

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» на кафедре химических технологий им. проф. А. А. Хархарова

Научный руководитель: **Буринская Алла Александровна**
кандидат технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», профессор кафедры химических технологий им. проф. А. А. Хархарова

Официальные оппоненты: **Хабаров Юрий Германович**
доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова», профессор кафедры целлюлозно-бумажных и лесохимических производств высшей школы естественных наук и технологий

Хижняк Светлана Дмитриевна
кандидат химических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет», доцент кафедры физической химии

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Защита диссертации состоится 19 ноября 2024 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.385.01 на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18, 437 аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» и в библиотеке по адресу: 190068, Санкт-Петербург, Вознесенский пр., д. 46, <https://sutd.ru/nauka/dissertacii/>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2024 г.

Учёный секретарь диссертационного совета 24.2.385.01

доктор технических наук, профессор _____ Цобкалло Екатерина Сергеевна

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 решались 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 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 Cu^{2+}/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 Cu^{2+}/Cu^0 (+0,3450 В), Ag^+/Ag^0 (+0,7994 В) и Fe^{2+}/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 и 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 крашения, 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:

- способ получения стабильных коллоидных растворов, содержащих бикомпонентные наночастицы медь-серебро, за счет восстановления ионов металлов электронодонорными группами полимерных стабилизаторов и разницы окислительных потенциалов пар ионов;
- способ модификации полимерных материалов путем синтеза бикомпонентных 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 закрепления биметаллических наночастиц в структуре и на поверхности полимерного материала.

Личный вклад автора 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» (Санкт-Петербург, 2022 г.), «Отечественный и зарубежный опыт подготовки высококвалифицированных кадров для предприятий промышленности» (Ташкент, 2022 г.), «Физика, химия и новые технологии» XXIX и XXX Каргинские чтения (Тверь, 2023, 2024 гг.), «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (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 рисунков, 4 приложения.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражена актуальность работы, сформулированы цель и задачи, основные положения научной новизны, теоретическая и практическая значимость.

В первой главе приведен обзор антибактериальных, противогрибковых и противовирусных свойств моно- и бикомпонентных наночастиц меди, серебра и железа, их применения в различных областях, способов их получения, физико-химических механизмов формирования и роста наночастиц, а также способов получения полимерных материалов, модифицированных наночастицами. Анализ научной литературы, проведенный в первой главе диссертационной работы, позволил сформулировать задачи и определить актуальные направления в выполнении экспериментальной части исследования.

Во второй главе представлена характеристика объектов и методов диссертационного исследования. При выполнении экспериментов использовали следующие полимерные материалы: хлопчатобумажные, льняные, конопляные, гидратцеллюлозные вязкозные, шерстяные, шелковые, полиамидные, полиэфирные волокнистые материалы, полиамидную и целлофановую пленки, поливиниловый спирт (ПВС), альгинат натрия (манутекс RS), желатин; химические реактивы: нитрат серебра, медь (II) сернокислую пентагидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, железо (II) сернокислое гептагидрат $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, цитрат натрия, L-аскорбиновую кислоту, глюкозу, щелочные агенты.

Электронные спектры поглощения коллоидных растворов измеряли с использованием фотометра КФК-3 ЗОМЗ и спектрофотометра УФ-6700, соответственно. Определение спектральных и колористических характеристик модифицированных полимерных материалов проводилось на спектрофотометрах *Shimadzu UV-2401PC* и *Gretag Macbeth*. Качественный анализ выполняли на инфракрасном Фурье спектрометре *Shimadzu FTIR-8400S*, спектрометре *DXR Raman Microscope Thermo Fisher Scientific*, рентгеновском дифрактометре *PANalitical X'Pert PRO Extended*. Размер синтезированных наночастиц определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа *JEOL JSM-6390 LA*, *Tescan MIRA-3* и просвечивающего электронного

микроскопа *JEOL 2000*. Энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию и рентгеновское картирование состава модифицированных субстратов проводили с помощью полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа *Hitachi S-4700* и рентгенофлуоресцентного спектрометра *EDAX Orbis Micro-XRF*.

