

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 20 (59). 2007. № 3. С. 142-147.

УДК 541:546.57

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ НА СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Юркова И.Н., Панов Д.А., Рябушко В.И., Панова Э.П.

Исследовано влияние физико-химических свойств альгината натрия различного производства на синтез наночастиц серебра. Показано, что восстанавливающая способность зависит от вида промышленного альгината натрия, количества свободных карбоксильных групп в молекуле биополимера, а также от соотношения мономеров (маннуроновая и гулуроновая кислоты).

Ключевые слова: альгинат натрия, наночастицы серебра, вязкость, термодеполимеризация, карбоксилирование.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время нанокомпозиты на основе наночастиц биометаллов (серебра, золота, платины, палладия) привлекают все большее внимание из-за уникальных свойств, обусловленных их размерами. Разработка новых лекарственных средств на основе наночастиц (менее 100 нм) является одним из наиболее перспективных направлений в фармакологии, поскольку такие лекарственные формы являются менее токсичными, чем неорганические и органические соли металлов и могут использоваться в значительно меньших дозах.

Наночастицы серебра (как и другие нанометаллы) характеризуются значительной удельной поверхностью и повышенным избытком поверхностной энергии дисперсной фазы. Поэтому они являются мощным генератором ионов серебра в раствор по сравнению с нераздробленным металлическим серебром. Таким образом, наночастицы обеспечивают раствор ионами серебра, выполняя роль депо, снабжающего систему новыми ионами по мере их выведения из системы [1, 2].

Хотя препараты коллоидного серебра применяются в медицине уже более ста лет, разработка новых методов синтеза высокостабильных нанокластеров серебра с узким распределением по размерам с целью создания на их основе новых препаратов противовирусного, противовоспалительного и иммуномодулирующего действия является актуальной.

Известны методы получения стабильных металлических и биметаллических наночастиц металлов путем восстановления ионов металлов в обратных мицеллах (в тройной системе: водный раствор соли металла/ПАВ/предельный углеводород). В методе радиационно-химического синтеза восстановителями служат сольватированный электрон или другие восстановительные радикалы; при биохимическом синтезе – природные пигменты из группы флавоноидов [3].

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ

Наиболее перспективным является направление нанохимии, связанное с синтезом наночастиц в полимерных матрицах, в частности, в водных растворах поликарбоновых кислот [4]. При синтезе кластеров и наночастиц металлов в качестве стабилизаторов широко используют высокомолекулярные соединения. При этом макромолекулы не только стабилизируют дисперсные системы, но и принимают непосредственное участие в их формировании, контролируя размер и форму растущих наночастиц [5].

В ряду поликарбоновых кислот особое место занимают полиурониды, в том числе альгинаты, отличающиеся широким спектром биологической активности. Поэтому в синтезе наночастиц серебра альгинаты могут выступать одновременно в качестве восстановителя, стабилизатора и БАВ широкого спектра действия [6]. Это позволяет использовать в процессе синтеза наносеребра только два компонента: ионное серебро и альгинат натрия.

Одними из факторов, определяющих дисперсный состав золей, образующихся в ходе фотохимического синтеза наночастиц, являются величина молекулярной массы полимера, содержание карбоксильных групп и их взаимное расположение на полимерной цепи.

В связи с этим цель работы заключалась в исследовании влияния на синтез наночастиц серебра таких физико-химических свойств альгината натрия различного производства, как вязкость и количество карбоксильных групп.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве основных материалов для синтеза наночастиц серебра использовали альгинат натрия производства США (Merck) и Норвегии (FMC BioPolymer), полученный из морских водорослей, и AgNO_3 (хч). Растворы готовили на деионизированной воде.

Вязкость растворов альгинатов определяли вискозиметрическим методом на вискозиметре стеклянном капиллярном ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,56 мм. Термодеполимеризацию растворов альгинатов проводили при 120^0C и 135^0C в течение 30 минут. Содержание карбоксильных групп определяли методом потенциометрического титрования на иономере универсальном ЭВ-74 со стеклянным индикаторным электродом. Количество свободных карбоксильных групп рассчитывали по формуле:

$$K_c, \% = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot 0,0045}{1,1 \cdot q} \cdot 100,$$

где: q – масса альгината натрия (г), содержащаяся в аликвоте; 0,0045 г карбоксильных групп соответствуют 1 мл 0,1 н. раствора NaOH ; N_{NaOH} – 0,04032 н.

Фотохимическое восстановление проводили на воздухе при 20^0C в колбах объемом 100 см³, изготовленных из пирексового стекла по методике [6]. В качестве источника света использовали ртутную лампу высокого давления ДРШ-250.

Концентрацию наночастиц серебра в исследуемых образцах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Абсорбционные сигналы регистрировали на атомно-абсорбционном спектрометре AAS1N (Perkin Elmer).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения относительной вязкости двух образцов альгината натрия до и после термодеполимеризации представлены в таблицах 1 и 2. Как видно из приведенных результатов (табл. 1), относительная вязкость альгинатов натрия различного производства отличается. Это связано с видом сырья и технологией получения альгината, от чего зависят молекулярная масса, содержание свободных карбоксильных групп и их взаимное расположение в полимерной цепи.

