

2. Крючков Ю.Ю., Малютин В.М., Сохорева В.В. Экспериментальное исследование механизма обратного рассеяния заряженных частиц на атомных ядрах вблизи кулоновского барьера // Изв. вузов «Физика». - Томск - 1998.- Вып. - 4. - С. 84 - 92
3. Нечаев А.Н. Асимметричные трековые мембраны // Мембраны. – 2000. – № 6. – С. 17
4. H. Nedelmann et. all. Microwave plasma polymerization of acrylic acid on poly (ethylene terephthalate) track-etched membranes // Surface and Coatings Technology, v. 116-119, Sept. 199, p. 973 - 980.
5. Beumer, J. Gerrit et. all. Plasma polymer coatings on track-etched membranes // Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, American Chemical Society, v. 38, Issue 1, April 1997, p. 1006 - 1007.
6. Сохорева В.В. и др. Трековые мембраны: особенности получения модификация мембранных свойств и темплетные металлические микроструктуры // Изв. Вузов. Физика. – 2007. - № 10/3. – С. 275 – 279.

Применение карбоксилат-анионов для стабилизации промышленных наночастиц в водных растворах

Карепина Е.Е., Гусев А.А., Годымчук А.Ю.
Karepina_ee@mail.ru

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

В настоящее время промышленное производство порошков стремительно развивается. Согласно маркетинговому анализу доля нанопорошка алюминия от объема всех производимых нанопорошков составляет 2,1 % (третье место среди металлических порошков после Ni и Cu, годовой объем производства составляет ~ 1250 тонн) [1].

Одновременно, увеличение производства и расширение сфер потребления создает все больше и больше источников выделения наночастиц в окружающую среду [2]. При этом наноматериалы рассматриваются как новый тип загрязнителей окружающей среды, требующих отдельного изучения [3]. Однако методология оценки безопасности наноматериалов и комплексного исследования физико-химических и токсических свойств наночастиц существенно отличается от традиционных методов и подходов в классической токсикологии [4] и постоянно сталкивается с аналитическими трудностями. На практике одной из сложнейших задач стало сохранение дисперсности наночастиц при образовании ими суспензий в гидросфере и при приготовлении водных суспензий, используемых для биотестирования [5].

В настоящей работе был рассмотрен способ стабилизации наночастиц с помощью добавления низкомолекулярных поверхностно-активных веществ (ПАВ).

В качестве объектов исследования использовали электровзрывные нанопорошки Al (рис.1.) со средним размером частиц 90 нм (ООО «Передовые порошковые технологии», г. Томск). В качестве дисперсионной среды использовали 2 М водный буферный раствор НЕРЕС (2-[4-(2-hydroxyethyl)-1-piperaziny] ethanesulfonic acid), который является экологически безопасным растворителем [6] и широко

используется в аналитических, неорганических, физиологических и биологических исследованиях в силу своей нетоксичности и биосовместимости [7].

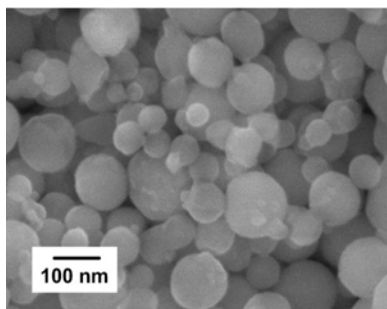


Рис.1. Морфология исследуемого образца алюминия

В качестве ПАВ применяли 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.

Изучение электроповерхностных свойств алюминиевых наночастиц показало, что на степень диспергирования большое влияние оказывает природа ПАВ. В нейтральной и кислой среде дезагрегация частиц усиливается в ряду увеличения основности кислот « NaAc - Na_2Ox - Na_3Cit ». Например, при $\text{pH}=6$ в ряду « NaAc - Na_2Ox - Na_3Cit » $d_{\text{ср}}$ частиц Al ($d_{\text{ср}} = 202$ нм) составляет « $231 - 200 - 179$ нм», соответственно (рис.1). Увеличение $d_{\text{ср}}$ в ацетатном растворе колеблется в пределах ошибки. При переходе в область оснований наблюдается уменьшение агрегационной устойчивости с уменьшением силы кислоты в ряду « $\text{H}_2\text{Ox} - \text{H}_3\text{Cit} - \text{HAc}$ », для которых pK_a по первой ступени равно « $1,27 - 3,13 - 4,75$ ».