Модифицированные образцы были исследованы на устойчивость модификации к стиркам в соответствии с ГОСТ Р ИСО 105-C06-2011 и ГОСТ Р ИСО 6330-99, устойчивость к микробиологическому разрушению согласно ГОСТ 9.060-75, на токсичность по угнетению роста дрожжей *Saccharomyces cerevisia*, на стойкость к воздействию плесневых грибов *Penicillium chrysogenum* в соответствии с ГОСТ 9.048-89, а также на бактерицидное действие в отношении штаммов бактерий, вызывающих внутрибольничные инфекции, а именно: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *Enterococcus faecalis*, *Enterobacter aerogenes*, противовирусное действие в отношении вируса гриппа *A/Puerto Rico/8/34 (H1N1)* и вируса Коксаки *B3* в лаборатории СПб НИИ Эпидемиологии и микробиологии им. Пастера. Оценка цитотоксических свойств модифицированных полимерных материалов проводилась в соответствии с ГОСТ ISO 10993-5-2011 на культуре клеток фибробластов мыши и человека.

В третьей главе (экспериментальной части диссертации) приведены результаты исследований. Раздел 3.1 посвящен получению коллоидных растворов моно- и бикомпонентных наночастиц меди и серебра с использованием полимерных стабилизаторов. Наночастицы синтезировали химическим методом путем восстановления ионов металлов из растворов соответствующих солей. Исследована возможность получения биметаллических наночастиц в растворе за счет разности окислительных потенциалов (E_0) пар Ag^+/Ag^0 (+0,7994 В) и Cu^{2+}/Cu^0 (+0,3450 В) и взаимодействия с функциональными группами полимерного стабилизатора, которые носят восстановительный характер. На рис. 1 приведены электронные спектры полученных коллоидных растворов, стабилизатор – ПВС.

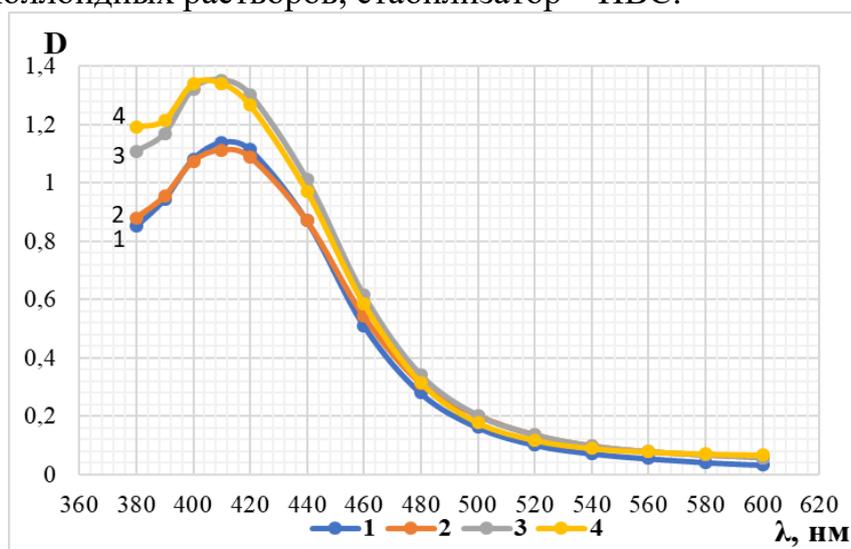


Рисунок 1 – Электронные спектры коллоидных растворов медь-серебро при различных концентрациях $CuSO_4 \cdot 5H_2O$: 1) 0,05 мМ; 2) 0,2 мМ; 3) 0,3 мМ; 4) 0,5 мМ. Концентрация $AgNO_3$ 0,1 мМ

Максимум поглощения зафиксирован при длине волны 410 нм, характерной для поверхностного плазмонного резонанса нульвалентного серебра, что свидетельствует об образовании наночастиц с оболочкой из серебра.

Раздел 3.2 посвящен получению бикомпонентных наночастиц металлов на полимерных материалах, исследованию их физико-механических и химических свойств, а также антимикробного действия. Для модификации полимерных материалов на основе целлюлозы, полипептидов, полиамидов, полиэфиров был использован метод восстановления катионов металлов из растворов их солей до нульвалентной формы за счет разности окислительных потенциалов (E_0) пар Ag^+/Ag^0 и Cu^{2+}/Cu^0 , Ag^+/Ag^0 и Fe^{2+}/Fe^0 и функциональными группами материала, которые имеют восстановительный характер. Таким образом, происходит образование прочных химических связей в дополнение к физическим.

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.%). На рис. 2, 3 представлены микрофотографии полимерных материалов, модифицированных биметаллическими наночастицами медь-серебро.

