

УДК 677.027.62

Ж. Е. ШАЙХОВА, Б. Р. ТАУСАРОВА, А. К. КОЗЫБАЕВ

**СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ В ПРИСУТСТВИИ
ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ**

Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан.

E-mail: zh.shaikhova@mail.ru

Аннотация. Синтезированы гидрозолы, содержащие наночастицы меди, путем восстановления сульфата меди (II) в водной среде при помощи поливинилпирролидона при комнатной температуре без использования защитных агентов и инертной атмосферы. Исследовано влияние концентраций, молярного отношения реагентов, pH, температуры. Полученные гидрозолы изучены методами оптической спектроскопии. Исследования показали, что гидрозолы содержат агрегаты, состоящие из наночастиц (размер 20 – 40 нм), содержащих металлическое ядро, покрытое слоями оксидов меди (I) и меди (II).

Ключевые слова: поливинилпирролидон; гипофосфит натрия; гидразин; наночастицы меди.

В развитии современных нанотехнологий значительную роль играют исследования наночастиц металлов [1, 2]. Это обусловлено, прежде всего, широким спектром возможностей их практического применения, в которых используются специфические свойства как самих наночастиц меди, так и модифицированных ими материалов. Поиск агентов, обеспечивающих 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, представляет большой интерес. Поэтому дальнейший поиск антимикробных агентов, безопасных для здоровья человека, является актуальным.

Хорошие перспективы открываются и для применения наночастиц меди в различных областях техники, а также в биологии и медицине. Возможности применения наночастиц для диагностики и лечения различных (в том числе онкологических) заболеваний, а также в иммунохимических методах исследования уже активно изучаются в новом направлении экспериментальной медицины, получившем название «Наномедицина». Показано, в частности, что наночастицы меди могут использоваться для получения различных материалов с бактерицидными свойствами [3].

Антибактериальное действие меди и ее соединений известно с древних времен. В фармации меди сульфат используют в качестве антисептического и вяжущего средства. Развитие современных нанотехнологий позволяет получать наноразмерные структуры, в том числе наночастицы металлов. Сравнительное исследование антимикробной активности наночастиц серебра, меди, цинка и алюминия показало, что металлы тормозят рост клеток *E. Coli B*, ряд токсичности элементов по мере убывания следующий: $Cu > Ag > Zn > Al$. Немногочисленные работы свидетельствуют о значении физико-химических характеристик наночастиц в проявлении антибактериальных свойств [4]. Для лечения ран, ожогов, трофических язв, экземы, угревой сыпи широко используют мази торговых марок Acticoat, Nucrust, в состав которых входят наночастицы меди. Функция меди в организме хорошо изучена и доказана абсолютная ее необходимость на всех стадиях течения раневого процесса. Обнаруженная антимикробная активность наночастиц меди является основанием для использования их в качестве антимикробных агентов при создании антисептических медицинских и технических материалов, лаков, красок и т.д.

Среди способов получения наночастиц большую группу образуют методы химического синтеза, основанные на восстановлении ионов металла до атомов в растворах, в условиях, благоприятствующих последующей агрегации атомов и ионов с образованием наночастиц. Авторы многих работ проводят синтез НЧ меди в неводных или водно-органических средах [5-10], при восстановлении в неводных растворителях сложно получить относительно концентрированные металлические коллоиды вследствие низкой растворимости и степени диссоциации как исходных солей, так и восстано-

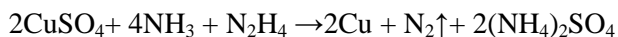
вителей, осложнения переноса электронов и т.п. Наиболее простым и дешевым способом их получения является синтез наночастиц (НЧ) путем восстановления ионов меди (II) в растворах, поскольку он не требует сложного технического применения и позволяет контролировать размер и морфологию получаемых продуктов. В то же время в водных растворах образование НЧ металлической меди может сопровождаться неконтролируемым процессом окисления, и задачу их надежного синтеза нельзя считать решенной.

Целью настоящей работы является создание высокоэффективных и малотоксичных препаратов на основе НЧ меди, определение оптимальных условий синтеза наночастиц меди в присутствии поливинилпирролидона, влияния различных факторов: концентраций используемых растворов, молярного отношения реагентов, рН среды, температуры, на процесс восстановления ионов меди.

Синтез наночастиц меди проводился путем восстановления водного раствора сульфата меди. В качестве восстановителя использовался гидразин сульфат, окисляющийся в результате реакции до азота. Строение и размер продукта в большой степени зависит от условий реакции. Наночастицы меди с различными размерами могут быть получены в результате увеличения времени проведения реакции.

