юстратова, Г. Н. Микилева, И. А. Мочалова; под редакцией В. Ф. Юстратова. — Кемерово: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2005. – 161 с.
132. ГОСТ Р ИСО 105-C06-2011. Материалы текстильные. Определение устойчивости окраски. Часть C06. Метод определения устойчивости окраски к домашней и промышленной стирке. – Введ. 2013-01-01. – М. : Стандартинформ, 2012. – 8 с.
133. Чешкова А.В. Ферменты и технологии для текстиля, моющих средств, кожи и меха / А. В. Чешкова. – Иваново: Ивановский государственный химико-технологический университет, 2007. – 280 с.
134. ГОСТ 9.060-75. Единая система защиты от коррозии и старения. Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению. – Введ. 1977-01-01. – М. : Издательство стандартов, 1976. – 10 с.
135. ГОСТ 9.048-89. Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. – Введ. 1991-07-01. – М. : Издательство стандартов, 1989. – 22 с.
136. Вятчина, О. Ф. Сравнительная оценка чувствительности разных тест-функций *Saccharomyces cerevisiae* к солям тяжелых металлов / О. Ф. Вятчина, Г. О. Жданова, Д. И. Стом // Вестник РУДН. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. – 2017. – Том 25, № 2. – С. 206–216.

137. Технологии наноструктур: методические рекомендации. – Ставрополь, 2017. – С. 14–16.
138. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье – М. : Химия, 1989. – С. 277–283.
139. Ерохина, Е. В. Синтез бикомпонентных наночастиц меди и серебра в присутствии нитрилотриметиленфосфорной кислоты / Е. В. Ерохина, В. Н. Галашина Н. С. Дымникова, А. П. Морыганов // Российский химический журнал. – 2016. – Т. LX, № 5–6. – С. 9–16.
140. Carey, L. M. Allotropic forms of silver / L. M. Carey // American Journal of Science. –1987. – Vol. 37. – P. 476–491.
141. Буринская, А. А. Получение наночастиц серебра на полимерных материалах без использования восстановителей / А. А. Буринская, А. Р. Газизуллина, Е. В. Кудрявцева // Известия ВУЗов. Технология легкой промышленности. – 2020. – № 1/47. – С. 83–87.
142. Гисматулина, Ю. А. Сравнение целлюлоз, выделенных из мискантуса, с хлопковой целлюлозой методом ИК-Фурье спектроскопии / Ю. А. Гисматулина, В. В. Бударева // Ползуновский Вестник. – 2014. – № 3. – С. 177–181.
143. Тарасевич, Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений: Справочные материалы / Б. Н. Тарасевич. – М. : МГУ имени М.В. Ломоносова, 2012. – 55 с.
144. Казицына, Л. А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская. – М. : изд-во Моск. ун-та, 1979. – 240 с. с ил.
145. Cho, L.-L. Identification of textile fiber by Raman microspectroscopy / L.-L. Cho // Forensic Science Journal. – 2007. – № 6 (1). – P. 55–62.
146. Puchowicz, D. Raman Spectroscopy in the Analysis of Textile Structures / D. Puchowicz, M. Cieślak // Recent Developments in Atomic Force Microscopy and Raman Spectroscopy for Materials Characterization. – 2021. – P. 1–21.

147. Ragab, H. M. Structural, thermal, optical and conductive properties of PAM/PVA polymer composite doped with Ag nanoparticles for electrochemical application / H. M. Ragab, A. Rajeh // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2020. – № 31. – P. 16780–16792.
148. Ястребинский, А. А. Методы исследования целлюлозы / А. А. Ястребинский. – Рига : «Зинатне», 1981. – 257 с.
149. Завадский, А. Е. Особенности надмолекулярной структуры волокон шерсти / А. Е. Завадский // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. – 2012. – №7. – С. 71–74.
150. Абызов, А. М. Рентгенодифракционный анализ поликристаллических веществ на минидифрактометре «Дифрей» / А. М. Абызов. – СПб: СПбГТИ(ТУ), 2008. – 95 с.
151. Баранов, А. В. Техника физического эксперимента в системах с пониженной размерностью / А. В. Баранов, Г. Н. Виноградова, Ю. М. Воронин, Г. М. Ермолаева, П. С. Парфенов, В. Г. Шилов. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. – 186 с.
152. Громов, В. Ф. Инновационное оборудование для отделки текстиля: конструкционные особенности, практика применения / В. Ф. Громов. – СПб.: ФГБОУВО «СПбГУПТД», 2017. – 130 с.
153. Чешкова, А. В. Прогрессивное оборудование отделочного текстильного производства / А. В. Чешкова, Л. В. Шарнина, О. И. Одинцова. – Иваново: ИГХТУ, 2016. – 170 с.
154. Линия по производству целлофана [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://best-china.ru/45> - Загл. с экрана. (дата обращения: 24.04.2023).
155. Степаненко, Т. И. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов реагентным методом с применением в качестве реагента извести / Электронный архив Донецкого национального технического университета. – Донецк. – 2013. – С. 165–170.
156. Бурниский, С. В. Процессы массопереноса в системах с участием твердой фазы / С. В. Буринский. – СПб.: ФГБОУВО «СПбГУПТД», 2017. – 91 с.