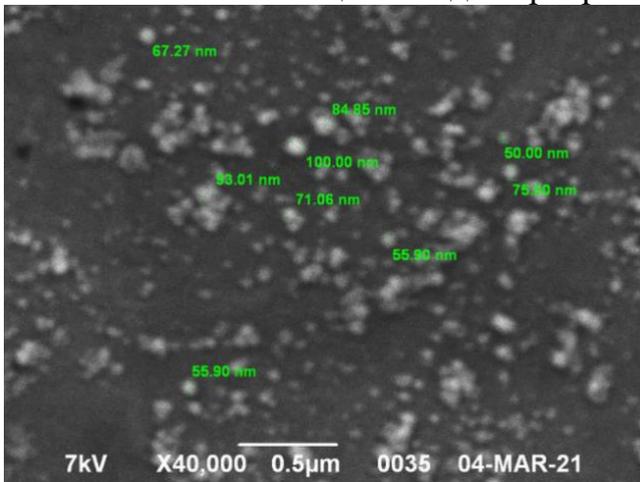


Рисунок 2 – Микрофотография образца полиамидной пленки с НЧ Cu-Ag

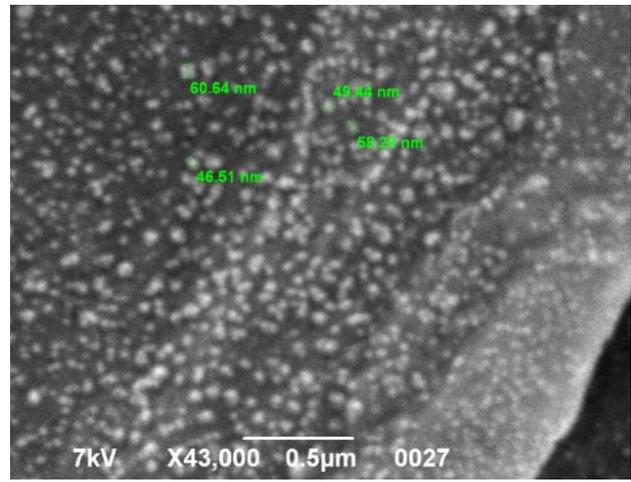


Рисунок 3 – Микрофотография конопляного волокна с НЧ Cu-Ag

Размеры образовавшихся наночастиц варьируются в диапазоне от 40 до 100 нм, а также наблюдаются более мелкие частицы.

Спектры отражения модифицированных полимерных материалов (рис. 4) показали минимум при длине волны 410–430 нм, что может свидетельствовать об образовании наночастиц с оболочкой из серебра. Установлено, что введение гидрата аммиака способствует более интенсивному образованию наночастиц (кривая 3). На рис. 5 представлены результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии модифицированной хлопчатобумажной ткани. Представленные данные подтверждают наличие на поверхности хлопчатобумажной ткани биметаллических наночастиц медь-серебро. Аналогичные исследования получены на всех исследуемых полимерных материалах.

В табл. 1 представлены коэффициенты отражения образцов гидратцеллюлозных вязкозных волокон, зафиксированные с помощью спектрофотометра *Gretag Macbeth*, и 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.

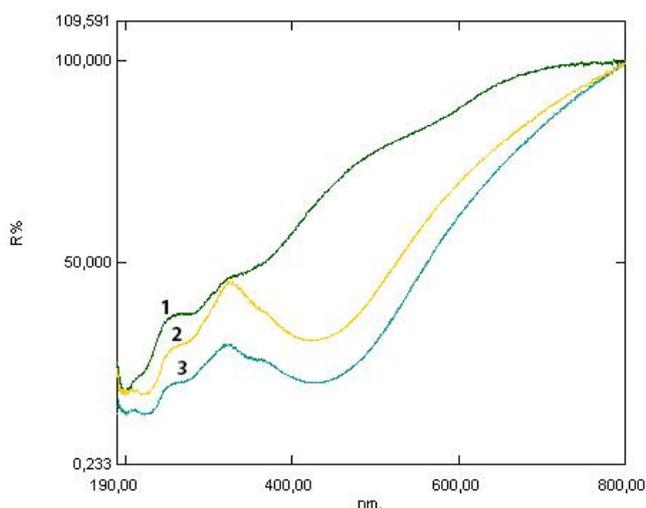


Рисунок 4 – Спектры отражения хлопчатобумажной ткани:

- 1 – необработанный образец;
- 2 – модифицированный;
- 3 – с введением гидрата аммиака

