

Б.Р. Таусарова¹, Ж.Е. Шаихова¹,
С.С. Егеубаева¹, Л.М. Калимолдина¹

¹Алматинский технологический университет, г. Алматы, Казахстан

РАЗРАБОТКА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ С АНТИМИКРОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ

Аннотация. Рассмотрены методы синтеза наночастиц меди путем восстановления сульфата меди в водной среде в присутствии сахарозы. Исследовано определение оптимальных условий синтеза, антибактериальные активности наночастиц меди установлено влияния различных факторов: концентраций используемых реагентов, pH среды, температуры на процесс восстановления ионов меди. Разработан способ антимикробной отделки целлюлозного текстильного материала на основе сахарозы в композиции с сульфатом меди для аппретирования хлопчатобумажной ткани с целью улучшения антимикробных свойств целлюлозного текстильного материала. Предлагается простой и экологически безопасный метод получения концентрированных (порядка 0,01 моль/л) гидрозолей, содержащих наночастицы меди размером 30-40 нм. Метод основан на восстановлении ионов Cu^{2+} в водных растворах натрия в присутствии сахарозы.

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

• • •

Түйіндеме. Мыс сульфатын сулы ортада сахароза болған кезде азайту арқылы мыс нанобелшектерін синтездеу әдістері қарастырылған. Оңтайлы синтез жағдайларын, мыс нанобелшектерінің бактерияға қарсы белсенділігін анықтау бойынша зерттеулер жүргізіліп, әр түрлі факторлардың әсері анықталды: қолданылатын реагенттердің концентрациясы, ортаның pH, мыс иондарын қалпына келтіру процесіндегі температура: нанодисперсті мыс белшектері бар микробқа қарсы қасиеттері бар целлюлозалық материалдарды химиялық тотықсыздандыру арқылы жасау. Целлюлозалық тоқыма материалының микробқа қарсы қасиеттерін жақсарту мақсатында мақта матасын әрлеуге арналған мыс сульфаты бар композициядағы сахароза негізінде целлюлозалық тоқыма материалын микробқа қарсы еңдеу әдісі жасалған. Құрамында мөлшері 30-40 нм болатын мыс нанобелшектері бар концентрацияланған (шамамен 0,01 моль/л) гидрозолдарды алудың қарапайым және экологиялық таза әдісі ұсынылған. Әдіс натрийдің сулы ерітінділеріндегі Cu^{2+} иондарының сахарозаның қатысуымен тотықсыздануына негізделген.

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

Abstract. Methods for the synthesis of copper nanoparticles by reducing copper sulfate in an aqueous medium in the presence of sucrose are considered. The determination of optimal synthesis conditions, the antibacterial activity of copper nanoparticles was studied, the influence of various factors was established: the concentrations of the reagents used, pH of the medium, temperature on the process of recovery of copper ions. A method has been developed for the antimicrobial finishing of sucrose-based cellulosic textile material in a composition with copper sulfate for sizing cotton to improve the antimicrobial properties of cellulosic textile material. A simple and environmentally friendly method is proposed for producing concentrated (about 0.01 mol/l) hydrosols containing copper nanoparticles of size 30-40 nm. The method is based on the reduction of Cu^{2+} ions in aqueous sodium solutions in the presence of sucrose.

Keywords: cellulose textile materials, modification, copper nanoparticles, antibacterial properties, sucrose.

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 меди так и модифицированных ими материалов. Идёт поиск агентов-компонентов, способных обеспечить антимикробное действие в различных средах, в том числе в питьевой воде, почве, средствах личной гигиены, пластмассовых и медицинских изделиях, хирургических инструментах, пластырях, повязках, хирургических масках, респираторах, одежде медицинского персонала. Поэтому выявление антимикробных агентов, безопасных для здоровья человека, является актуальным [1,2].

Изучение влияния pH среды показало, что количество образующихся НЧ растёт с увеличением pH до 9,1 что согласуется со снижением величины электродного потенциала сахарозы в щелочной среде. Однако, при дальнейшем увеличении щелочности среды происходит некоторое снижение степени восстановления меди, что может быть связано со снижением активности ионов меди (II) вследствие образования гидроксида. Количество образующихся НЧ закономерно растёт с увеличением концентрации стабилизатора до 10 г/л, а затем выходит «на плато» [3]. Исследование окислительной и седиментационной устойчивости дисперсий НЧ показало снижение интенсивности максимума ППР, что связано с уменьшением количества НЧ вследствие растворения более мелких при их окислении. То есть, сахароза не может полностью предотвратить процесс окисления НЧ.

