

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.05.008

聚丙烯单原子铜抗菌纤维的制备及其性能

胡定军^{1,2}, 刘朝军^{1,2}, 章浩荣²

(1. 上海金励环境技术咨询有限公司, 上海 200000; 2. 浙江金海高科股份有限公司, 浙江绍兴 312000)

摘要: 为了开发一种环境友好, 具有良好抗菌、抗病毒、防霉性能的空气过滤网, 将单原子铜抗菌剂分别与聚丙烯(PP)通过双螺杆挤出机制备抗菌材料母料后, 再将单原子铜抗菌母料与PP切片共混后进行纺丝; 研究了抗菌剂对PP抗菌纤维的力学性能、热学性能的影响, 分析了抗菌纤维的形貌, 并对抗菌材料的抗菌抗病毒活性和防霉性能做了评估。结果表明: 单原子铜抗菌剂的添加, 提高了纤维的热稳定性, 材料的热分解温度提高了53.74℃, 同时对材料力学性能影响很小, 且具有良好的抗菌抗病毒活性; 在单原子铜抗菌剂添加量在1.5%时, 对大肠杆菌抗菌效率达到99.8%, 对金黄色葡萄球菌抗菌效率达到97.2%, 抗病毒活性率达到96.7%, 防霉达到0级, 具有良好的抗菌抗病毒和防霉特性, 研究结果为单原子铜材料在抗菌抗病毒材料的广泛应用提供一定的依据。

关键词: 单原子铜; 抗菌性; 抗病毒; 防霉; 聚丙烯纤维

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)05-0051-05

Preparation and Properties of Polypropylene/Single Copper Atoms Antibacterial Fiber

Hu Dingjun^{1,2}, Liu Chaojun^{1,2}, Zhang Haorong²

(1. Shanghai Jinli Environmental Technology Consulting Co. Ltd., Shanghai 200000, China;

2. Zhejiang GoldenSea Hi-tech Co. Ltd., Shaoxing 312000, China)

Abstract : In order to endow air filter with good antibacterial, antiviral, good anti-mold performance, the single copper atoms antibacterial agent were mixed with polypropylene (PP) using a twin screw extruder to produce an antibacterial mastbatch, and then the mastbatch was blended with PP slices to create a fiber. The effect of antibacterial agent on mechanical, thermal, antibacterial properties, morphology of PP antibacterial fiber was studied. The results show that the addition of monatomic copper antibacterial agent improve the thermal stability of the fiber, the thermal decomposition stability of the material increased by 53.74℃, and has little effect on the mechanical properties of the material. When the mass fraction of single copper atoms agent is 1.5%, PP antibacterial fibers exhibit the antibacterial rate of 99.8% and 97.2% for escherichia coli and staphylococcus aureus respectively, as well as antiviral activity rate reach 96.7%, PP antibacterial fiber also reach a mildewproof grade of 0. This indicate that the single copper atoms agent can impart excellent antibacterial properties to the fibers. The results provide a basis for the wide application of single copper atoms agent in antibacterial and antiviral materials.

Keywords : single copper atom ; antibacterial property ; anti-mite ; mildew proof; polypropylene fiber

近年来突发的公共卫生事件, 让人们室内空气质量提出了更高的要求, 人们希望室内空调和新风系统, 能够提供“健康”的空气, 保护人们免受细菌和病毒的影响。应用于空调和新风系统的空气过滤网, 容易被粉尘污染, 携带细菌和病毒, 影响输送空气的质量。因此采用良好的抗菌抗病毒特性的抗菌纤维制备空调和新风系统的过滤网, 成为当

下应用开发的热点^[1-2]。抗菌纤维是指采用物理或化学方法将具有抑制细菌生长的抗菌剂引入纤维表面及内部而成的纤维^[3-4]; 在抗菌纤维的研究开发中, 人们不仅希望抗菌材料具有抗菌、抗病毒、防霉等特性, 而且希望抗菌材料对环境和生物友好。铜不仅是人体必需的微量元素, 而且进入人体的铜元素能随着新陈代谢被排出体外, 具有良好的生物相

通信作者: 胡定军, 主要研究方向为高分子材料改性及加工

收稿日期: 2023-02-26

引用格式: 胡定军, 刘朝军, 章浩荣. 聚丙烯单原子铜抗菌纤维的制备及其性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(5): 51-55.