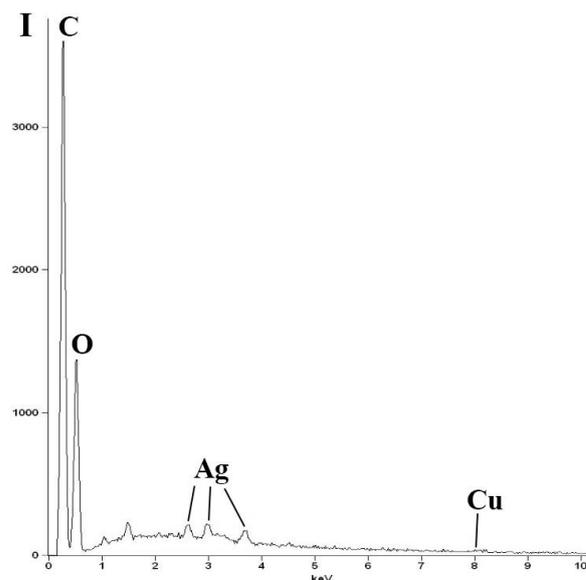


Рисунок 5 – Спектр рентгеновского излучения модифицированной хлопчатобумажной ткани

Таблица 1 – Коэффициент отражения и значения функции Гуревича-Кубелки-Мунка для тканей из гидратцеллюлозных вискозных волокон

λ , нм	исходный образец		образец с НЧ Cu-Ag	
	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

Данные, представленные в табл. 1, свидетельствуют об образовании наночастиц с серебряной оболочкой, т.к. минимум зафиксирован при длине волны 410 нм.

На рис. 6 представлены спектры комбинационного рассеяния образцов полиамидной ткани: 1 – без обработки; 2 – модифицированной биметаллическими наночастицами медь-серебро.

Интенсивность КР зависит от концентрации вещества, внутримолекулярных связей и внешнего окружения молекулы. Наблюдается увеличение интенсивности КР в диапазоне частот от 930 до 3400 см^{-1} у образца, модифицированного НЧ Cu-Ag, в 2–3 раза по сравнению с необработанным образцом, что может свидетельствовать об изменении химической структуры полиамидного субстрата и участии его функциональных групп в образовании наночастиц. В диссертационной работе это предположение также подтверждено ИК-Фурье спектроскопией.

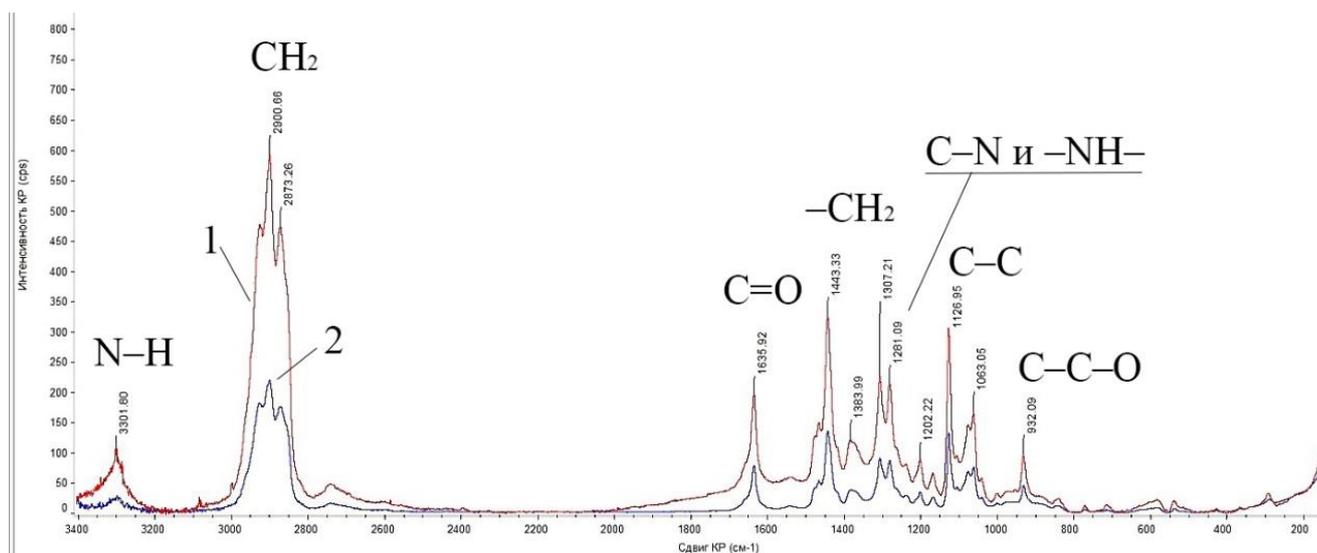


Рисунок 6 – КР-спектры полиамидной ткани: 1 – без обработки; 2 – модифицированной НЧ Cu-Ag