Устойчивость окраски модифицированных тканей к стиркам

Таблица 1 – Устойчивость окраски модифицированных тканей из гидратцеллюлозных вискозных волокон к стиркам

№	Условия получения наночастиц	Показатели стирки				
		1 стирка 40 °С 30 мин	2 стирка 50 °С, 30 мин	3 стирка 60 °С, 45 мин	4 стирка 70 °С, 45 мин	5 стирка 95 °С, 240 мин
1	0,3 мМ CuSO ₄ ·5H ₂ O 0,1 мМ AgNO ₃	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
2	0,3 мМ CuSO ₄ ·5H ₂ O 0,2 мМ AgNO ₃	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
3	0,3 мМ CuSO ₄ ·5H ₂ O 0,3 мМ AgNO ₃	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5

Таблица 2 – Устойчивость окраски модифицированных шерстяных тканей к стиркам

№	Условия получения наночастиц	Показатели стирки		
		1 стирка 40 °С, 30 мин	2 стирка 50 °С, 30 мин	3 стирка 60 °С, 45 мин
1	0,3 мМ CuSO ₄ ·5H ₂ O, 0,2 мМ AgNO ₃	5/5/5	5/5/5	5/5/5
2	0,3 мМ CuSO ₄ ·5H ₂ O, 0,3 мМ AgNO ₃	5/5/5	5/5/5	5/5/5
3	0,3 мМ CuSO ₄ ·5H ₂ O, 0,6 мМ AgNO ₃	5/5/5	5/5/5	5/5/5

Таблица 3 – Устойчивость окраски модифицированных шелковых тканей к стиркам

№	Условия получения наночастиц	Показатели стирки			
		1 стирка 40 °С, 30 мин	2 стирка 50 °С, 30 мин	3 стирка 60 °С, 45 мин	4 стирка 70 °С, 45 мин
1	0,3 мМ CuSO ₄ ·5H ₂ O 0,1 мМ AgNO ₃	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
2	0,3 мМ CuSO ₄ ·5H ₂ O 0,2 мМ AgNO ₃	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
3	0,3 мМ CuSO ₄ ·5H ₂ O 0,3 мМ AgNO ₃	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
4	0,6 мМ CuSO ₄ ·5H ₂ O 0,4 мМ AgNO ₃	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
5	0,5 мМ CuSO ₄ ·5H ₂ O 1 мМ AgNO ₃	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
6	1 мМ CuSO ₄ ·5H ₂ O 2 мМ AgNO ₃	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5

Таблица 4 – Устойчивость окраски полиамидных тканей к стиркам

№	Условия получения наночастиц	Показатели стирки				
		1 стирка 40 °С 30 мин	2 стирка 50 °С, 30 мин	3 стирка 60 °С, 45 мин	4 стирка 70 °С, 45 мин	5 стирка 95 °С, 240 мин
1	0,0003 М CuSO ₄ ·5H ₂ O 0,0001 М AgNO ₃	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/4/5	5/4/5
2	0,0003 М CuSO ₄ ·5H ₂ O 0,0002 М AgNO ₃	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/4/5	5/4/5
3	0,0003 М CuSO ₄ ·5H ₂ O 0,0003 М AgNO ₃	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/4/5	5/4/5
4	0,0003 М CuSO ₄ ·5H ₂ O 0,0006 М AgNO ₃	5/4/5	5/4/5	5/4/5	5/4/5	5/4/5
5	0,0003 М CuSO ₄ ·5H ₂ O 0,0006 М AgNO ₃ с введением NH ₃ ·H ₂ O	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5

ИК-спектры образцов полимерных материалов

Таблица 1 – ИК-спектры образцов хлопчатобумажной ткани (рис. 41)

№	необработанный образец		модифицированный НЧ Cu-Ag	
	Пик	Высота	Пик	Высота
1	699.15	24.766	711.68	16.095
2	894.91	22.595	893.94	16.108
3	-	-	983.63	33.916
4	1026.06	69.249	1029.92	38.197
5	1059.81	70.579	1054.99	38.961
6	1114.78	66.415	1114.78	36.02
7	1160.1	58.532	1163	31.514
8	1198.68	40.879	-	-
9	1235.32	30.64	1234.36	19.347
10	1281.61	30.765	1281.61	19.612
11	1318.25	41.577	1317.29	23.34
12	1337.54	41.628	1336.58	23.339
13	1372.26	45.276	1373.22	24.918
14	1430.12	40.95	1432.05	23.685
15	1639.38	12.267	1639.38	15.59
16	2899.78	46.329	2900.74	24.397
17	3415.7	71.806	3419.56	40.902
18	3490.92	67.276	-	-

Таблица 2 – ИК-спектры образцов шерстяной ткани (рис. 60)

№	необработанный образец		модифицированный НЧ Cu-Ag	
	Пик	Высота	Пик	Высота
1	1076.21	19.032	1073.31	21.305
2	1115.74	21.159	1121.53	22.647
3	1173.6	32.068	1172.64	29.259
4	1236.29	41.062	1239.18	37.127
5	-	-	1288.36	39.36
6	1387.69	43.521	1375.15	38.975
7	1444.58	47.007	1440.73	44.148
8	1514.98	55.415	1509.19	51.957
9	1643.24	58.756	1642.27	54.591
10	-	-	1689.53	58.657
11	2876.63	47.18	2869.88	43.392
12	2930.63	53.913	2923.88	48.754
13	2972.1	51.685	2970.17	48.412
14	-	-	3068.53	48.234
15	3403.16	68.576	3423.41	63.616

