

*Б.Р. Таусарова<sup>1</sup>, М.Ш. Сулейменова<sup>1</sup>, А.Н. Алипбаев<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Алматинский технологический университет, г. Алматы, Казахстан

## СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

---

**Аннотация.** В статье рассматривается экологический чистый метод получения наночастиц меди в водных растворах путем восстановления глюкозой в присутствии поливинилового спирта; подобраны оптимальные условия синтеза. Образующиеся наночастицы меди имеют сферическую форму, диаметром от 20 до 130 нм стабильны, не осаждаются и не меняют окраску в течение 3-4 недель. Электронно-микроскопические снимки подтверждают образование тонкой полимерной пленки на поверхности целлюлозного волокна и показывают изменение морфологической поверхности обработанных образцов по сравнению с необработанными. Исследованы физико-химические и антибактериальные свойства целлюлозных материалов модифицированных наночастицами меди. Показано, что целлюлозные материалы модифицированные наночастицами меди обладают антибактериальной активностью.

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

• • •

**Түйіндеме.** Мақалада поливинил спирті қатысында глюкозамен тотықсыздандыру арқылы сулы ертінділерде мыс нанобелшектерін алудың экологиялық таза әдісі қарастырылған; синтездің оңтайлы жағдайлары таңдалды. Алынған мыс нанобелшектері сфералық формада, диаметрі 20-дан 130 нм-ге дейін тұрақты, тұнбаға түспейді және 3-4 аптаға дейін түсін өзгертпейді. Электронды микроскопиялық кескіндер целлюлоза талшығының бетінде жұқа полимерлі қабықтың пайда болуын растайды және еңделмеген үлгілермен салыстырғанда еңделген үлгілердің морфологиялық бетіндегі өзгеріс болатынын көрсетеді. Мыс нанобелшектері түрлендірілген целлюлоза материалдарының физикалық-химиялық және бактерияға қарсы қасиеттері зерттелген. Мыс нанобелшектерімен модификацияланған целлюлоза материалдарының бактерияға қарсы белсенділігі бар екендігі көрсетілді.

**Түйінді сөздер:** целлюлоза тоқыма материалдары, модификация, мыс нанобелшектері, бактерияға қарсы қасиеттер.

...

**Abstract.** The article considers an environmentally friendly method for producing copper nanoparticles in aqueous solutions via reduction by glucose in the presence of polyvinyl alcohol; optimal synthesis conditions have been selected. The resulting copper nanoparticles are stable, spherical in shape, with diameter ranging from 20 to 130 nm, they do not precipitate and do not change color for 3-4 weeks. Electron microscope images confirm the formation of a thin polymer film on the surface of the cellulose fiber and show a change in the morphological surface of the treated samples compared to untreated ones. The physical, chemical and antibacterial properties of cellulosic materials modified with copper nanoparticles have been investigated. It has been shown that cellulosic materials modified with copper nanoparticles have antibacterial action.

**Key words:** cellulose textile materials, modification, copper nanoparticles, antibacterial properties.

**Введение.** В развитии современных нанотехнологий значительную роль играют исследования наночастиц металлов. Это обусловлено, прежде всего, широким спектром возможностей их практического применения, в которых используются специфические свойства как самих наночастиц, так и модифицированных ими материалов. Наночастицы меди в настоящее время представляют значительный интерес и способны заменить более дорогие благородные металлы в наноформе. Это связано с тем, что данные частицы обладают уникальным набором ценных свойств – выраженная биологическая антимикробная активность, в отношении всех биологических объектов, начиная от вирусных частиц и заканчивая организмом человека [1-3]. В настоящее время для инновационной отделки текстильных материалов широко используется золь-гель технология [4-6]. Покрытия, получаемые золь-гель методом, подходящий инструмент для модификации большого количества материалов, таких как стекло, бумага, синтетические полимеры, дерево, металл и текстиль. Основное преимущество золь-гель метода перед другими состоит в том, что он позволяет контролировать структуру получаемых материалов, размер частиц, величину и объем пор, площадь поверхности пленок, чтобы получить материал с заданными свойствами. Этот метод не требует уникального оборудования и дорогих исходных реагентов и поэтому является сравнительно дешевым методом синтеза. В современных условиях активно развиваются исследования по совершенствованию приемов модификации целлюлозных волокон для создания широкого

ассортимента новых, высококачественных материалов, с биоцидными свойствами [7-10]. Растущее с каждым годом число работ, посвященных изучению антивирусной и антибактериальной активности наночастиц меди, доказывает наличие повышенного интереса исследователей к этой проблеме как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Одну из лидирующих позиций в этом направлении занимает антимикробная отделка текстильных материалов наночастицами меди [11-15].