Энергодисперсионная спектроскопия ткани из гидратцеллюлозных вискозных волокон, модифицированной бикомпонентными наночастицами Cu-Ag, выполненная с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра *EDAX Orbis Micro-XRF*, показала наличие элементов серебра и меди (рис. 7).

Так как минимум спектра отражения зафиксирован при $\lambda = 420$ нм (рис. 4), предполагается, что серебро составляет оболочку наночастиц, а медь – ядро.

На основании проведенных исследований можно предложить следующий механизм образования и закрепления наночастиц Cu-Ag в субстрате (рис. 8).

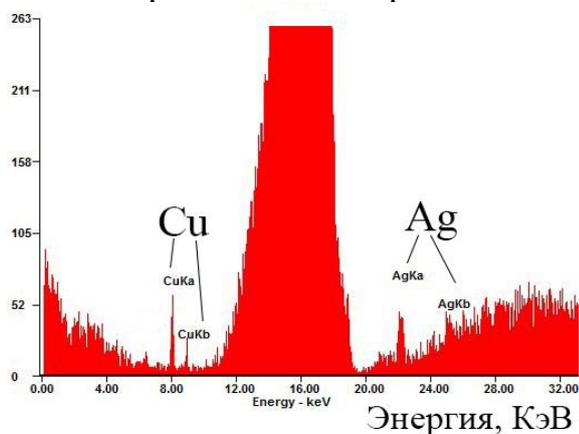


Рисунок 7 – Спектр рентгеновского излучения ткани из гидратцеллюлозных вискозных волокон, модифицированной наночастицами Cu-Ag

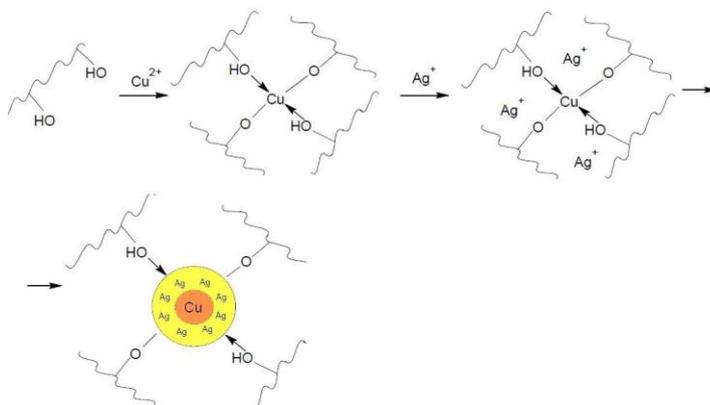


Рисунок 8 – Предполагаемый механизм образования и закрепления наночастиц Cu-Ag в целлюлозном субстрате

Исследования бактерицидных свойств образцов полимерных материалов, модифицированных биметаллическими наночастицами Cu-Ag, против грамположительных *S. aureus* и грамотрицательных штаммов микроорганизмов *E. coli* в разведении $1 \cdot 10^8$ КОЕ/мл (КОЕ – колониеобразующие единицы) представлены в табл. 2. Исследуемые образцы показали высокий бактерицидный эффект, наблюдалось снижение количества микроорганизмов на 4–8 порядков за 24 ч.

Таблица 2 – Бактерицидная активность полимерных материалов в отношении референтных штаммов (в разведении $1 \cdot 10^8$ КОЕ/мл)

№	Вид материала	Суммарная концентрация прекурсоров при модификации, ммоль/л	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	Полиамидная ткань «Иртыш» арт. 22.000333 с НЧ Cu-Ag	2	$1 \cdot 10^1$	0
7	Трикотажное полотно из полиэфирных волокон «Нева» арт. 27.000045 с НЧ Cu-Ag	2	$5 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^2$
8	Целлофановая пленка с НЧ Cu-Ag	3	$1 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^4$

В настоящее время большую опасность представляют нозокомиальные инфекции. В связи с этим, проводилось исследование бактерицидного действия модифицированных полимерных материалов в отношении самых актуальных видов бактерий с точки зрения их антибиотикорезистентности, вызывающих нозокомиальные инфекции: *E. coli*, *S. aureus*, *A. baumannii*, *P. aeruginosa*, *K. pneumoniae*, *E. faecalis*, *E. aerogenes* в разведении $1 \cdot 10^2$ КОЕ/мл. В табл. 3 представлены результаты исследований модифицированных образцов хлопчатобумажной ткани. Для сравнения представлены образцы, обработанные препаратом *Sanitized T 27-32 Silver* (Швейцария).

