

**АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАВ**

Е.Е. Карепина¹, А.Ю. Годымчук^{1,2}, Д.В. Кузнецов², А.А. Гусев^{2,3}

Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.Ю. Годымчук

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

²НИТУ «МИСиС», Россия, г. Москва, Ленинский пр., 4, 119049

³Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина,

Россия, г.Тамбов, ул. Интернациональная, 33, 392000

E-mail: karepina_ee@mail.ru

**AGGREGATIVE STABILITY OF METAL PARTICLES IN SOLUTIONS OF LOW-MOLECULAR
SURFACTANTS**

E.E. Karepina¹, A.Yu. Godymchuk^{1,2}, D.V. Kuznetsov², A.A. Gusev^{2,3}

Scientific Supervisor: Ass. Prof., PhD, A.Yu. Godymchuk

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

²National University of Science and Technology "MISIS", Russia, Moscow, Leninsky pr., 4, 119049

³Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Russia, Tambov, International str., 33, 392000

E-mail: karepina_ee@mail.ru

An impact of ionic strength (0,001...10 mM) of low-molecular carboxylic acids on aggregation of engineered nanoparticles in water suspensions was considered in the paper. With the help of light dynamic scattering it has been shown that the increase of surfactant concentration 1) leads to stabilization of Al and Al₂O₃ nanoparticles in sodium citrate solution, 2) has no significant effect on particles aggregation in sodium oxalate solution, and 3) provokes nanoparticles aggregation in sodium acetate solution. Experimental data allows revealing optimal conditions to create aggregation-sustainable hydrosols of biologically active nanoparticles.

Не смотря на возможности современной медицины, ветеринарии и микробиологии, в XXI веке инфекционные болезни в России и мире сохраняют свою высокую социально-экономическую значимость, нанося ущерб здоровью людей и животных, нанося экономический ущерб регионам и государству в целом [1]. Согласно статистике, только в США около 2 млн. человек в год погибает от внутрибольничных инфекций [2]. Однако большинство патогенных организмов устойчивы к распространенным дезинфектантам, поэтому разработка новых высокоэффективных дезинфицирующих композиций является одной из актуальной задачей химиков, биологов и материаловедов. При этом одной из основных особенностей нового средства должна быть его безопасность для человека, а также пролонгированное действие.

Известно, что наночастицы различных металлов обладают высоким токсическим действие по отношению ко многим бактериям [3] за счет обеспечения пролонгированного бактерицидного действия не только жидкой (продукты гидролиза) средой, но и твердой фазой (сами наночастицы). Однако для такой лиофобной дисперсной системы основной проблемой является ее низкая агрегативная устойчивость.

Среди всех методов диспергирования (увеличение агрегативной устойчивости) твердых частиц (ультразвуковое воздействие, перемешивание и др.) только добавление поверхностно-активных веществ является самым эффективным [4]. Известны работы, в которых применяют карбоновые кислоты для стабилизации наночастиц при их синтезе. Однако, для диспергирования промышленных наночастиц данных о влиянии концентрации и природы карбоксильной группы недостаточно.

Поэтому целью данной работы являлось показать влияние ионной силы ПАВ разной основности на агрегативную устойчивость суспензий металлических наночастиц.

В качестве объектов исследования были выбраны взрывопожароопасные нанопорошки Zn и Al (ООО «Передовые порошковые технологии», г. Томск). В качестве растворителя был выбран буферный раствор НЕРЕС (2-[4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazinyl] ethanesulfonic acid), который является экологически безопасным растворителем [5] и широко используется в аналитических, неорганических, физиологических и биологических исследованиях в силу своей нетоксичности и биосовместимости [6].

В качестве стабилизаторов наночастиц в водной дисперсионной среде выбраны натриевые соли карбоновых кислот: ацетат натрия NaAc (CH_3COO^- , уксусная, 1-основная кислота), оксалат натрия Na_2Ox ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, щавелевая, 2-основная кислота) и цитрат натрия Na_3Cit ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3^{3-}$, лимонная, 3-основная кислота). Все ПАВ являются основными компонентами межклеточных, внутриклеточных и физиологических жидкостей и не являются токсичными.

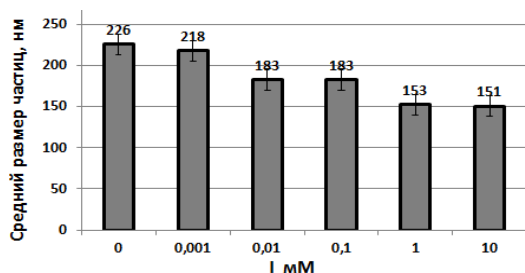


Рис. 1. Изменение размера частиц Al в буфере с разным содержанием Na_3Cit при $\text{pH}=7$.

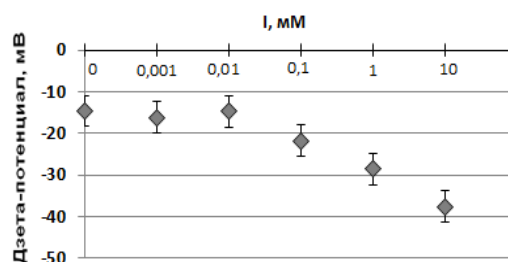


Рис. 2. Изменение ζ -потенциала частиц Al в буфере с разным содержанием Na_3Cit при $\text{pH}=7$.