**Цель работы** – синтез наночастиц меди в присутствии глюкозы, определение оптимальных условий синтеза и параметров модификации целлюлозных материалов с применением золь-гель технологии.

**Материал и методы исследований.** Объектом исследования в работе явилось отбеленная, не аппретированная, хлопчатобумажная ткань арт. – 1030. Структурная характеристика хлопчатобумажной ткани: ширина ткани 220 см, поверхностная плотность 125 г/м<sup>2</sup>, переплетение – полотняное, состав 100% хлопок.

**Сульфат меди** (медь сернокислая) – неорганическое соединение, медная соль серной кислоты с формулой  $\text{CuSO}_4$ . Нелетучее, не имеет запаха. Безводное вещество бесцветное, непрозрачное, очень гигроскопичное. Сульфат меди (П) хорошо растворим в воде, молярная масса 159,60 г/моль; плотность 3,64 г/см<sup>3</sup>. Обладает дезинфицирующими, антисептическими, вяжущими свойствами. Применяется в медицине, в растениеводстве как антисептик, фунгицид или медно-серное удобрение.

**Глюкоза** ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ), является моносахаридом, бесцветное кристаллическое вещество без запаха, обладает сладким вкусом, растворим в воде, проявляет восстановительные свойства. Молярная масса 180.16 г/моль; плотность 1.60 г/см<sup>3</sup>, температура плавления: 146°C.

**Поливиниловый спирт** (ПВС) твердый полимер белого цвета, без вкуса и запаха; нетоксичен, содержит микросталлические образования, водорастворимый, термопластичный полимер. ПВС хорошо растворим в воде, в диметилформамиде и многоатомных спиртах; устойчив к действию масел, жиров, алифатических и ароматических углеводородов, плотность – 1,19-1,31 г/см<sup>3</sup>, температура плавления 220-230 °С, температура разложения – 230°C, температура стеклования 85°C.

**Жидкое стекло** – водный щелочной раствор силикатов натрия

$\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$  Перед проведением экспериментальных работ хлопчатобумажную, отбеленную, не аппретированную ткань подвергали промывке в дистиллированной воде с целью полного удаления остатков отбеливателей. После сушки проводилось выдерживание в эксикаторе над обезвоженной  $\text{CaCl}_2$  для определения точной навески образца. Образец хлопчатобумажной ткани после определения точной массы на аналитических весах пропитывали в ванне с водным раствором силиката натрия в течение 1 мин., отжим составил 90%, далее следовала подсушка  $75-85^\circ\text{C}$  в течении 8-10 мин, затем материал подвергался пропитке раствором наночастиц меди с различными концентрациями в течение 30 мин. Синтез наночастиц меди проводили путем восстановления водного раствора сульфата меди глюкозой. Все растворы готовили в дистиллированной воде, смешением в соотношении 1:1 при температуре  $96-98^\circ\text{C}$  в течение 120 мин. После ткань отжали до привеса 90%, сушили при температуре  $85^\circ\text{C}$  в течение 6 мин., затем подвергли термообработке при температуре  $120^\circ\text{C}$  в течение 1 мин. с последующей промывкой, теплой водой. Микроскопическое исследование проводилось при помощи электронного сканирующего микроскопа JSM-6510LA и бактериологического анализатора БакТрак-4300, который автоматически регистрирует рост широкого спектра микроорганизмов, и определяет большое количество микроорганизмов.

**Результаты и обсуждения.** Синтез наночастиц меди проводился путем восстановления водного раствора сульфата меди. Метод химического восстановления является более удобным методом синтеза наночастиц меди путем изменения экспериментальных параметров, таких как температура, концентрация, pH. В качестве восстановителя использовали глюкозу. В сравнении с другими восстановителями меди, глюкоза является наиболее экологически безопасным аналогом. Использование глюкозы соответствует концепции «зеленой химии» и является не дорогостоящим. Синтез наночастиц меди в присутствии восстановителя глюкозы исследован в работах [16-18]. Полученные растворы обрабатывали в микроволновой печи в течение 10 мин. при мощности 700 Вт. Микроволновое излучение обеспечивает быстрое и равномерное нагревание всего объема реакционного раствора, что приводит к однородности и к получению наночастиц наименьшего размера и одинаковой формы. Для определения оптимальных концентраций исходных компонентов проведены серии опытов (таблица 1).