Синтез НЧ проводили по следующей методике: к 5 мл водного раствора сульфата меди (II) ($C = 0,01-0,05$ моль/л), добавляли равный объем поливинилпирролидон (ПВП) ($0,01-0,1$ моль/л), затем приливали 5 мл раствора гидразина ($C = 1-3$ М) и подщелачивали полученный раствор аммиаком до определенного значения рН (9-11). Процесс восстановления проводили на водяной бане при температуре $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и непосредственном контакте с воздухом, чтобы исследовать устойчивость полученных гидрозолей к окислению. При нагревании раствор в течение 10 мин приобретал красный оттенок, что свидетельствовало об образовании НЧ меди. Полученные гидрозолы изучали спектрофотометрически в области длин волн от 400 до 800 нм («JANWAY») непосредственно после синтеза и по истечении 7 дней, 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 700-730 нм в зависимости от свойств системы. На основании анализа полученных спектров, а именно формы, интенсивности и положения максимума ППР подбирали условия синтеза. Восстановление ионов меди гидразином в щелочной среде можно описать следующим уравнением



В результате экспериментов были получены седиментационно устойчивые золи с концентрацией НЧ меди порядка 0,05 моль/л. Установлены оптимальные условия синтеза НЧ: рН 9-10, исходная концентрация ионов меди (II) - 0,01 М, ПВП - 2 г/л и гидразина - 1М. При изучении устойчивости

полученных коллоидных растворов установили, что интенсивность максимума ППП за $C = 0,04-0,06$ 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 ППП определяются размером, формой и степенью окисленности НЧ. Для сферических НЧ меди (размером 2-10 нм) положение ППП соответствует 700-730 нм. При увеличении толщины оксидной пленки на поверхности НЧ меди происходит относительный рост поглощения в области длин волн 700-750 нм. Разность значений интенсивности максимума ППП ($I_{\text{ППР}}$) и оптического поглощения в «красной» области спектра при 760 нм (I_{760}) $b = I_{\text{ППР}} - I_{760}$ будет характеризовать выход НЧ, и степень их окисленности. Этот параметр выбран для оптимизации процесса получения НЧ меди в данной работе.

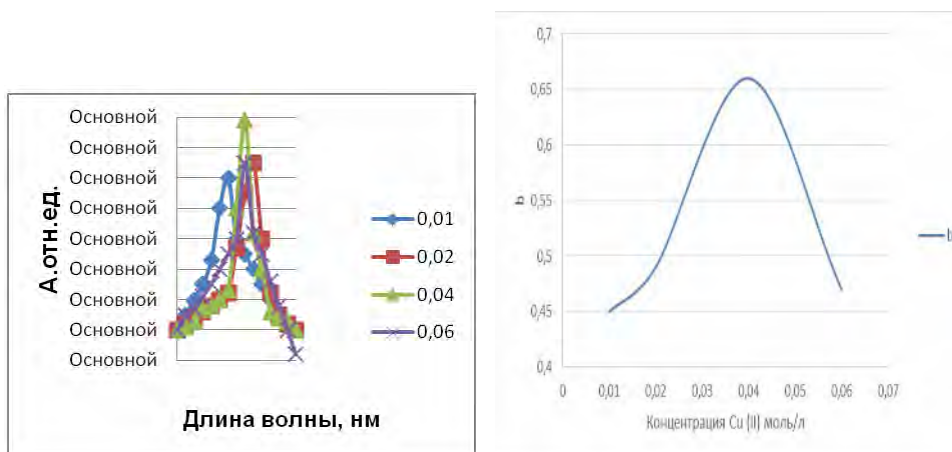


Рисунок 1 – Влияние концентрации сульфата меди на выход наночастиц:
1 – $1 \cdot 10^{-2}$ М; 2 – $2 \cdot 10^{-2}$ М; 3 – $4 \cdot 10^{-2}$ М; 4 – $6 \cdot 10^{-2}$ М

Как видно, максимальный выход наночастиц меди наблюдается при концентрации сульфата меди 0.04 М.

Как видно из рисунка 2а максимум поглощения находится в области 610-640 нм в зависимости от содержания ПВП. При концентрации ПВП 0,01-0,02М значение полуширины практически не изменяется, однако при повышении содержания ПВП до 0,06М значение полуширины резко возрастает. Это говорит об увеличении распределения по размерам частиц меди с увеличением концентрации стабилизатора, а также может быть

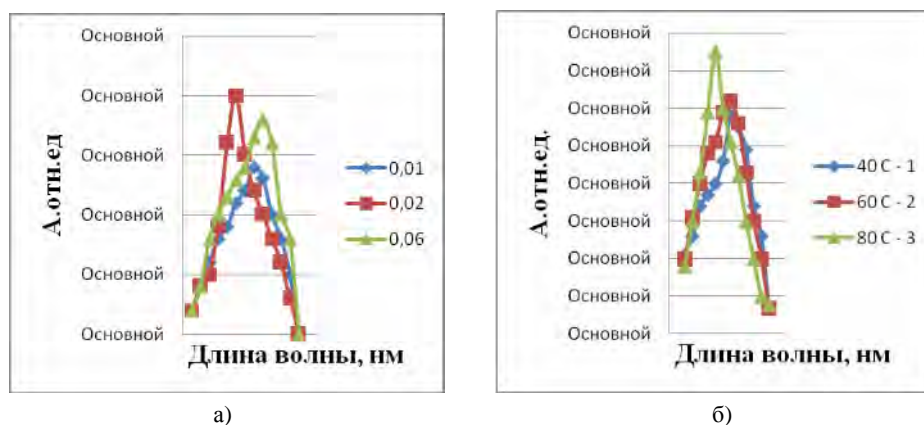


Рисунок 2 – Влияние концентрации поливинилпирролидона (а) и температуры (б) на выход НЧ: 1 – 40, 2 – 60, 3–80⁰С