Hu Dingjun, Liu Chaojun, Zhang Haorong. Preparation and properties of polypropylene/single copper atoms antibacterial fiber[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(5): 51-55.

容性,对人体健康风险小,其次,铜抗菌剂的价格相对低廉,因而采用铜系抗菌剂制备抗菌材料越来越受到人们的关注^[5-7]。

铜抗菌剂中,具有纳米尺度的铜抗菌材料由于表面尺寸效应,能够高效产生活性氧,活性氧通过氧化作用破坏细菌的生命物质,达到良好的抗菌性能^[8-9]。单原子材料是最近兴起的一种金属在载体表面实现原子的固定、原子级分散的材料;载体上的单原子具有独特的电子结构与状态,单原子铜材料由于具有良好的催化活性,成为目前催化领域的研究热点^[10-13]。单原子铜表面尺寸效应更大,更容易催化生成活性。因此采用单原子铜材料来制备抗菌抗病毒材料成为可能,但目前单原子铜在抗菌性能的研究,特别是抗病毒以及防霉性能上的应用还没有见到相关报道。

笔者通过共混法制备了聚丙烯(PP)单原子铜复合抗菌纤维,对PP单原子铜纤维的力学性能,抗菌性能进行了分析,为单原子铜材料在抗菌、抗病毒领域的进一步工业化应用提供依据。

1 实验部分

1.1 原材料

均聚PP:拉丝级,T30S,中国石化燕山石化公司;

偶联剂:KH550,杭州杰西卡化工有限公司;

单原子铜抗菌剂:4 000目(3~4 μm),单原子铜含量2.25%,联科华技术有限公司。

1.2 设备及仪器

双螺杆挤出机:直径为35 mm,长径比为30:1,南京杰亚挤出装备有限公司;

单螺杆纺丝机:螺杆直径为35 mm,上海金纬挤出机械制造有限公司;

恒温电热鼓风干燥箱:DHG-9055 A型,上海一恒科技有限公司;

纱线线密度测试仪器:YG086型,常州市第一纺织设备有限公司;

电子单纱强力测试仪:YG021DX型,温州际高检测仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q-20型,美国TA仪器公司;

热失重(TG)分析仪:TG 209 F1型,美国TA仪器公司;

扫描电子显微镜(SEM):ZEISS Sigma 300型,

德国卡尔·蔡司股份公司。

1.3 PP单原子铜抗菌母料的制备

首先将PP切片、单原子铜抗菌剂与硅烷偶联剂按照PP切片:单原子铜抗菌剂:KH550=74.5:25:0.5的比例在高速混合机中混合30 min。将上述混合均匀的材料在双螺杆挤出机上熔融挤出,挤出温度设置为220℃,螺杆转速为400 r/min,挤出后的粒子经过水冷、切粒,然后在60℃烘箱中干燥2 h,得到单原子铜抗菌母料。

1.4 抗菌PP单原子铜纤维的制备

将单原子铜抗菌母料与PP切片按照表1的质量比在高速混合机中混合30 min后,混合后的物料采用喷丝孔直径为0.2 mm、按照设定的温度条件纺丝,再经过温度100℃的拉伸处理得到单原子铜抗菌PP纤维。

设定的纺丝实验温度:一区:160℃,二区:220℃,三区:230℃,四区:240℃,五区:250℃,熔体箱:250℃。

表1 抗菌纤维的质量配比 %

样品编号	PP质量分数	PP/单原子铜母料质量分数
PP-T00	100	0
PP-G02	94	6

1.5 表征与测试

力学性能分析:按照GB/T 14344-2008,采用电子单纤维强力测试仪测定力学性能,夹距为10 mm,拉伸速度为200 mm/min。每个样品测试10次,结果取平均值。

热性能分析:使用DSC仪进行测试。测试前将样品在105℃下预先干燥1 h。在氮气保护的气氛下,设定升温速率为:20℃/min,从室温下开始升温至280℃后保持5 min,然后降至室温,保持3 min,降温速度为10℃/min;后从室温第二次升温至280℃,设定升温速率10℃/min。