Таблица 1 - Концентрации исходных компонентов

Номер образца	Концентрация, моль/л			
	CuSO <sub>4</sub>	ПВС	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O
1	0.06	0.002	0.1	100
2	0.07	0.03	0.3	100
3	0.08	0.5	0.5	100
4	0.09	0.1	1.0	100

Процесс восстановления проходит в нескольких стадиях, причем, каждой из них соответствует определенная окраска раствора. На первом этапе при реакции в течение 1-2 с раствор приобретает темную грязно-синюю окраску, переход к следующей стадии (около 20 мин.) сопровождается изменением цвета на светло-синюю, на заключительном этапе раствор становится темным. Оптические спектры поглощения (рисунок 1) показали наличие максимумов поверхностного плазменного резонанса ППР в области 570нм, с увеличением исходной концентрации CuSO<sub>4</sub> наблюдается возрастание интенсивности максимума, что обусловлено увеличением выхода и размера наночастиц меди.

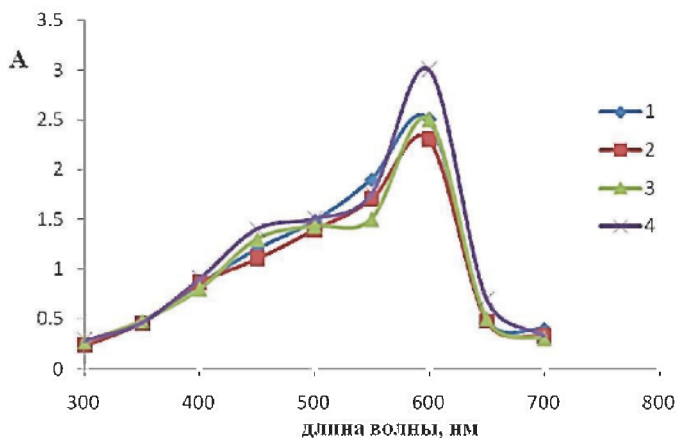


Рисунок 1 – Влияние концентрации сульфата меди (моль/л) на оптические спектры поглощения образующихся наночастиц меди:  
1 - 0,06; 2 - 0,07; 3 - 0,08; 4 - 0,09.

С увеличением концентрации глюкозы интенсивность максимума возрастает (рисунок 2). Исследования показали, что концентрация  $\text{CuSO}_4$  -0,07, ПВС-0,03,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  -0,3 моль/л соответственно являются оптимальными.

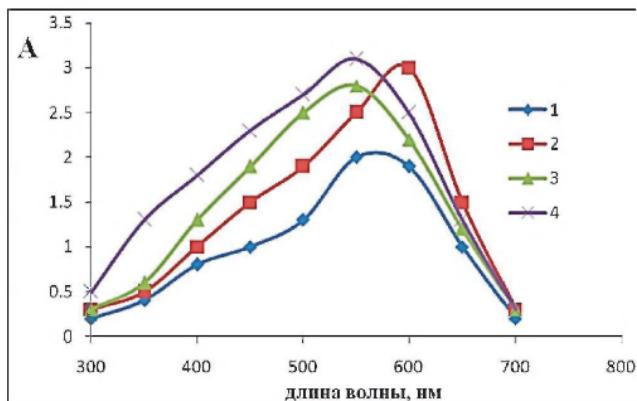


Рисунок 2- Влияние концентрации глюкозы на оптические спектры поглощения образующихся наночастиц меди:

1 - 0,1 моль/л; 2 - 0,3 моль/л; 3 - 0,5 моль/л; 4 - 1 моль/л

С целью измерения размера наночастиц меди и изучения их агрегативной устойчивости, проведены исследования методом электронно-сканирующей микроскопии. Изучение представленных образцов (рисунок 3) показало, что образуются НЧ сферической формы меди размером от 20-130 нм.