Таблица 3 – ИК-спектры образцов шелковой ткани (рис. 68)

№	необработанный образец		модифицированный НЧ Cu-Ag	
	Пик	Высота	Пик	Высота
1	690.47	51.732	703.01	12.145
2	874.66	0.033	-	-
3	973.02	33.678	973.99	10.402
4	995.2	34.778	1000.02	10.891
5	1068.49	45.028	1065.6	13.616
6	1160.1	53.804	1158.17	15.448
7	1226.64	71.958	1223.75	20.141
8	1256.54	67.028	1257.5	18.387
9	1409.87	72.416	-	-
10	1442.66	81.326	1446.51	25.488
11	1514.02	87.541	1512.09	29.076
12	1651.92	88.129	1640.35	30.856
13	-	-	1703.03	28.719
14	2929.67	56.571	2929.67	17.367
15	2973.07	52.757	2966.31	16.484
16	3074.32	56.442	3082.04	17.565
17	3307.69	84.279	3301.91	30.863
18	-	-	3394.48	31.936

Таблица 4 – ИК-спектры образцов полиамидной ткани (рис. 79)

№	необработанный образец		модифицированный НЧ Cu-Ag	
	Пик	Высота	Пик	Высота
1	1070.42	16.169	1073.31	26.446
2	1118.64	21.776	1118.64	28.939
3	1167.82	29.028	1166.85	32.703
4	1194.82	30.151	1195.78	33.007
5	-	-	1236.29	33.19
6	1257.5	32.454	1256.54	34.343
7	1373.22	31.704	1374.19	33.902
8	1417.58	33.353	1417.58	34.886
9	-	-	1436.87	34.705
10	1458.08	35.984	1457.12	36.293
11	1473.51	36.584	1472.55	36.289
12	1539.09	42.004	1534.27	39.603
13	1647.1	43.067	1647.1	40.611
14	1669.28	42.022	1669.28	39.117
15	2857.34	33.366	2852.52	29.469
16	2926.78	36.035	2926.78	31.4
17	3081.07	24.562	3078.18	24.333
18	-	-	3257.55	30.307

<i>продолжение табл. 4</i>				
19	3299.98	38.301	3299.98	32.04
20	3340.48	37.169	-	-

Таблица 5 – ИК-спектры образцов целлофановых пленок (рис. 88)

№	необработанный образец		модифицированный НЧ Cu-Ag	
	Пик	Высота	Пик	Высота
1	895.87	16.912	895.87	22
2	-	-	1117.67	27.724
3	-	-	1163	27.695
4	1201.57	25.288	1195.78	26.359
5	-	-	1234.36	26.913
6	-	-	1264.25	27.398
7	-	-	1317.29	27.675
8	1373.22	29.548	1339.47	28.598
9	-	-	1443.62	28.172
10	1644.2	17.105	1642.27	29.937
11	2138.91	-10.065	-	-
12	-	-	2915.2	30.93
13	3447.52	57.234	3434.98	40.844
14	3540.1	54.726	-	-
15	3586.39	49.983	3588.32	32.547

Таблица 6 – ИК-спектры пленок на основе ПВС и фруктозы (рис. 92)

№	необработанный образец		модифицированный НЧ Cu-Ag	
	Пик	Высота	Пик	Высота
1	-	-	1096.46	30.709
2	-	-	1266.18	27.887
3	1287.4	-4.461	1339.47	27.652
4	-	-	1376.12	29.075
5	1425.3	-0.865	1424.33	30.269
6	1697.24	15.707	1643.24	25.43
7	1744.49	5.128	1720.39	24.115
8	2172.66	-101.82	2923.88	38.893
9	2938.35	53.565	-	-
10	3564.21	68.118	3411.84	52.133

Таблица 7 – ИК-спектры образцов льняной ткани (рис. 101)

№	необработанный образец		модифицированный НЧ Fe-Ag	
	Пик	Высота	Пик	Высота
1	893.94	23.179	894.91	16.81
2	983.63	37.354	985.56	30.419
3	1014.49	38.882	1017.38	34.413
4	1056.92	40.465	1059.81	34.516
5	-	-	1082.96	34.349
6	1110.92	38.397	1114.78	34.413
7	1163.96	34.926	1171.68	25.04
8	1236.29	25.122	1233.39	23.537
9	1281.61	25.462	-	-
10	1317.29	28.645	1316.33	24.189
11	1336.58	28.738	1339.47	23.703
12	1373.22	29.856	1372.26	22.919
13	1430.12	28.259	1413.72	21.725
14	1457.12	27.441	1505.34	12.038
15	-	-	1578.63	7.162
16	1635.52	22.917	1695.31	15.438
17	2901.7	25.625	2899.78	22.318
18	3195.83	28.886	-	-
19	3431.13	37.887	3422.45	36.635
20	3542.99	30.123	-	-

УТВЕРЖДАЮ
 Генеральный директор
 ООО «Проммонтажсервис НТ»

 Гаразанов А.А.
 «10» апреля 2023 г.