С учетом анализа кислотно-основного состояния поверхности алюминиевых наночастиц, было выдвинуто предположение о том, что наиболее эффективно будет протекать адсорбция на активных центрах поверхности в области кислот. Однако, экспериментально показано, что степень диспергирования в ряду « $\text{pH}=6; 7; 8$ » увеличивается. Максимальную степень диспергирования и электростатическую стабильность имеют системы в растворах с Na_3Cit при $\text{pH}=8$: при $\text{pH}=8$ размер частиц Al (441 нм; -16,8 мВ) в ряду ПАВов « NaAc - Na_2Ox - Na_3Cit » равен « $157 - 174 - 116$ нм» (рис.2), а ζ -потенциал равен «-14,6; -22,6 и -40, 6 мВ», соответственно (рис.3).

Такое поведение наночастиц в значительной степени связано с кислотно-основным состоянием поверхности частиц Al . По всей видимости, при $\text{pH}=6 \dots 6,5$, в которых для поверхности характерно изоэлектрическое состояние (ζ -потенциал стремится к 0), на поверхности частиц потенциалопределяющими ионами являются катионы алюминия. Поэтому толщина адсорбционного слоя будет зависеть от заряда, который несут встраиваемые в него отрицательно-заряженные карбоксилат-анионы: чем выше заряд аниона, тем ниже ζ -потенциал, что подтверждается экспериментальными данными. Например, при $\text{pH}=6$ в ряду « NaAc - Na_2Ox - Na_3Cit » ζ -потенциал равен «-3,4; -14,1; -29,5 мВ». При этом электростатическая стабилизация усиливается при всех $\text{pH}=6 \dots 8$ в ряду « NaAc - Na_2Ox - Na_3Cit ».

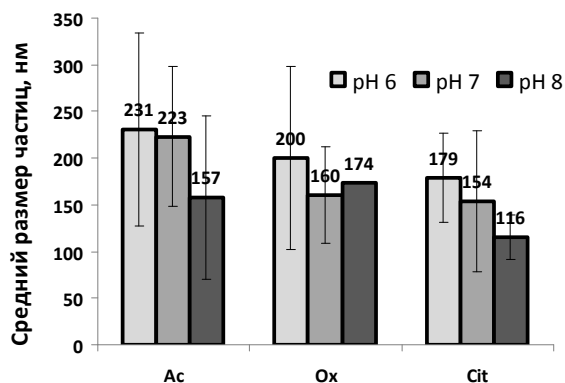


Рис.2. Изменение размера частиц Al в буфере, содержащем карбоксильные группы (10 mM) при разном pH.

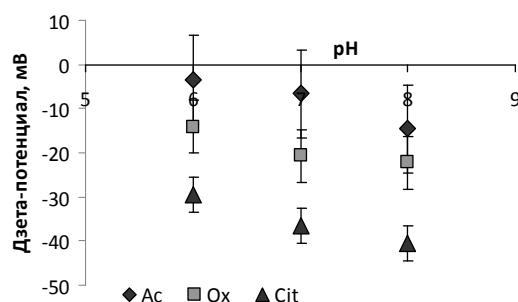


Рис.3. Изменение ξ -потенциала частиц Al в буфере, содержащем карбоксильные группы (10 mM) при разном pH.

Согласно электрокинетическим данным, адсорбция всех используемых карбоксильных групп привела как к стерической (увеличение диффузной частиц ДЭС), но и электростатической (удаление плоскости скольжения слоев ДЭС от поверхности частиц), о чем свидетельствует уменьшение заряда частиц.

Работы выполнены при поддержке гранта № 15-03-06528 Российского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы:

1. Сайт Abercade Consulting <http://abercade.ru/research/analysis/67.html> (Дата обращения 23.03.2015)
2. K.A.D. Guzman, M.R. Taylor, J.F. Banfield Environmental risks of nanotechnology: national nanotechnology initiative funding // Environmental Science Technology. – 2006. – Vol.40. – P.1401–140.
3. S.J. Klaine, P.J.J. Alvarez, G.E. Batley, T.F. Fernandes, R.D. Handy, D.Y. Lyon, S. Mahendra, M.J. McLaughlin, J.R. Lead, Nanomaterials in the environment: behavior, fate, bioavailability, and effects // Environmental Toxicology and Chemistry. – 2008. – Vol.27. – P.1825–1851.
4. Головин Ю.И., Гусев А.А., Тюрин А.И., Белянская О.В, Крамской В.В. Анализ российских и международных нормативных документов в области структурной и токсикологической характеристики наноматериалов как источников повышенного эколого-санитарного риска // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2012. – Т.17. – №2. – С.617-623.
5. Buffle J. The key role of environmental colloids of nanoparticles for sustainability of life // Environment and Chemistry. – 2006. – Vol.3. – P.155-158.
6. Hanitzsch R., Küppers L. The influence of HEPES on light responses of rabbit horizontal cells // Vision Research. – 2001. – Vol.41. – P.2165-2172
7. 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. – Vol.98. – P.1696-1702