связано с тем, что ПВП незначительно также вызывает восстановление ионов меди до металла. С ростом температуры (рисунок 2б) относительная плотность восстановленного продукта изменяется незначительно.

Таким образом, синтезированы устойчивые наночастицы меди путем восстановления гидразин сульфатом в присутствии поливинилпирролидона, установлены оптимальные условия синтеза НЧ.

Литература

- [1] Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
- [2] Оленин А. Ю. Получение, динамика структуры объема и поверхности металлических наночастиц в конденсированных средах // Успехи химии. – 2011. – Т. 80, № 7. – С. 635-662.
- [3] Пальцев М.А. Нанотехнологии в медицине и фармации // Ремедиум. – 2008. – № 9. – С. 6-12.
- [4] Рахметова А.А., Алексеева Т.П., Богословская О.А., и др. Ранозаживляющие свойства наночастиц меди в зависимости от их физико-химических характеристик // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5, № 3-4. – С. 102-107.
- [5] Gimenez-Romero D., Garcia-Jaren J.J., Agrisuelas J., et al. Formation of a Copper Oxide Layer as a Key Step in the Metallic Copper Deposition Mechanism // J. Phys. Chem. C. – 2008. – Vol. 112, № 11.
- [6] Сайкова С.В., Воробьев С.А., Николаева Р.Б., Михлин Ю.Л. Определение условий образования наночастиц меди при восстановлении ионов Cu^{2+} растворами гидрата гидразина // Журнал общей химии. – 2010. – Т. 8, вып. 6. – С. 952-957.
- [7] Hossain E. Emam, Avinash P. Manian, Barbora Široká, Heinz Duelli, Petra Merschak, Bernhard Redl, Thomas Bechtol. Copper (I)oxide surface modified cellulose fibers–Synthesis, characterization and antimicrobial properties // Surface & Coatings Technology. – 2014. – 254. – С. 344–351.
- [8] Михаилиди А.М., Котельникова Н.Е., Сапрыкина Н.Н., Лаврентьев В.К. Получение и свойства льняных материалов, содержащих частицы меди нано- и микрометровых размеров // Известия ВУЗов. Технология легкой промышленности. – 2009. – Т. 3, № 1. – С. 61-65.
- [9] Егорова Е. М., Ревина А. А., Ростовщикова Т. Н., Киселева О. И. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2001. – Т. 42, № 5. – С. 332-338.
- [10] Егорова Е.М., Ревина А.А. // Коллоидный журн. – 2002. – Т. 64, № 3. – С. 334–345.

Резюме

Ж. Е. Шаихова, Б. Р. Таусарова, А. Қ. Қозыбаев

**ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН ҚАТЫСЫНДА МЫС НАНОБӨЛШЕКТЕРІН СИНТЕЗДЕУ
ЖӘНЕ ОНЫҢ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ**

Мыс (II) сульфатын бөлме температурасында, поливинилпирролидон қатысында гидразин сульфатпен сулы ерітіндіде тотықсыздандыру арқылы мыс нанобөлшектерін синтездеу қарастырылды. Мыс нанобөлшектерін синтездеуге реагенттердің, молярлы қатынасы, рН ортасы, температура әсері таныстырылды. Алынған гидрозоль оптикалық спектроскопия әдісімен зерттелді.

Тірек сөздер: поливинилпирролидон, натрий гипофосфиті, гидразин, мыс нанобөлшектері.

Summary

Zh. E. Shaikhova, B. R. Tausarova, A. K. Kozymbaev

**THE SYNTHESIS OF COPPER NANOPARTICLES
IN THE PRESENCE OF POLYVINYLPIRROLIDONE AND STUDY THEIR PROPERTIES**

Гидрозоли is in-process synthesized, containing наночастицы of copper, by renewal of sulfate of copper (II) in a water environment through поливинилпирролидона at a room temperature without the use of protective agents and inert atmosphere. Influence of concentrations, molar relation of reagents, pH, temperature is investigational. Got гидрозоли is studied by the methods of optical spectroscopy. Showed researches, that гидрозоли contained agglomerates, consisting of наночастиц (size of 20 - 40 нм), containing the metallic kernel covered by the layers of oxides of copper (I) and copper (II).

Key words: поливинилпирролидон; hypophosphite of natrium; hydrazone; наночастицы of copper.