АКТ

опытно-производственных испытаний технологии получения текстильных материалов, модифицированных биметаллическими наночастицами медь-серебро

Настоящий акт подтверждает, что 08.04.2023 г. на ООО «Проммонтажсервис НТ» проведены опытно-производственные испытания технологии получения текстильных материалов, модифицированных биметаллическими наночастицами медь-серебро, разработанной на кафедре химических технологий им. А.А. Хархарова СПбГУПТД. В процессе испытаний использовали варочный аппарат “*Digester*” (Австрия).

Модификации подвергали следующие текстильные материалы:

- хлопчатобумажное волокно не отбеленное, R = 53,45 %;
- хлопчатобумажная пряжа не отбеленная, R = 41,33 %;
- вискозное волокно не отбеленное, R = 69,75 %;
- шерстяная пряжа не отбеленная, R = 21,46 %;
- носки состава: 70 % лен, 15 % крапива, 15 % хлопок, R = 43,56 %.

В качестве прекурсоров использовались $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в концентрации 0,0003 М, AgNO_3 – 0,0006 М. Модуль ванны составляет 1:5.

Режим модификации:

Загрузка текстильных материалов	
Введение раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и нагрев до 98–100 °С	10 мин
Обработка в растворе при 98–100 °С	10 мин
Охлаждение до 50 °С, слив раствора	10 мин
Введение раствора AgNO_3 и нагрев до 98–100 °С	10 мин
Обработка в растворе при 98–100 °С	40 мин
Охлаждение до 50 °С	10 мин
Введение интенсификатора А и нагрев до 80 °С	5 мин
Обработка в растворе при 80 °С	10 мин
Охлаждение, слив раствора и выгрузка	10 мин
Промывка	5 мин
ИТОГО:	120 мин

Результаты: В ходе испытаний опытные образцы приобрели светло-коричневый цвет с минимумом коэффициента отражения, зафиксированном при длине волны 410 ± 10 нм (таблица 1), что подтверждает наличие бикомпонентных

наночастиц медь (ядро) – серебро (оболочка). Однако, в результате обработки модифицированные образцы имеют неровную окраску, что свидетельствует о неравномерном распределении биметаллических наночастиц. Это можно объяснить затрудненной циркуляцией раствора вглубь волокон, что связано с большой плотностью загрузки текстильных материалов, низким модулем ванны и высоким набуханием субстратов.

Таблица 1. Коэффициент отражения исходных и модифицированных текстильных материалов.

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	вискозное волокно исх.	вискозное волокно с НЧ Cu- Ag	Носки с НЧ Cu-Ag
380	14,2	3,61	35,2	22,55	26,22	19,26	53,65	17,57	20,64
390	14,48	3	38,36	23,22	27,86	20,49	57,28	18,4	22,3
400	15,05	2,63	40,61	23,28	29,34	20,99	59,85	18,55	23,78
410	15,99	2,61	42,96	23,12	31,33	20,84	61,96	18,35	25,29
420	17,16	2,78	45,12	23,2	33,32	21,38	63,54	18,3	24,63
430	18,33	2,98	47,22	23,47	35,27	22,04	65,07	18,37	28,13
440	19,44	3,2	49,27	24,01	37,24	23,13	66,45	18,58	28,53
450	20,48	3,43	51,38	24,81	39,25	24,47	68	18,88	28,62
460	21,46	3,71	53,45	25,95	41,33	25,76	69,75	19,33	28,59
470	22,41	4,05	55,44	27,35	43,42	27,17	70,91	19,86	28,64
480	23,32	4,45	57,37	28,98	45,49	28,68	72,24	20,39	28,93
490	24,2	4,85	59,27	30,82	47,53	30,29	73,47	21,01	29,21
500	25,05	5,27	61,08	32,8	49,55	31,87	74,58	21,61	29,6

Рекомендации: для улучшения ровноты нанесения наночастиц необходимо обеспечить качественную циркуляцию раствора и повысить модуль ванны.


ООО «Проммонтажсервис НТ»

СПб ГУПТД

Лаборант

 Бобкова Е.А.


Ассистент, аспирант кафедры химических технологий им. А.А. Хархарова

 Кудрявцева Е.В.

Генеральный директор

 Таразанов А.А.

Профессор кафедры химических технологий им. А.А. Хархарова, к.т.н.

 Буринская А.А.

Зав. каф. ТЦКМ, д.т.н., профессор

 Аким Э.Л.

УТВЕРЖДАЮ
 Генеральный директор
 ООО «Проммонтажсервис НТ»

 Таразанов А.А.
 «05» мая 2023 г.



АКТ

опытно-производственных испытаний технологии получения текстильных материалов, модифицированных биметаллическими наночастицами медь-серебро

Настоящий акт подтверждает, что 28.04.2023 г. на ООО «Проммонтажсервис НТ» проведены опытно-производственные испытания технологии получения текстильных материалов, модифицированных биметаллическими наночастицами медь-серебро, разработанной на кафедре химических технологий им. А.А. Хархарова СПбГУИТД. В процессе испытаний использовали варочный аппарат “Digester” (Австрия).

Модификации подвергали хлопчатобумажная пряжа, R = 41,33 %.