Рентгенофазовый анализ осадка, полученного путем центрифугирования исходного золя, показал, что он представляет собой металлическую медь с размерами кристаллитов около 30 нм. Растворы НЧ меди окрашены в оранжево-красный цвет благодаря поверхностному плазмонному резонансу. Электронно-микроскопические исследования наряду с наличием ППР подтверждают металлическую природу образующихся наночастиц. Изучение УФ-спектров раствора во время синтеза НЧ меди выявило зависимость интенсивности и положения полосы ППР от времени. Появление красно-оранжевой окраски раствора сопровождается возникновением полосы при 580 нм. С увеличением продолжительности стадии нагревания происходит повышение интенсивности поглощения раствора и смещение полосы в коротковолновую область спектра [4-5].

Цель работы - получение устойчивых гидрозолей НЧ меди и определение оптимальных условий протекания данного процесса. Было установлено, что на синтез НЧ оказывают влияние такие факторы, как природа стабилизатора, его концентрация, pH среды, концентрации восстановителя и исходной соли меди.

Объект исследования. Чисто хлопчатобумажная ткань бязевой группы арт. 94-533, выпускаемая предприятием AlmatyCottonPlant. Синтез наночастиц меди проводился путём восстановления водного раствора сульфата меди. В качестве восстановителя использовалась сахароза. Строение и размер продукта в большой степени зависит от условий реакции концентрация сульфата меди. Наночастицы меди с различными размерами могут быть получены в результате увеличения времени проведения реакции [6]. Синтез НЧ проводили по следующей методике: к 50 мл водного раствора сульфата меди (II) ($C=0,001-0,0001$ моль/л), добавляли равный объем сахарозы ($0,001-0,0001$ моль/л) полученный раствор добавили 10% натрия гидроксида до определенного значения pH (7-10). Процесс восстановления проводили на EnvironmentalShaker- IncubatorEs – 20/60 при температуре 40°C и перемешивали. При нагревании раствор в течение 30 мин приобретал голубой оттенок, что свидетельствовало об образовании НЧ меди. Полученные гидрозолы изучали спектрофотометрически в области длины волн от 400 до 800 нм («JANWAY») непосредственно после синтеза и по истечении 7 дн., для установления устойчивости полученных золь во времени. Присутствие наночастиц меди может быть установлено по наличию на оптических спектрах так называемого максимума поверхностного плазмонного резонанса (ППР) при длине

волны 600-630 нм в зависимости от свойств системы [7]. На основании анализа полученных спектров, а именно формы, интенсивности и положения максимума ППР подбирали условия синтеза.

Методы исследования. Бицидные свойства хлопчатобумажной ткани проверялись с применением метода Коха, который позволяет определить микробиологическую обсемененность образцов аппретированных тканей. *Спектрофотометрическое исследование:* Изучение взаимодействия композиции с макромолекулой целлюлозы проводилось с использованием спектрофотометр JANWAY. Микроскопическое исследование проводилось при помощи электронной сканирующей микроскопии JSM-6510LA.

Результаты исследования. В работе приведены исследования по применению композиции с сульфатом меди, сахарозой для обработки хлопчатобумажной ткани с целью придания хлопчатобумажным текстильным материалам антибактериальных свойств. Синтез композитов с наночастицами меди проводили, восстанавливая медь в водном растворе в присутствии сахарозы. Для определения оптимальных концентраций исходных компонентов была проведена серия опытов в несколько этапов (таблица 1)

Таблица 1 - Концентрации исходных компонентов

Номер образца	Концентрация, моль/л		
	CuSO ₄	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	H ₂ O
1	0,0001	0,0001	100
2	0,0005	0,0005	100
3	0,001	0,001	100
4	0,005	0,005	100

Использование сахарозы при восстановлении позволяет в большинстве случаев получить наночастицы меди с узким распределением по размерам. Строение и размер продукта в большой степени зависит от условий реакции и концентрации сульфата меди. Наночастицы меди с различными размерами могут быть получены в результате увеличения времени проведения реакции. Во всех случаях реакция протекает с образованием голубой золей, из которых выделяли порошкообразные нанокомпозиты темно-голубого цвета. Содержание наночастиц меди, их размеры и характер распределения в полимерной матрице зависят от природы восстанавливающего агента [8].