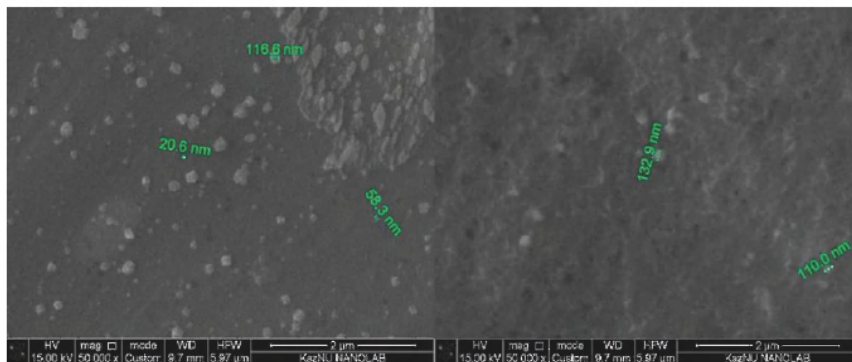


Рисунок 3 - Фотографии НЧ меди, полученные с помощью ЭСМ концентрация  $\text{CuSO}_4$  (а) - 0,06г/л; (б) - 0,07г/л

Все больший интерес приобретает изучение бактерицидных свойств материалов модифицированных наночастицами меди. Для выяснения эффективности антимикробной отделки для текстильных изделий были проведены микробиологические исследования к воздействию бактерий.

Антимикробное состояние ткани при бактериальном обсеменении оценивали по степени угнетения роста бактерий через разное время инкубации по сравнению с контрольными образцами той же ткани без наночастиц (рисунок 4.)

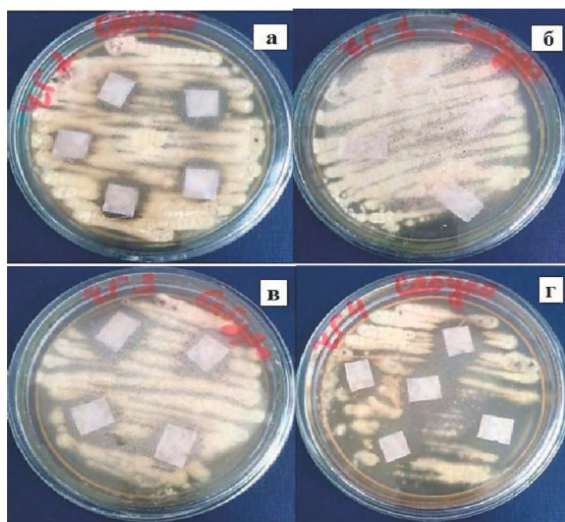


Рисунок 4 - Рост бактерий *Aspergillusniger* на образцах ткани: контрольный образец (а) обработанный разными концентрациями наночастиц меди: б - 0.06 моль/л; в - 0.07 моль/л; г – 008 моль/л; 0.09 моль/л

Из рисунка 4 видно, количество бактерий *Aspergillusniger* которые успешно размножаются на контрольном образце (4а) ткани, но они уменьшаются у образцов, обработанных наночастицами меди, с возрастанием концентрации наночастиц меди, при этом антибактериальные свойства возрастают. Результаты микробиологических показателей КМАФАнМ, КОЕг/см<sup>3</sup> (таблица 2) показали, что в контрольном образце (необработанная целлюлозная ткань) наблюдался значительный рост бактерий мезофильных аэробных и факультативно - анаэробных микроорганизмов (*Staphylococcus aureus*), а в обработанных значительно уменьшается.



**Таблица 2 - Результаты микробиологического анализа  
ГОСТ 10444.15-94**

№ композиции	Микробиологические показатели КМАФАнМ, КОЕ/г
Необработанный образец	Сплошной рост
I	127
II	98
III	77
IV	27

**Выводы.** Разработаны оптимальные условия синтеза наночастиц меди и обработки целлюлозных материалов. Применение золь-гель метода на основе жидкого стекла, наночастиц меди в качестве антибактериальных агентов, позволяет получать целлюлозные материалы с высокими бактерицидными свойствами. Установлено, что модификация целлюлозных материалов подобранным составом придает обработанной ткани антимикробные свойства.