TG分析:测试前将样品在85℃下干燥1 h以去除水分。采用TG仪,温度范围为30~700℃,空气气氛下,升温速度为15℃/min进行测试。

微观形貌:在室温条件下进行喷金处理,最后在3 kV电压下使用SEM观察纤维截面的微观形貌及其单原子铜抗菌剂的分布。

抗菌性能测试:按照GB/T 20944.3-2008对所制备的PP抗菌复合纤维进行抗菌性能测试。

抗病毒性能测试:按照ISO 21702-2019,采用甲型流感病毒H1N1:A/PR/8/34(ATCC VR-1469)宿

主名称:MDCK细胞进行测试。

防霉性能测试:按照 JIS Z2911-2018 进行防霉性能测试。检测用菌为:黑曲霉菌 ATCC 6275,嗜松青霉菌 ATCC 36839,宛氏拟青霉菌 ATCC 18502,绿色木霉菌 ATCC 9645,和球毛壳菌 ATCC 6205。

2 结果与讨论

2.1 抗菌改性PP单丝的力学性能

将制备的抗菌改性PP单丝与没有添加抗菌剂的PP纤维进行力学性能比较,结果见表2。

表2 两种PP纤维力学性能比较

样品	线密度/ dtex	断裂强度/ (CN·dtex ⁻¹)	断裂伸长率/ %
PP-T00单丝	294	4.34	18.56
PP-G02抗菌单丝	304	4.43	18.63

由表2可知,添加抗菌剂的纤维和没有添加抗菌剂的纤维对比,添加单原子铜抗菌剂后改性纤维的线密度和断裂强度略有提高,但提高幅度很小,说明单原子铜抗菌剂添加在纤维中,质量分数在1.5%的时候,单原子铜抗菌剂对PP纤维的力学性能影响较小。这可能是因为单原子铜抗菌剂添加量较少,对纤维的力学性能影响不明显。

2.2 抗菌改性PP单丝的热学性能

图1为添加单原子铜抗菌剂的PP材料的DSC曲线。由图1可知,加入单原子铜抗菌剂后,PP单丝结晶峰值温度降低,结晶峰值温度从116.18℃降低到114.91℃,过冷度比没有添加抗菌剂的4.29℃增加到了5.72℃,结晶度从39.7%提高到40.1%,说明添加铜抗菌材料后,降低了PP结晶能力,但对结晶度影响不明显。这可能是因为单原子铜抗菌剂作为无机材料,添加分数达到了1.5%,添加量较大,阻碍了PP结晶,结晶速率下降,但结晶度变化较小。

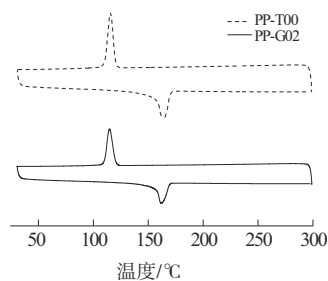


图1 添加单原子铜抗菌剂PP材料DSC曲线

2.3 抗菌改性PP单丝的热稳定性能

图2为单原子铜抗菌PP材料TG曲线。由图2可知,添加单原子铜抗菌剂的PP纤维材料,材料热分解温度比纯PP树脂制备的纤维热分解温度提高,

没有添加抗菌剂时PP纤维的热分解温度是299.48℃,添加单原子抗菌剂后热分解温度增加到了353.22℃,两者相比PP材料热分解温度提高了53.74℃。说明单原子铜抗菌剂添加后能够增加PP抗菌复合材料的热分解温度,证明单原子铜抗菌剂能够提高PP复合材料的耐热性。这可能是由于单原子铜抗菌剂载体为无机粉体,在加入PP材料与PP形成共混复合材料后,部分无机材料分布在PP表面,在加热过程中,抑制了PP的分解;同时单原子铜在热空气气氛加热的条件下,容易氧化生成铜的氧化物,在350℃前,单原子铜氧化增加的质量抵消了PP分解带来的质量的影响,350℃以后,单原子铜氧化完成质量不再增加,PP材料开始分解,反应在热失重曲线上就是在350℃之前材料的质量没有变化,350℃之后PP分解加速、失重明显,最终表现为PP复合材料的热分解温度大幅度提高。

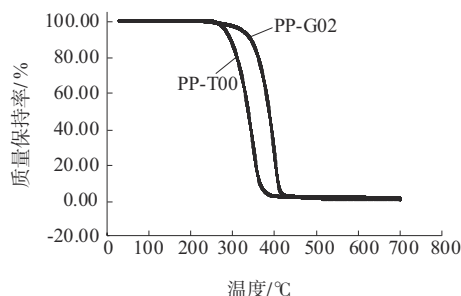


图2 单原子铜抗菌PP材料TG曲线

2.4 抗菌改性PP单丝的形貌分析

对单原子铜抗菌PP进行纺丝时发现,纤维表面整体“发涩”,不光滑,这可能是单原子铜抗菌剂负载在纤维表面导致纤维表面形成的。对单原子铜抗菌纤维的表面进行SEM分析,见图3。