В качестве прекурсоров использовались $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в концентрации 0,0003 М, AgNO_3 – 0,0006 М. Модуль ванны составляет 1:10.

Режим модификации:

Загрузка текстильных материалов	
Введение раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и нагрев до 98–100 °С	10 мин
Обработка в растворе при 98–100 °С	10 мин
Охлаждение до 50 °С, слив раствора	5 мин
Введение раствора AgNO_3 и нагрев до 98–100 °С	10 мин
Обработка в растворе при 98–100 °С	60 мин
Охлаждение до 50 °С	5 мин
Введение интенсификатора Б и нагрев до 100 °С	5 мин
Обработка в растворе при 100 °С	10 мин
Охлаждение, слив раствора и выгрузка	10 мин
Промывка	5 мин
ИТОГО:	130 мин

Результаты: В ходе испытаний опытные образцы приобрели коричневый цвет с минимумом коэффициента отражения, зафиксированном при длине волны 420 ± 10 нм (таблица 1), что подтверждает наличие бикомпонентных наночастиц медь (ядро) – серебро (оболочка). При данном модуле ванны (1:10) циркуляция раствора вглубь волокон проходит более эффективно и распределение наночастиц по поверхности более равномерно.

Таблица 1. Коэффициент отражения исходных и модифицированных образцов хлопчатобумажной пряжи.

λ , нм	х/б пряжа исх.	х/б пряжа с НЧ Cu-Ag
380	26,22	14,59
390	27,86	16,58
400	29,34	17,15
410	31,33	17,06
420	33,32	16,9
430	35,27	17,03
440	37,24	17,33
450	39,25	17,83
460	41,33	18,59
470	43,42	19,46
480	45,49	20,38
490	47,53	21,35
500	49,55	22,31

Таким образом, для равномерного нанесения наночастиц необходима интенсивная циркуляция раствора и модуль ванны не менее 1:10.


ООО «Проммонтажсервис НТ»

СПб ГУПТД

Лаборант

 Бобкова Е.А.


Ассистент, аспирант кафедры химических технологий им. А.А. Хархарова

 Кудрявцева Е.В.

Генеральный директор

 Таразанов А.А.

Профессор кафедры химических технологий им. А.А. Хархарова, к.т.н.

 Буринская А.А.

Зав. каф. ТЦКМ, д.т.н., профессор

 Аким Э.Л.



Общество с ограниченной ответственностью «СайСторЛаб»
ИНН 7731333664 КПП 773101001 ОГРН 5167746279839

121205 г.Москва, ул. Нобеля д.7 помещение 55 территория инновационного центра Сколково
info@sci-store.ru +7 499 3933560

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

Н.Ю.Лобкаева

«26» февраля 2024 г.



ОТЧЕТ О ПРОВЕДЕНИИ ИСПЫТАНИЙ

Москва 2024

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Balb/3T3 clone A31 – клеточная линия мышинных эмбриональных фибробластов

ОП – оптическая плотность

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ ТКАНЕЙ НА КУЛЬТУРЕ КЛЕТОК

ФИБРОБЛАСТОВ

Целью настоящего этапа работы являлось получение данных о влиянии материалов тканей на живые клетки. Для этого была проведена оценка цитотоксического эффекта следующих материалов: (1) хлопчатобумажная ткань с НЧ Cu-Ag, (2) ткань из натурального шелка с НЧ Cu-Ag №1; (3) ткань из натурального шелка с НЧ Cu-Ag №2.

При проведении анализа цитотоксичности происходит сравнение количества живых клеток в пробах, инкубированных с материалами тканей, с количеством живых интактных клеток (т.е. клеток, инкубированных в отсутствие с каких-либо посторонних материалов). Подобное сравнение может дать информацию о наличии или отсутствии цитотоксического влияния материалов на клетки различного типа.

1 Образцы и их подготовка к исследованию.

В исследовании участвовали 3 образца тканей (Таблица 1).

Таблица 1. Образцы прототипов матриц для исследования на культурах клеток

№ п/п	Материал	концентрация прекурсоров	Характеристики образцов
1	Хлопчатобумажная ткань с НЧ Cu-Ag	CuSO ₄ ·5H ₂ O 0,0003 М AgNO ₃ 0,0006 М	Полотно светло-бежевого цвета, размер (примерно) 6х6см, нестерильное, упаковано в полиэтиленовый пакет Zip-lock с наклейкой-идентификатором
2	Ткань из натурального шелка с НЧ Cu-Ag №1	CuSO ₄ ·5H ₂ O 0,001 М AgNO ₃ 0,002 М	Полотно коричневого цвета, размер (примерно) 6х6см, нестерильное, упаковано в полиэтиленовый пакет Zip-lock с наклейкой-идентификатором
3	Ткань из натурального шелка с НЧ Cu-Ag №2	CuSO ₄ ·5H ₂ O 0,0003 М AgNO ₃ 0,0006 М	Полотно коричневого цвета, размер (примерно) 6х6см, нестерильное, упаковано в полиэтиленовый пакет Zip-lock с надписью «Шелк №2».

2 Клеточные линии

Оценку цитотоксических свойств прототипов матриц производили на клетках перевиваемой клеточной линии эмбриональных фибробластов мыши Balb/3T3 clone A31. Данная линия клеток была выбрана для проведения анализа в соответствии с рекомендациями ГОСТ ISO 10993-5-2011 «Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 5 Исследования на цитотоксичность: методы *in vitro*».