Обсуждение результатов. В результате проведенных экспериментов были получены седиментационно устойчивые золи с концентра-

цией НЧ меди порядка 0,005 моль/л. Установлены оптимальные условия синтеза НЧ: pH 9-10, исходная концентрация ионов меди (II) - 0,005 М, сахарозы - 0,001. При изучении устойчивости полученных коллоидных растворов установили, что интенсивность максимума ППР за $C = 0,002-0,005$ моль/л снижается примерно в 2 раза, причем золи сохраняют седиментационную устойчивость. Вероятно, происходит частичное растворение НЧ под действием кислорода воздуха, не исключено также образование поверхностной пленки оксида меди (I), что приводит к такому же изменению в спектрах. Оптические спектры гидрозолей, содержащих металлические наночастицы, характеризуются, наличием так называемых, максимумов поверхностного плазмонного резонанса (ППР), появляющихся при совпадении частоты падающей электромагнитной волны и собственных колебаний электронов в наночастице. Вид, интенсивность и положение ППР определяются размером, формой и степенью окисленности НЧ. Для сферических НЧ меди (размером 2-10 нм) положение ППР соответствует 600-630 нм. При увеличении толщины оксидной плёнки на поверхности НЧ меди происходит относительный рост поглощения в области длина волны 660-680 нм. Разность значений интенсивности максимума ППР ($I_{\text{ППР}}$) и оптического поглощения в «красной» области спектра при 670 нм (I_{670}) $b = I_{\text{ППР}} - I_{670}$ будет характеризовать выход НЧ, и степень их окисленности. Этот параметр выбран для оптимизации процесса получения НЧ меди в данной работе (рисунок 1).

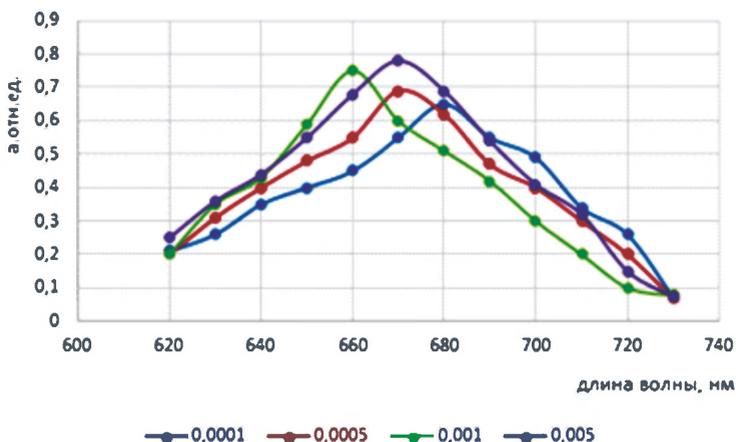


Рисунок 1 - Влияние концентрации сульфата меди на оптические спектры поглощения образующихся золей меди: 1 – 0,0001 моль/л; 2 – 0,0005 моль/л; 3 – $C(\text{CuSO}_4) = 0,001$ моль/л; 4 – $C(\text{CuSO}_4) = 0,005$ моль/л

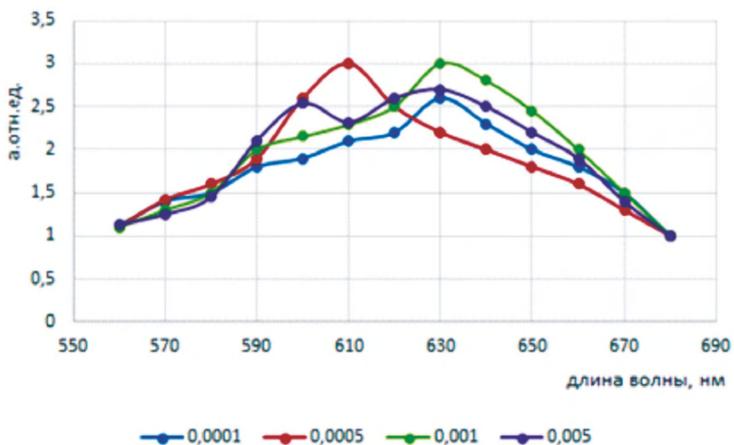


Рисунок 2 - Влияние концентрации сахарозы на оптические спектры поглощения образующихся зольей меди: 1 – 0,0001 моль/л; 2 – 0,0005 моль/л; 3 – 0,001 моль/л; 4 – 0,005 моль/л