Таблица 3 – Бактерицидная активность хлопчатобумажных тканей в отношении 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>	480	0	0	0	12	85
2	<i>Staphylococcus aureus</i>	460	0	0	0	24	75
3	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	430	0	0	0	15	60
4	<i>Acinetobacter baumannii</i>	510	0	0	0	25	55
5	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	580	0	0	0	8	45
6	<i>Enterobacter aerogenes</i>	490	0	0	0	11	33

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

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

Проводилось изучение противовирусных свойств образцов полимерных материалов, модифицированных наночастицами Cu-Ag, в отношении вируса гриппа А и вируса Коксаки В3. В табл. 4 показана вирулицидная активность модифицированных образцов хлопчатобумажной ткани.

Таблица 4 – Вирулицидная активность модифицированной хлопчатобумажной ткани в отношении вируса гриппа А и вируса Коксаки В3

Образец	Инфекционный титр вируса (lg TCID ₅₀ /0.2 мл) после инкубации с образцами хлопчатобумажной ткани		
	Контроль вируса	12 ч	24 ч
Вирус гриппа А/Puerto Rico/8/34 (H1N1)			
Без модификации	3,7±0,6	2,3±0,6 (p = 0.0474)	2,3±0,6 (p=0.1835)
Модификация НЧ Cu-Ag 3 мМ		1,7±0,6 (p=0.0132)	1,0±0,0 (p<0.0001)
Модификация НЧ Cu-Ag 0,9 мМ		2,0±0,0 (p=0.0377)	1,3±0,6 (p=0.0377)
Модификация НЧ Ag 2 мМ		2,3±0,6 (p=0.0474)	1,0±0,0 (p<0.0001)
Вирус Коксаки Coxsackievirus В3			
Без модификации	3,7±0,6	4,0±0,0 (p=0.4226)	3,0±0.0 (p=0.4226)
Модификация НЧ Cu-Ag 3 мМ		0,3±0,6 (p=0.0021)	0,0±0.0 (p=0.0099)
Модификация НЧ Cu-Ag 0,9 мМ		0,0±0,0 (p=0.0082)	0,0±0.0 (p=0.0099)
Модификация 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.

В четвертой главе предложено оборудование для модификации полимерных материалов биметаллическими наночастицами медь-серебро, а также способ регенерации рабочих растворов. Например, для волокон в массе (пеньковые, льняные, шерстяные) – аппараты типа АКД (для крашения); для пряжи – вертикальный аппарат *RBNV* (Италия, «*Loris Bellini & C.*»); для тканей и трикотажных полотен – эжекторные машины котлового типа и красильно-роликовые машины (джиггеры).

При модификации полимерных материалов бикомпонентными наночастицами металлов по представленному в работе способу происходит практически полная конверсия ионов металлов в нульвалентную форму (96–99 %) 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»). Для более полной очистки сточных вод предлагается использование ионно-обменных фильтров.

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 волокно- 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 медь-серебро 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, –NH₂, –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 к микробиологическому разрушению и воздействию плесневых грибов *P. Chrysogenum*. Показано, что модифицированные материалы 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в зарубежных изданиях, входящих в базы данных Scopus и Web of Science

1. Kudriavtseva, E.V. Synthesis of Bimetallic Copper–Silver Nanoparticles in Solutions and on Polymeric Materials / E.V. Kudriavtseva, A.A. Burinskaya, P. Malinowski // *Fibre Chemistry*. – 2022. – Vol. 54. – №. 3. – P. 160–165.
2. Kudriavtseva, E.V. Qualitative assessment of cotton textile materials modified with bicomponent metallic nanoparticles / E.V. Kudriavtseva, A.A. Burinskaya // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti*. – 2022. – № 6 – P. 106–116.
3. Kudriavtseva, E.V. Investigation of the bactericidal properties of textile materials modified with bimetallic nanoparticles / E.V. Kudriavtseva, A.A. Burinskaya, L.A. Kraeva, I.V. Baranov // *Fibre Chemistry*. – 2023. – Vol. 55. – № 2. – P. 62–66.
4. Kudriavtseva, E.V. Modification of nature textile materials with bimetallic nanoparticles and their practical application / E.V. Kudriavtseva, A.A. Burinskaya, P.A. Ilyina, E.L. Akim, A.A. Tarazanov // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti*. – 2023. – № 5. – P. 132–137.