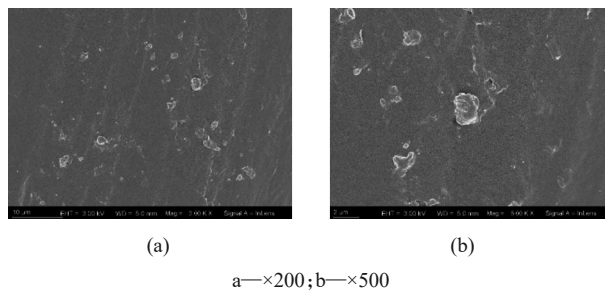


图3 抗菌PP纤维表面SEM图

由图3可知,对抗菌PP纤维表面SEM图中的突出部分进行观察,突出部分粒径在2μm左右,与单原子铜载体的尺寸基本一致。由图3可以判断单原子铜抗菌剂已经均匀分布在了纤维表面,导致纤维表面不光滑。图3中,纤维表面的单原子铜粉体的

分布均匀,说明添加单原子铜制备的抗菌母料与PP共混纺丝后,形成了良好的分布混合,结合力学性能分析,添加单原子铜抗菌剂对纺丝的影响较少,目前单原子铜PP纤维的加工工艺和纺丝工艺适中。

2.5 抗菌改性PP纤维的抗菌性能分析

表3为单原子铜抗菌材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌抗菌效率。从表3可知,单原子铜抗菌剂对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌都有良好的抗菌效率,其对大肠杆菌的抗菌活性为2.7,抗菌率为99.8%,对金黄色葡萄球菌的抗菌活性为1.6,抗菌率为97.2%。单原子铜对大肠杆菌的抑菌率要略微优于对金黄色葡萄球菌的抗菌率,这与张文凤^[14]对纳米铜的抑菌效果一致。铜的抗菌作用有两种机制被提出来解释铜表面如何与微生物相互作用:一是膜去极化,二是ROS的产生。膜去极化是被广泛提出的铜离子杀灭细菌的机制,铜导致细胞质膜的去极化,细菌的DNA和细胞质膜与铜互相作用导致细胞死亡。铜也可以作为催化剂,激活水或者空气中的氧,生成活性氧(ROS),这些活性氧具有很强的氧化性,能对导致细菌存在的细胞成分的氧化损伤^[15-17]。铜抗菌剂需要吸附在细菌表面与膜发生作用,由于金黄色葡萄球菌的细胞膜比大肠杆菌的细胞膜要厚很多,在和金黄色葡萄球菌作用中,铜和细胞膜作用导致细胞膜破坏的时间比大肠杆菌更长,因此铜表现出对大肠杆菌的抗菌活性要优于对金黄色葡萄球菌的抗菌活性。

表3 单原子铜抗菌材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌抗菌效率

样品	对大肠杆菌 ATCC8739		对金黄色葡萄球菌 ATCC 6538P	
	活性值	抗菌率	活性值	抗菌率
PP-T00	0	0	0	0
PP-G02	2.7	99.8%	1.6	97.2%

2.6 抗菌改性PP纤维的抗病毒性能分析

单原子铜PP复合材料对病毒也有良好的抗病毒效果,对H1N1的抗病毒活性测试结果见表4。

表4 单原子铜PP复合材料抗病毒效果

样品	抗病毒活性值	抗病毒(H1N1)活性率/%
PP-T00	0	0
PP-G02	1.5	96.7

由表4可知,添加单原子铜抗菌剂后,PP复合纤维对H1N1病毒的抗病毒活性率为96.7%,表现良好的抗病毒活性的特性。许多研究人员推测,在抗菌活性中发现的相同的ROS机制可以作用于病毒包膜或衣壳。由于病毒不具有细菌或真菌中发现