Культивирование клеток производили в питательной среде DMEM с высоким содержанием глюкозы (4.5г/л D-глюкозы, 4 мМ L-глутамина и 1 мМ пирувата натрия, Gibco®, Thermo Fisher Scientific, США) дополненной 10% (o/o) телячьей эмбриональной сыворотки FBS (Gibco®, Thermo Fisher Scientific, США). Клеточную линию культивировали в стерильных пластиковых чашках Петри со специализированным покрытием для адгезионных культур (Corning Inc., США) при +37°C в атмосфере 5% CO₂.

3 Анализ цитотоксичности на культуре клеток фибробластов

Всего было проведено два эксперимента по анализу цитотоксичности. Непосредственно перед проведением каждого анализа производили подготовку образцов и клеточной линии.

3.1 Проведение анализа

3.1.1 Подготовка образцов

В соответствии с требованиями ГОСТ 10993-5-2011 при исследовании цитотоксичности материалов методом прямого контакта площадь исследуемого образца должна составлять около 1/10 от площади поверхности, на которой производится культивирование клеток. Анализ цитотоксичности производили в 24-луночных культуральных платах «Corning Inc.» (США), площадь поверхности каждой лунки составляет 1.9 см².

Кроме того, дополнительно, производили оценку цитотоксичности образцов материала с пятикратным превышением рекомендованных ГОСТ размеров, т.е. 1/2 площади поверхности лунки платы.

Предоставленные для анализа образцы представляли собой нестерильные полотна тканей размером (примерно) 6х6см. Для проведения анализа каждый из каждого образца ткани ножницами вырезали круги диаметром около 1.9 см, которые разрезали на 10 приблизительно равных секторов (для анализа по ГОСТ) или на 2 примерно равных сектора (анализ с пятикратным превышением рекомендованных ГОСТ размеров). Каждый тип

анализируемого размера и материала упаковывали в фольгу, наклеивали индикатор стерилизации и стерилизовали методом паровой стерилизации. При анализе в асептических условиях стерильными медицинскими инструментами стерильные куски полотна помещали в лунки платы для анализа.

3.1.2 Подготовка клеток

Поскольку клеточная линия Balb/3T3 clone A31 является адгезионной, то перед проведением анализа производили диссоциацию клеток инкубированием в течение 5 минут в 0.05% растворе трипсина с ЭДТА (HyClone, США). После ингибирования активности трипсина добавлением эквивалентного объема ростовой среды диссоциированную суспензию клеток осаждали центрифугированием, осадок клеток тщательно ресуспендировали в ростовой среде, аликвоту суспензии наносили в камеру Горяева и подсчитывали количество клеток во всех 25 больших квадратах камеры.

Для вычисления концентрации клеток в суспензии использовали формулу (1):

$$C = \frac{n \times D \times 1000}{4 \times 0,1} \quad (1)$$

где C – искомая концентрация клеток в 1 мл клеточной суспензии, штук/мл;

n – количество клеток в 25 больших квадратах (разделенных на 4 квадрата второго порядка) камеры;

D – фактор разведения клеточной суспензии;

1000 – число пересчёта объема из мм³ в см³;

4 – количество малых квадратов в одном большом;

0,1 – глубина камеры (мм).

Для анализа в лунки 24-луночной платы засеивали клетки в количестве 20×10^3 клеток на лунку в объеме 400 мкл ростовой среды (10% DMEM). На основе полученных данных о концентрации клеток подготавливали требуемое количество суспензии с нужной концентрацией клеток и аккуратно вносили в лунки платы по 400 мкл приготовленной клеточной суспензии. Клетки инкубировали в рутинных условиях культивирования в течение 16-18 часов. Среду из лунок полностью отбирали, в лунки с клетками помещали тестируемые образцы тканей и добавляли по 400 мкл свежей среды и убеждались, что исследуемый материал полностью погружен в среду.

Таким образом, для каждого типа исследуемого образца тканей было сформировано по два типа аналитических проб:

- 1) клетки + 1/10 площади исследуемой ткани;
- 2) клетки + 1/2 площади исследуемой ткани.

3.1.3 Контрольные пробы

Всего для каждого анализа было сформировано четыре вида контрольных проб:

1) Положительный контроль – клетки в той же концентрации, что и в п.3.1.2 (20×10^3 клеток на лунку в объеме 400 мкл ростовой среды) без каких-либо материалов.

2) Отрицательный контроль – ростовая среда в объеме 400 мкл без добавления клеток или исследуемых материалов.

3) Контроль ткани – материал в ростовой среде (400 мкл) без добавления клеток. Данный вид контроля разделяется на две части:

- Ткань площадью 1/10 поверхности лунки.
- Ткань площадью 1/2 поверхности лунки.

Все контрольные пробы запускали в анализ одновременно с исследуемыми.

Платы с контрольными и аналитическими пробами инкубировали при $+37^\circ\text{C}$ в атмосфере 5% CO_2 в течение 48 часов.