Публикации в научных журналах, входящих в перечень ВАК

5. Буринская, А.А. Получение наночастиц серебра на полимерных материалах без использования восстановителей / А.А. Буринская, А.Р. Газизулина, Е.В. Кудрявцева // *Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности*. – 2020. – № 1 (47). – С. 83–87.
6. Кудрявцева, Е.В. Модификация волокнистых материалов биметаллическими наночастицами железо-серебро / Е.В. Кудрявцева, А.А. Буринская // *Дизайн. Материалы. Технология*. – 2022. – № 2 (66). – С. 64–68.
7. Кудрявцева, Е.В. Синтез биметаллических наночастиц медь–серебро в растворах и на полимерных материалах / Е.В. Кудрявцева, А.А. Буринская, P. Malinowski // *Химические волокна*. – 2022. – № 3. – С. 17–23.
8. Кудрявцева, Е.В. Качественная оценка хлопчатобумажных текстильных материалов, модифицированных бикомпонентными наночастицами металлов / Е.В. Кудрявцева, А.А. Буринская // *Известия вузов. Технология текстильной промышленности*. – 2022. – № 6 (402). – С. 106–116.
9. Кудрявцева, Е.В. Исследование бактерицидных свойств текстильных материалов, модифицированных биметаллическими наночастицами / Е.В. Кудрявцева, А.А. Буринская, Л.А. Краева, И.В. Баранов // *Химические волокна*. – 2023. – № 2. – С. 6–10.
10. Кудрявцева, Е.В. Получение антимикробных пленочных материалов путем синтеза биметаллических наночастиц медь-серебро / Е.В. Кудрявцева // *Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности*. – 2023. – № 3 (61). – С. 67–70.
11. Кудрявцева, Е.В. Придание антимикробных свойств текстильным материалам / Е.В. Кудрявцева // *Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности*. – 2023. – № 3 (61). – С. 85–91.
12. Кудрявцева, Е.В. Модификация натуральных текстильных материалов биметаллическими наночастицами и их практическое применение / Е.В. Кудрявцева,

А.А. Буринская, П.А. Ильина, Э.Л. Аким, А.А. Таразанов // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2023. – № 5 (407). – С. 132–137.

13. Кудрявцева, Е.В. Модификация полимерных материалов биметаллическими наночастицами / Е.В. Кудрявцева, А.А. Буринская, А.Н. Аитова // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2022. – Том XII. – № 3. – С. 79–83.

Прочие публикации

14. Кудрявцева, Е.В. Исследование влияния стабилизаторов на устойчивость коллоидных растворов биметаллических наночастиц медь-серебро / Е.В. Кудрявцева, А.А. Буринская // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. – 2021. – № 2. – С. 101–106.

15. Кудрявцева, Е.В. Получение коллоидных растворов металлических наночастиц железа и железо-серебро / Е.В. Кудрявцева, А.А. Буринская, Ю.А. Сергутина // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. – 2022. – № 1. – С. 92–96.

16. Кудрявцева, Е.В. Антибактериальные текстильные материалы, модифицированные бикомпонентными наночастицами металлов / Е.В. Кудрявцева, А.А. Буринская // Сб. материалов XXV Междунар. науч.-практ. форума «SMARTEX-2022» «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы». – 2022. – С. 215–220.

17. Kudriavtseva, E.V. Environmentally Friendly Approach to Bimetallic Copper and Silver Cu_{core}-Ag_{shell} Nanoparticles Synthesis on Fibrous Materials / E.V. Kudriavtseva, A.A. Burinskaya // Industrial Chemistry. – 2022. – Vol. 8(3), № 1000190. – P. 1–5.

18. Кудрявцева, Е.В. Экологичные способы получения биметаллических наночастиц медь-серебро в растворах / Е.В. Кудрявцева, А.А. Буринская // The scientific heritage. – 2021. – Vol. 1. – № 58. – С. 39–45.