### Список литературы

- 1 Vincent M., Duval R.E., Hartemann P., Engels-Deutsch M. Contact killing and antimicrobial properties of copper. //J. Appl. Microbiol. - 2018. - V.124 -P. 1032-1046.
- 2 Bogdanovic U. Lazic V., Vodnik V., Budimir M., Markovic Z., Dimitrijevic S. Copper nanoparticles with high antimicrobial activity.//Materials Letters.- 2014.- V.128.-P.75-78.
- 3 Ingle A.P., Duran N., Rai M. Bioactivity, mechanism of action, and cytotoxicity of copper- based nanoparticles: A review. //Applied Microbiology and Biotechnology.2014. V. 98. 1001–1009.
- 4 Ismail W.N.W. Sol-gel technology for innovative fabric finishing—A Review // J Sol-Gel Sci. Technol.- 2016. -V.78.- P.698-707.
- 5 Fokswicz-Flaczyk J. Walentowska J. Przybylak M. Maciejewski H. Multifunctional durable properties of textile materials modified by biocidal agents in the sol-gel process. // Surf. Coat. Technol. -2016.-V. 304.- P. 160-166.
- 6 Guo X., Zhang Q., Ding X., Shen Q., Wu C., Zhang L., Yang H. Synthesis and application of several sol-gel-derived materials via sol-gel process combining with other technologies: a review.// J. Sol-Gel Sci. Technol.- 2016. -V. 79.- P. 328-358.
- 7 Mary Grace, Navin Chand, Sunil Kumar Bajpai. Copper Alginate-Cotton



Cellulose (CACC) Fibers with Excellent Antibacterial Properties/Journal of Engineered Fibers and Fabrics. -2009.- V. 4. -P.24-35

8 *Hossam E. Emam, Avinash P. Manian, Barbora Siroka, Heinz Duelli, Petra Merschak, Bernhard Redl, Thomas Bechtold.* Copper (I) oxide surface modified cellulose fibers—Synthesis, characterization and antimicrobial properties.// Surface & Coatings Technology.- 2014.- 254. - P.344-351.

9 *Rakhimova S.M., Vig A., Taussarova B.R., Kutzhanova A. Zh.* The use of nanosized metal oxides for antimicrobial finish of cotton fabric. Proceedings of higher education institutions. //Textile industry technology.- 2015.- № 3 (357).- P. 202-205.

10 *Burkitbay A. Taussarova B. R., Kutzhanova A. Z., Rakhimova S. M.* Development of a Polymeric Composition for Antimicrobial Finish of Cotton Fabrics. Fibers & Textiles in Eastern Europe.- 2014. - V. 22,- No. 2(104).- P. 96-101.

11 *Taussarova B. R. Shaikhova Zh. E.* Antibacterial Characteristics of Cellulose Materials Modified with Copper Nanoparticles.//FibrocHcmistry.-2017.-V 49,- №. 1. - P. 16-39.

12 *Таусарова Б.Р., Рахимова С.М.* Целлюлозные материалы с антибактериальными свойствами модифицированные наночастицами мели. / Химия растительного сырья. -2018.№1. - С.163-169.

13 *Hassabo A.G., Ki-Naggar M.E., Mohamed A.L., Ali A. Hebeish A.A.* Development of multifunctional modified cotton fabric with tri-component nanoparticles of silver, copper and zinc oxide. •Carbohydrate Polymers. -2019,- V.210.-P. 144-156.

14 *Sun C., Li Y., Li Z., Su Q., Wang Y., Liu X.* Durable and Washable Antibacterial Copper Nanoparticles Bridged by Surface Grafting Polymer Brushes on Cotton and Polymeric Materials Journal of Nanomaterials. 2018.

15 *Xu Q., Ke X., Ge N., Shen L., Zhang Y., Fu F., Liu X* Preparation of Copper Nanoparticles Coated Cotton Fabrics with Durable Antibacterial Properties // Fibers and Polymers - 2018 -V.19.- P.1004-1013.

16 *Shenoy U.S., Shetty A.N.* Simple glucose reduction route for one-step synthesis of copper nanofluids. //ApplNanosci. 2014. - V. 4 -P.47-54.

17 *Andal V. Buvancswari G.* Effect of reducing agents in the conversion of Cu<sup>2+</sup> nanocolloid to Cu nanocolloid. //Engineering Science and Technology, an International Journal. 2017.-V.20.-P.340-344

18 *Мурашева К.С., Кочмарев К.К., Воробьев С.А., Сайкова С.В.* Синтез и исследование концентрированных гидрозолей наночастиц меди, полученных с использованием слабых восстановителей// Журнал общей химии. 2015. -Т. 85. - С. 1233-1240.

**Таусарова Б.Р.**, доктор химических наук, профессор  
e-mail: birtausarova@mail.ru

**Сулейменова М.Ш.**, кандидат химических наук, доцент  
e-mail: s.mariyasb@nwil.ru

**Алипбаев А.Н.**, доктор PhD. e-mail: amanbol-87:Smal