3.1.4 Оценка пролиферации клеток

Количество живых клеток в лунках платы определяли по их функциональной активности в пролиферативном тесте с использованием реагента CellTiter 96[®] AQueous One Solution Cell Proliferation Assay (Promega, США). Известно, что живые клетки восстанавливают входящее в состав реагента химическое соединение MTS [3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-5-(3-карбоксиметоксифенил)-2-(4-сульфофенил)-2Н-тетразолий, внутренняя соль] с образованием окрашенного продукта восстановления – формазана, который растворяется в среде для культивирования клеток и окрашивает её. Оптическую плотность (ОП) раствора, содержащего растворенный формазан, измеряют при основной длине волны 490 нм и корректирующей длине волны 650 нм. Количество восстановленного формазана прямо пропорционально количеству живых клеток в среде.

Оценку пролиферации клеток производили через 48 часов инкубации контрольных и аналитических проб, для чего за два часа до окончания времени инкубации в раствор вносили по 60 мкл реагента MTS и продолжали культивирование в исходных условиях ($+37^\circ\text{C}$, 5% CO_2).

После окончания инкубации содержимое каждой лунки платы аккуратно ресуспендировали и 100 мкл суспензии переносили в отдельную лунку 96-луночной

плоскодонной платы (Corning Inc., США). ОП раствора измеряли сразу же при длине волны 490 нм с коррекцией при 650 нм с помощью спектрофотометра «Multiscan» (Thermo Fisher Scientific, США).

3.2 Обработка результатов

3.2.1 Обработка результатов каждого анализа

При обработке результатов каждого анализа вычисляли процент живых клеток по отношению к интактным клеткам (положительному контролю). Для этого действовали последовательно по следующей схеме:

3.2.1.1 Для каждой контрольной и аналитической пробы из значения ОП при длине волны 490 нм вычитали соответствующее значение ОП при длине волны 650 нм (коррекция ОП).

3.2.1.2 Вычисляли среднее арифметическое из значений ОП, полученной в п.3.5.1, для каждой контрольной и аналитической пробы.

3.2.1.3 Оценивали коэффициент вариации значений ОП раствора для каждой контрольной и аналитической пробы. Допустимым считали коэффициент вариации, не превышающий 20%.

3.2.1.4 Из всех значений средней ОП, полученной в п.3.5.2, вычитали среднее значение ОП среды (коррекция на уровень фона среды/негативный контроль).

3.2.1.5 Из значения средней ОП, полученной в п.3.5.4, для каждой аналитической пробы (клетки с тканью площадью 1/10 или 1/2 лунки) вычитали соответствующее значение контрольной пробы ткани без клеток площадью 1/10 и 1/2 лунки соответственно (= коррекция на уровень фона ткани).

3.2.1.6 Процент живых клеток для аналитической пробы ткани площадью 1/10 и 1/2 лунки вычисляли по формуле (2):

$$N (\%) = \frac{\text{ОП матрицы}}{\text{ОП положит.конт.}} \times 100\% \quad (2)$$

где N (%) – искомое количество живых клеток в аналитической пробе в процентах;

ОП матрицы – значение ОП аналитической пробы ткани площадью 1/10 или 1/2, вычисленное в п.3.5.5;

ОП положит.конт. – значение ОП положительного контроля (интактных клеток), вычисленное в п. 3.5.4.

3.2.2 Статистическая обработка результатов

Всего для каждого образца прототипа матрицы было проведено по одному эксперименту по анализу цитотоксичности.

3.3 Полученные результаты

На первом этапе анализа была проведена оценка цитотоксического эффекта образцов (1) хлопчатобумажная ткань с НЧ Cu-Ag и (2, 3) ткань из натурального шелка с НЧ Cu-Ag №1 и 2. Было обнаружено, что при культивировании фибробластных клеток линии Balb/3T3 clone A31 с хлопчатобумажной тканью с НЧ Cu-Ag размером 1/10 поверхности лунки (размер в соответствии с ГОСТ 10993-5-2011), количество живых клеток по отношению к контрольным (интактным) клеткам составило 84,1 (Таблица 2). В тоже время, увеличение размера используемой ткани до 1/2 площади лунки существенно сокращало количество живых клеток – до 60,2%.

Таблица 2. Результаты оценки цитотоксичности материалов тканей.

	Вид прототипа матрицы	Площадь ткани, доли	Кол-во живых клеток, среднее (%) ± SD
1	Хлопчатобумажная ткань с НЧ Cu-Ag	1/10	84,1% ± 1,0
		1/2	60,2% ± 9,2
2	Ткань из натурального шелка с НЧ Cu-Ag №1	1/10	39,4% ± 4,8
		1/2	Нет живых клеток
3	Ткань из натурального шелка с НЧ Cu-Ag №2	1/10	68,4% ± 10,8
		1/2	7,9% ± 3,9

В то же время при культивировании клеток с тканью из натурального шелка с НЧ Cu-Ag был обнаружен значительный цитотоксический эффект – через 48 часов культивирования с тканью размером 1/10 лунки (ГОСТ) детектировалось всего 39,4% живых клеток, а при использовании ткани площадью 1/2 лунки все клетки погибли.