的修复机制,病毒对铜引起的损伤很敏感,容易受到铜诱导的破坏^[18-19]。单原子铜为原子级金属铜,相比纳米铜,比表面积更大,由于表面积增加带来的表面效应分析应该具有更高的催化活性,更容易催化生成活性氧,相比金属铜颗粒杀菌机理主要是活性氧和病毒包膜和衣壳接触杀菌机制,更容易体现单原子铜的抗病毒特征,因此单原子铜表现出良好的抗病毒特性。

2.7 抗菌改性PP纤维的防霉性能分析

霉菌作为一种真菌分布广泛,对人类健康造成较大危害。有研究认为金属纳米颗粒对真菌具有较大的破坏性,能够导致真菌丝顶端的断裂,菌丝的表面损伤和收缩,同时还抑制真菌正常的出芽过程,导致孢子形态和萌发的显著改变,具有良好的真菌抑制能力^[20]。一般认为纳米铜粒子具有良好的防霉性能,是因为铜纳米粒子能够破坏细胞和真菌的膜结构而导致细胞死亡,而且纳米级铜比表面体积比大,能够与微生物膜密切相互作用,导致真菌细胞壁上气孔的形成,从而干扰细胞壁的功能,造成细胞内成分泄漏而死亡^[21-22]。单原子铜比表面积相对纳米铜粒子更大,理论防霉性能更好。为了验证单原子复合材料的防霉性能,按照JIS Z2911-2018测试单原子铜PP纤维的防霉性能,结果表明,PP-G02抗菌纤维经过28天的测试,表面没有霉菌生长,防霉等级达到0级,证明单原子铜改性的PP纤维具有良好的防霉性能。

3 结论

采用母料添加法制备了单原子铜PP抗菌纤维,制备的抗菌纤维中单原子铜抗菌剂良好分布在纤维表面;在单原子铜抗菌剂的添加量为1.5%时,制备的单原子铜PP抗菌纤维分解温度大幅度提高,从299.48℃提高到了353.22℃,增加幅度达到53.74℃。测试了单原子铜抗菌PP纤维的抗菌,抗病毒,防霉性能;对大肠杆菌抗菌效率大于99.8%,对金黄色葡萄球菌抗菌效率大于97.2%,对H1N1抗病毒活性率为96.7%,防霉等级达到0级;证明采用单原子铜抗菌剂制备的PP抗菌纤维具有优秀的抗菌、抗病毒、防霉能力,因此,制备的单原子铜抗菌材料具有重要意义,具有良好商业应用前景。

参考文献

- [1] 周乐,王斌琦,聂毅.人工抗菌纤维的研究现状和发展趋势[J].化工学报.2020,71(10):4395-4408.
Zhou Le, Wang Binqi, Nie Yi. Research status and development