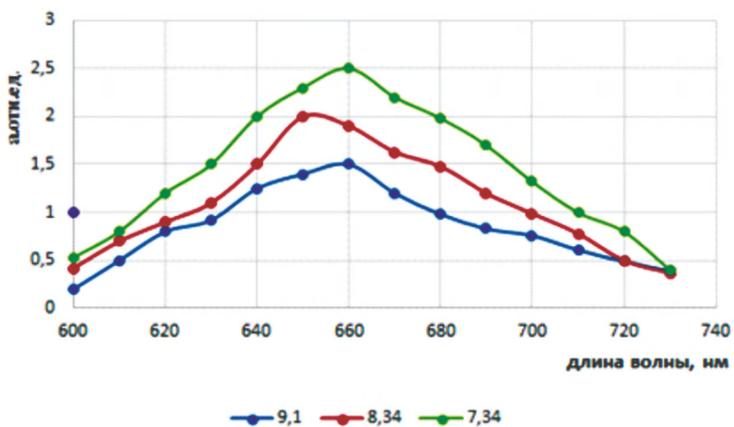


Рисунок 3 - Влияние pH на оптические спектры поглощения образующихся зольей меди и сахарозы: 1 – 9,1; 2 – 8,34; 3 – 7,34. $C(\text{CuSO}_4) = 0,0001 \text{ M}$; $C(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 0,001 \text{ M}$

Как видно из рисунке 2 максимум поглощения находится в области 610-630 нм в зависимости от содержания сахарозы. При концентрации сахарозы 0,001-0,002 М значение полуширины практически не изменяется, однако при повышении содержания сахарозы

до 0,005 М значение полуширины резко возрастает. Это говорит об увеличении распределения по размерам частиц меди с увеличением концентрации стабилизатора, это может быть связано с тем, что сахароза незначительно также вызывает восстановление ионов меди до металла (рисунок 3).

Таким образом, синтезированы устойчивые наночастицы меди путем восстановления сульфатом меди, присутствием сахарозы, установлены оптимальные условия синтеза НЧ. Использование сахарозы при восстановлении позволяет в большинстве случаев получить наночастицы меди с узким распределением по размерам. Строение и размер продукта в большой степени зависит от условий реакции и концентрации сульфата меди. Наночастицы меди с различными размерами могут быть получены в результате увеличения времени проведения реакции. Наночастицы меди получены восстановлением сахарозой. Обработанные ткани обладают выраженными бактерицидными свойствами. Определены оптимальные условия образования наночастиц меди и нанесения их на ткани. Установлено, что аппретирование подобранным составом придает antimicrobial свойства обработанной ткани, улучшает прочностные характеристики.

Выводы. Разработаны оптимальные условия синтеза наночастиц меди и обработки целлюлозных материалов. Применённый химический метод восстановления сульфата меди на основе сахарозы, наночастиц меди в качестве антибактериальных агентов, позволяет получать целлюлозные материалы с высокими бактерицидными свойствами. Установлено, что модификация целлюлозных материалов подобранным составом придает antimicrobial свойства обработанной ткани.

Список литературы

- 1 *Бабушкина И.В., Бородулин В.Б., Коршунов Г.В., Пучиньян Д.М.* Изучение антибактериального действия наночастиц меди и железа на клинические штаммы *Staphylococcus aureus* // Саратовский научно-медицинский журнал. -2010.- 6. №1. С.11-14.
- 2 *Кричевский Г.Е.* Нано-, био-, химические технологии в производстве нового поколения волокон, текстиля и одежды. Издание первое. — М.: 2011. — 528 с.
- 3 *Rakhimova S.M., Vig A. e.a.* // Text. Ind. technol. 2015. № 3 (357). — P.202-205.

4 *Teli MD, Sheikh J.* Modified bamboo rayon-copper nanoparticle composites as antibacterial textiles // International Journal biological macromolecules. 2013. Oct. V. 61. P. 302-307.

5 *Буркитбай А., Таусарова Б.Р. и др.* // Изв. вузов. Технол. текст. пром-сти. 2015. - № 3 (357). - С.67-70.

6 *Таусарова Б.Р., Кутжанова А.Ж. и др.* // Вестник Алматинского технологич. ун-та. 2014. - № 1 (102). - С.76-83.

7 Синтез высококонцентрированных гидрозолей наночастиц меди восстановлением аскорбиновой кислотой в присутствии желатозы / С. В. Сайкова. Актуальные проблемы авиации и космонавтики. Технические науки К. С. Мурашева, С. А. Воробьев и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. - 21. - С. 425-931.

8 *Шаихова Ж.Е., Таусарова Б.Р., Козыбаев А.К.* //Хим. журн. Казахстана, Алматы. 2015. - № 2 (50). - С.175-179.

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

Шаихова Ж.Е. - e-mail: zh.shaikhova@mail.ru

Егеубаева С.С. - доктор PhD, e-mail: salamat@mail.ru

Калимолдина Л.М. - кандидат технических наук,
e-mail: kalimoldina.laila@mail.ru