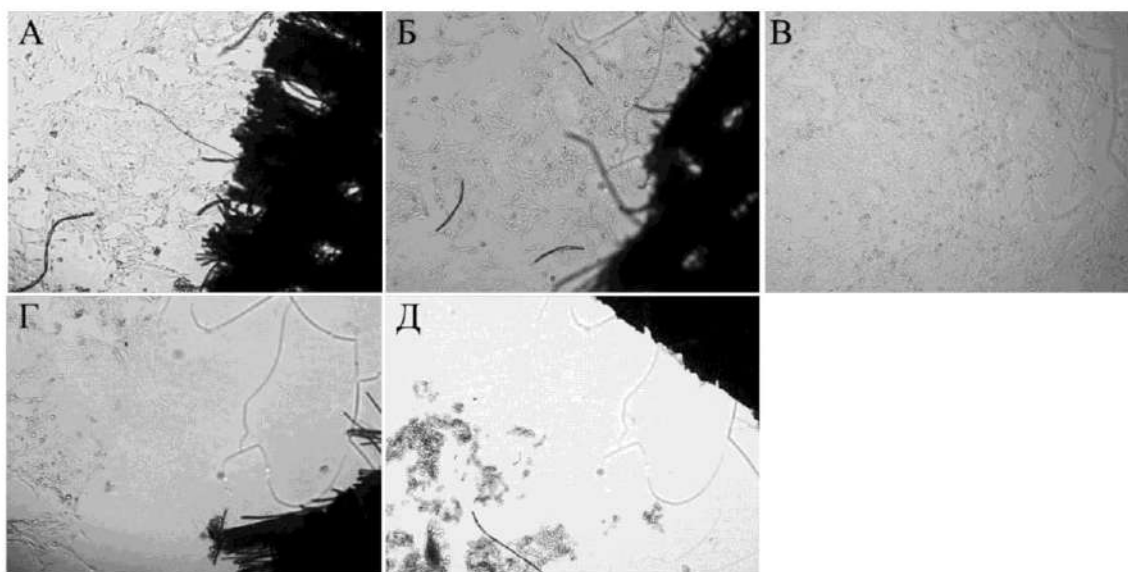
На рисунке 1 представлены фотографии клеток после 48 часов культивирования с тканями.

На втором этапе оценивали цитотоксический эффект образца ткани из натурального шелка с НЧ Cu-Ag после дополнительной обработки, выполненной производителем с целью снизить высокий цитотоксический эффект ткани, выявленный на первом этапе анализа (образец №3).

Было обнаружено, что дополнительная обработка ткани существенно снизила цитотоксический эффект – при использовании рекомендованного ГОСТ размера ткани (1/10 лунки) детектировалось 68,4% живых клеток, что в 1.7 выше, чем при культивировании с тканью без дополнительной обработки. На рисунке 2 представлены

фотографии клеток после 48 часов культивирования с тканью. На фотографиях видно, что морфологически живые клетки после культивирования с тканью существенно отличались от интактных – их цитоплазма была сильно вакуолизирована по сравнению с контрольными

Рисунок 1. Типичные микрофотографии клеток линии Balb/3T3 clone A31, культивировавшихся в присутствии хлопчатобумажной ткани с НЧ Cu-Ag (А и Б) и ткани из натурального шелка с НЧ Cu-Ag (Г и Д) по сравнению с контрольными клетками (В). А и Г - ткань площадью 1/10 лунки (размер в соответствии с ГОСТ 10993-5-2011), Б и Д – ткань площадью 1/2 лунки. Микроскоп Nikon Eclipse Ts2, увеличение x40.



клетками, что свидетельствует о негативном воздействии материала, хотя клетки еще живы. Это подтверждается тем фактом, что пятикратное увеличение размера ткани по-прежнему приводило практически к полной гибели клеток.

Необходимо отметить, что в результате дополнительной обработки, образец ткани не опустился на дно лунки даже через 48 часов культивирования, в отличие от двух предыдущих тестируемых образцов. Таким образом, при исследовании образца №3 оценивался цитотоксический эффект не методом прямого контакта, как для первых двух образцов, а, скорее, использовался метод экстракции, на который ГОСТ 10993-5-2011 налагает другие требования. Таким образом, сравнение с результатами, полученными для образцов №1 и №2 не является корректным.

Рисунок 2. Микрофотографии клеток линии Balb/3T3 clone A31, культивировавшихся в присутствии ткани из натурального шелка с НЧ Cu-Ag размером 1/10 лунки (А) и 1/2 лунки (Б) в сравнении с контрольными клетками (В). Микроскоп Nikon Eclipse Ts2, увеличение x40.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании влияния образцов тканей с НЧ Cu-Ag на живые клетки было показано, что цитотоксический эффект хлопчатобумажной ткани с НЧ Cu-Ag на фибробласты был минимален при совместном культивировании клеток с фрагментами ткани рекомендованных ГОСТ 10993-5-2011 размеров. Пятикратное увеличение площади материала увеличивало цитотоксический эффект.

Образец ткани из натурального шелка с НЧ Cu-Ag № 1 (суммарная концентрация прекурсоров 0,003 М) обладал выраженным цитотоксическим эффектом на фибробласты при использовании рекомендованного ГОСТ размера материала. Пятикратное увеличение площади материала приводило к полной гибели клеток.

Цитотоксический эффект ткани из натурального шелка с НЧ Cu-Ag № 2 (суммарная концентрация прекурсоров 0,0009 М) на фибробласты был минимален.

Дата выдачи отчета 26.02.2024