- trend of artificial antibacterial fibers[J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(10):4 395–4 408.
- [2] 南清清, 曾庆红, 袁竞轩, 等. 抗菌功能纺织品的研究进展[J]. *纺织学报*, 2022, 43(6): 197–205.
- Nan Qingqing, Zheng Qinghong, Yuan Jingxuan, et al. Advances on antibacterial textiles[J]. *Journal of Textile Research*, 2022, 43(6): 197–205.
- [3] 曹聪聪, 汤龙世, 刘元军, 等. 无机抗菌织物的研究进展[J]. *纺织学报*, 2022, 43(11): 203–211.
- Cao Congcong, Tang Longshi, Liu Yuanjun, et al. Research progress of inorganic antibacterial fabrics[J]. *Journal of Textile Research*, 2022, 43(11): 203–211.
- [4] 樊晨, 倪琦, 朱婷, 等. 纳米银抗菌材料的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2022, 50(9): 229–234.
- Fan Chen, Ni Qi, Zhu Ting, et al. Recent progress on antibacterial material of Ag nanoparticle[J]. *New Chemical Materials*, 2022, 50(9): 229–234.
- [5] 马洁, 张瑞寅. 含铜抗菌纤维[J]. *合成纤维*, 2016, 45(12): 6–8.
- Ma Jie, Zhang Ruiyin. Copper anti-bacterial fiber[J]. *Synthetic Fiber in China*, 2016, 45(12): 6–8.
- [6] 裴震, 郭建栋, 张倩, 等. 金属-有机骨架抗菌复合材料与纤维的研究进展及应用[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(8): 2 396–2 403.
- Pei Zhen, Guo Jiandong, Zhang Qian, et al. Research progress and application of metal-organic frameworks antibacterial composite materials and fibers[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(8): 2 396–2 403.
- [7] Wang Y G, Li H Y, Ruan X Y, et al. Review of copper and copper alloys as immune and antibacterial element[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2022, 32(10): 3 163–3 181.
- [8] Chen H F, Wu J J, Wu M Y, et al. Preparation and antibacterial activities of copper nanoparticles encapsulated by carbon[J]. *New Carbon Materials*, 2019, 34(4): 382–389.
- [9] Meister T L, Steinmann E, Pfaender S, et al. Nanoscale copper and silver thin film systems display differences in antiviral and antibacterial properties[J]. *Scientific Reports*, 2020, 12(1). DOI: 10.1038/s41598-022-11212-w.
- [10] Yang X F, Wang A, Qiao B, et al. Single-atom catalysts: A new frontier in heterogeneous catalysis[J]. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1 740–1 748.
- [11] 张宁强, 李伶俐, 黄星, 等. 单原子催化剂的研究进展[J]. *中国稀土学报*, 2018, 36(5): 513–532.
- Zhang Ningqian, Li Lingcong, Huang Xing, et al. Research progress of single-atom catalysis[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2018, 36(5): 513–532.
- [12] 刘芳, 齐学进, 李雨薇, 等. 单原子催化剂光催化研究进展[J]. *石油学报: 石油加工*, 2020, 36(2): 428–438.
- Liu Fang, Qi Xuejin, Li Yuwei, et al. Progress in photocatalysis of single atom catalysts[J]. *Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section*, 2020, 36(2): 428–438.
- [13] 李玲玲, 刘宇, 宋术岩, 等. 配位环境可调的Cu单原子的合成及催化加氢性能研究[J]. *化学学报*, 2022, 80(1): 16–21.
- Li Lingling, Liu Yu, Song Shuyan, et al. Synthesis of Cu single atom with adjustable coordination environment and its catalytic hydrogenation performance[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2022, 80(1): 16–21.
- [14] 张文凤, 阎玺庆, 王治华, 等. 花状纳米铜的制备及抗菌性能[J]. *功能塑料*, 2013, 44(15): 2 156–2 161.
- Zhang Wenfeng, Yan Xiqing, Wang Zhihua, et al. Synthesis and antimicrobial properties of flowerlike copper nanomaterials[J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, 44(15): 2 156–2 161.
- [15] Konieczny J, Rdzawski Z. Antibacterial properties of copper and its alloys[J]. *Archives of Materials Science and Engineering*, 2012, 56(2): 53–60.
- [16] Davide Quaranta, Travis Krans, Christophe Espirito Santo, et al. Mechanisms of contact-mediated killing of yeast cells on dry metallic copper surfaces[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2011, 77(2): 416–426.
- [17] 姚希燕, 唐晓宁, 王晓楠, 等. 无机抗菌材料抗菌机理研究进展[J]. *材料导报*, 2021, 35(1): 1 105–1 111.
- Yao Xiyan, Tang Xiaoning, Wang Xiaonan, et al. Research progress on antibacterial mechanisms of inorganic antibacterial materials[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(1): 1 105–1 111.
- [18] Sara M Imani, Liane Ladouceur, Terrel Marshall, et al. Antimicrobial nanomaterials and coatings: current mechanisms and future perspectives to control the spread of viruses including SARS-CoV-2[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(10): 12 341–12 369.
- [19] Gadi Borkow. Using copper to fight microorganisms[J]. *Curr. Chem. Biol.*, 2012, 6(2): 93–103.
- [20] Eman Zakaria Gomaa, Manal Maher Housseiny, Ahmed Ali Abdel-Khalik Omran. Fungicidal efficiency of silver and copper nanoparticles produced by *Pseudomonas fluorescens* ATCC 17397 against four *Aspergillus* species: A molecular study[J]. *J Clust Sci* 2019, 30: 181–196.
- [21] Arijit Kumar Chatterjee, Ruchira Chakraborty, Tarakdas Basu. Mechanism of antibacterial activity of copper nanoparticles[J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(13). DOI: 10.1088/0957-4484/25/13/135101.
- [22] Tahir Arifa, Quispe Cristina, Herrera Bravo Jesús, et al. Green synthesis, characterization and antibacterial, antifungal, larvicidal and anti-termite activities of copper nanoparticles derived from *Grewia asiatica* L[J]. *Bulletin of the National Research Centre*, 2022, 46, 188. DOI: 10.1186/s42269-022-00877-y.