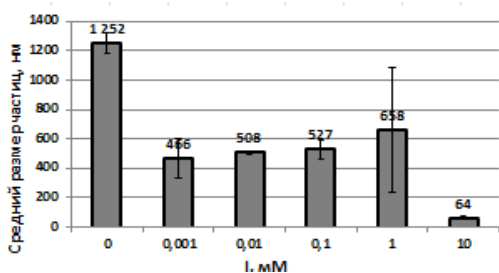


Рис. 3. Изменение размера частиц Zn в буфере с разным содержанием Na_3Cit при $\text{pH}=8$

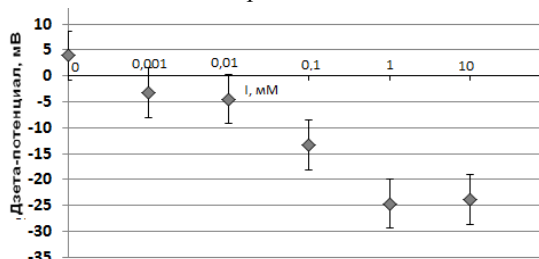


Рис. 4. Изменение ζ -потенциала частиц Zn в буфере с разным содержанием Na_3Cit при $\text{pH}=8$

Суспензии для измерений подготавливались следующим образом: в 25 мл приготовленных растворов с заданным значением $\text{pH}=7\text{...}8$ и ионной силой $0,001\text{...}10\text{ мМ}$ вливали 5 мл предварительно подготовленной суспензии нанопорошка. Подготовленная для измерений суспензия имела концентрацию наночастиц 10^{-3} М . Стабильность дисперсных систем изучали методом динамического рассеяния света через изменение ζ -потенциала частиц и среднего размера частиц ($d_{\text{ср}}$), рассчитанного из численного распределения частиц по размерам. Для измерения использовали прибор Zetasizer Nano (Malvern, США). Экспериментально показано, что увеличение ионной силы неоднозначно влияет на степень

диспергирования наночастиц в растворах ПАВ разной природы.

На примере металлических наночастиц показано, что добавление Na_3Cit способствует деагрегации суспензий. Например, в сильно разбавленном растворе цитрата натрия с $I=10^{-6}$ М размер агрегатов Al уменьшился от 226 до 218 нм (pH=7), Zn – от 1252 до 466 нм (pH=8). При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ до $I = 10^{-2}$ М размер частиц уменьшается до 151 нм (Al), а для наночастиц Zn-60 – наблюдается полная деагрегация суспензий (до 64 нм). Электростатическая стабильность гидрозолей, образованных при ионной силе ПАВ 10^{-2} М подтверждается значительным увеличением абсолютного значения электрокинетического потенциала: ζ -потенциал уменьшился от -7,2 до -37,6 мВ для наночастиц Al, и от 3,9 мВ до -24 мВ – для наночастиц Zn, при этом смена знака потенциала происходит при 10^{-6} М.

Приведенные на рис.1-4 зависимости можно объяснить тем, что с увеличением концентрации ПАВ возрастают как потенциал диффузной части ДЭС, так и расстояние до плоскости скольжения.

При $I > 10^{-2}$ М размер частиц не изменялся, а в случае с наночастицами цинка, была высокая вероятность увеличения кислотности до pH < 4 и растворения нано-цинка.

Таким образом, на примере ряда анионогенных ПАВ «NaAc - Na_2Ox - Na_3Cit » продемонстрировано влияние ионной силы электролита на стабилизацию цинковых и алюминиевых наночастиц размером 40...220 нм. Показано, что увеличение ионной силы раствора от 0 до 10 мМ приводит к стабилизации частиц в растворе Na_3Cit , не оказывает существенного влияния на агрегацию в растворе Na_2Ox и способствует агрегации с увеличением концентрации NaAc цинковых и алюминиевых наночастиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Аржаков В.Н., Ермакович М.М., Аржаков П.В. Оценка резистентности микроорганизмов к дезинфицирующим препаратам // Достижения науки и техники АПК. - 2004. - № 11. - С. 40-42.
2. Klevens R.M. Estimating health care-associated infections and deaths in U.S. hospitals // Public Health Reports. - V. 122. - 2007. - P. 160-166.
3. Weaver L., Noyce J.O., Michels H.T., Keevil C.W. Potential action of copper surfaces on meticillin-resistant Staphylococcus aureus // Journal of Applied Microbiology. - 2010. - V.109. - Is. 6. - P. 2200-2205.
4. Farre M., Gajda-Schranz K., Kantiani L., Barcelo D. Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2009. – V. 393. – P. 81-95.
5. Hanitzsch R., Küppers L. The influence of HEPES on light responses of rabbit horizontal cells // Vision Research. – 2001. – V. 41. – P. 2165-2172.
6. Habib A., Tabata M. Oxidative DNA damage induced by HEPES (2-[4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazinyl]ethanesulfonic acid) buffer in the presence of Au(III) // Journal of Inorganic Biochemistry. – 2004. – V. 98. – P. 1696-1702.