19. Носовская, Е.А. Экологичные способы получения наночастиц меди в растворах / Е.А. Носовская, Е.В. Кудрявцева, А.А. Буринская // German International Journal of Modern Science. – 2021. – Vol. 1. – № 10. – С. 47–51.

Патент РФ

20. Патент № 2776057 Российская Федерация, МПК D06M 11/56, D06M 11/65, B82B 3/00, D06M 101/02, D06M 101/16, D06M 23/14, D06B 1/00. Способ получения антимикробного серебросодержащего материала / Е.В. Кудрявцева, А.А. Буринская; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО СПбГУПТД. – № 2021114834 заявл. 24.05.2021, опубл. 13.07.2022, Бюл. № 20.

Материалы конференций

21. Кудрявцева, Е.В. Получение стабильных наночастиц меди с применением нетоксичных восстановителей / Е.В. Кудрявцева, А.А. Буринская // Тезисы докладов междунаро. научн. конф. «Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах». СПб, 2020. – С. 49.

22. Кудрявцева, Е.В. Получение стабильных наночастиц серебра методом Туркевича / Е.В. Кудрявцева, К.С. Васько // Тезисы докладов всеросс. научной конф. молодых ученых с междунаро. уч-ем «Инновации молодежной науки». СПб, 2020. – С. 70–71.

23. Кудрявцева, Е.В. Получение наночастиц серебра на полимерных материалах без использования специфических восстановителей / Е.В. Кудрявцева // Тезисы докладов всеросс. научной конф. молодых ученых с международ. уч-ем «Инновации молодежной науки». СПб, 2020. – С. 72–73.
24. Кудрявцева, Е.В. Получение биметаллических наночастиц на полимерных материалах / Е.В. Кудрявцева, А.А. Буринская // Тезисы докладов международ. научн. конф. «Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах». СПб, 2021. – С. 97.
25. Сергутина, Ю.А. Исследование влияния природы стабилизатора на устойчивость коллоидных растворов биметаллических наночастиц медь-серебро / Ю.А. Сергутина, Е.В. Кудрявцева, А.А. Буринская // Тезисы доклада «X Межвузовской конференции-конкурса (с международ. уч-ем) научных работ студентов имени чл-корр. АН СССР А. А. Яковкина». СПб, 2021. – С. 70–73.
26. Сергутина, Ю.А. Получение стабильных коллоидных растворов с железосодержащими наночастицами / Ю.А. Сергутина, Е.В. Кудрявцева // Тезисы докладов всеросс. научной конф. молодых ученых с международ. уч-ем «Инновации молодежной науки». СПб, 2022. – Ч. 1. – С. 96–97.
27. Кудрявцева, Е.В. Модификация волокнистых материалов биметаллическими наночастицами медь-серебро / Е.В. Кудрявцева, А.А. Буринская // Тезисы докладов всерос. науч. конф. с уч-ем молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности». СПб, 2022. – С.189–191.
28. Кудрявцева, Е.В. Модификация хлопчатобумажной ткани наночастицами металлов / Е.В. Кудрявцева, А.А. Буринская // Тезисы доклада научно-практической конф. «Отечественный и зарубежный опыт подготовки высококвалифицированных кадров для предприятий промышленности». Ташкент, 2022. – С. 151–153.
29. Кудрявцева, Е.В. Модификация полимерных материалов бикомпонентными наночастицами металлов / Е.В. Кудрявцева // Тезисы докладов «XXV Санкт-Петербургской Ассамблеи молодых ученых и специалистов». СПб, 2022. – С. 196–197.
30. Степанов, М.Г. Синтез наночастиц металлов биохимическими методами / М.Г. Степанов, Е.В. Кудрявцева // Тезисы докладов всеросс. научной конф. молодых ученых с международ. уч-ем «Инновации молодежной науки». СПб, 2023. – Ч. 1. – С. 79–80.
31. Кудрявцева, Е.В. Модификация полимерных материалов биметаллическими наночастицами медь-серебро для придания антимикробных свойств / Е.В. Кудрявцева, А.А. Буринская // Материалы XIX международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». Нальчик, 2023. – С. 223.
32. Кудрявцева, Е.В. Придание антимикробных свойств целлюлозным и белковым полимерным материалам / Е.В. Кудрявцева, А.А. Буринская // Тезисы докладов всеросс. конф. с международ. уч-ем «Современные проблемы науки о полимерах». СПб, 2023. – С. 79.