Таблица 1.
Влияние концентрации растворов альгинатов натрия различного производства на вязкость

Альгинат натрия (США)		Альгинат натрия (Норвегия)	
Концентрация, %	Относительная вязкость, $\eta_{\text{отн}}$	Концентрация, %	Относительная вязкость, $\eta_{\text{отн}}$
$1,00 \cdot 10^{-4}$	1,020	$5,00 \cdot 10^{-3}$	0,989
$1,00 \cdot 10^{-3}$	1,091	$1,00 \cdot 10^{-2}$	1,010
$1,00 \cdot 10^{-2}$	2,150	$1,00 \cdot 10^{-1}$	1,351
$1,00 \cdot 10^{-1}$	5,080	$1,43 \cdot 10^{-1}$	3,732

Из анализа полученных результатов видно, что 30-минутная термодеполимеризация как при 120°C , так и при 135°C приводит к значительному уменьшению относительной вязкости растворов альгинатов натрия двух исследованных образцов (табл. 2). Однако эффект в условиях термодеполимеризации при 135°C был в 2 раза выше, чем при 120°C . Причем, вязкость альгината производства США, несмотря на более высокую исходную вязкость, при двух режимах термодеполимеризации была значительно ниже, чем у альгината производства Норвегии. Это может свидетельствовать о различном соотношении мономеров - маннуроновой и гулуроновой кислот, которое зависит от вида используемого сырья [7].

Уменьшение относительной вязкости исследованных образцов альгинатов натрия после термодеполимеризации хорошо коррелируют с результатами определения свободных карбоксильных групп (табл. 3).

Исследование влияния альгинатов натрия различного производства, а также степень их термодеполимеризации на синтез наночастиц серебра показало, что при термодеполимеризации их растворов концентрация наночастиц серебра значительно увеличивается (рис. 1, кривые 1-4). Максимальная концентрация наночастиц серебра наблюдалась при использовании в качестве восстановителя – стабилизатора альгината натрия производства США, после термодеполимеризации при 135°C (рис. 1, кривая 1).

В то же время условия термодеполимеризации альгината натрия производства Норвегии на синтез наночастиц серебра влияли незначительно (рис. 1, кривые 3, 4).

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ

Таблица 2.

Влияние термодеполимеризации на вязкость растворов альгината натрия

Термодеполимеризация 120 °C, 30 минут			Термодеполимеризация 135 °C, 30 минут		
Концентра- ция, %	$\eta_{\text{отн}}$ альгината натрия		Концентра- ция, %	$\eta_{\text{отн}}$ альгината натрия	
	Пр-во США	Пр-во Норвегии		Пр-во США	Пр-во Норвегии
1,00 · 10 ⁻⁴	1,001	0,994	6,00 · 10 ⁻³	1,008	1,009
1,20 · 10 ⁻³	1,005	0,994	1,20 · 10 ⁻²	1,017	1,084
1,20 · 10 ⁻²	1,140	1,213	6,00 · 10 ⁻²	1,088	1,185
0,12	1,691	2,042	1,20 · 10 ⁻¹	1,156	1,316
0,60	3,531	4,762	0,60	1,584	2,241

Таблица 3.

Влияние термодеполимеризации растворов альгината натрия на количество свободных карбоксильных групп

Свободные карбоксильные группы, %		
До обработки	После обработки (термодеполимеризация 30 минут)	
	120 °C	135 °C
10,4	Альгинат натрия пр-ва США 10,9	11,5
9,8	Альгинат натрия пр-ва Норвегии 10,3	10,6

Полученные результаты показывают, что кроме величины молекулярной массы на синтез наносеребра оказывает значительное влияние соотношение мономеров (маннуроновая и гулуроновая кислоты) в молекуле биополимера.

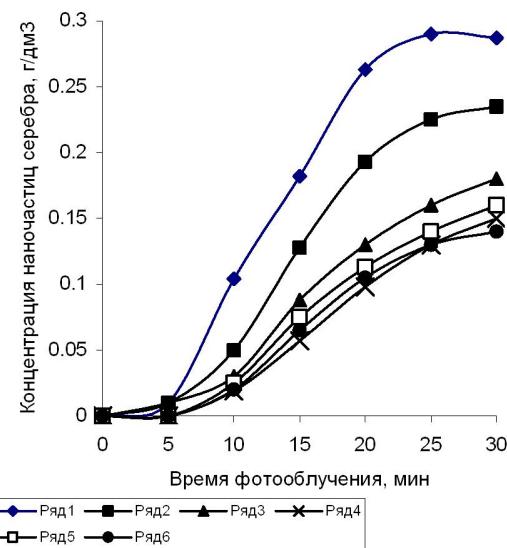


Рис. 1. Влияние альгинатов натрия различного производства и степени их термодеполимеризации на синтез наночастиц серебра, где 1, 2, 5 – альгинат натрия (США); 3, 4, 6 - альгинат натрия (Норвегия); 1, 3 – термодеполимеризация при 135 °C (30 минут); 2, 4 – 120 °C (30 минут); 5, 6 – исходные растворы альгинатов натрия

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние физико-химических свойств альгината натрия на получение наночастиц серебра.
2. Установлено, что процесс восстановления ионов серебра зависит от вида сырья и технологии получения альгината, состава мономеров и количества свободных карбоксильных групп в молекуле альгината.
3. Показана возможность увеличения восстанавливающей активности альгината в результате термодеполимеризации при 120-135 °C.

Список литературы

1. Ершов Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и катализитические свойства // Рос. хим. ж. – 2001. – Т.XLV, №3. – С.20-38.
2. Копейкин В.В. Водорастворимые нанокомпозиты нуль-валентного металлического серебра с повышенной антимикробной активностью // Доклады АН. – 2001. – Т.380, №4. – С.497-450.
3. Egorova E.M., Revina A.A. Synthesis of metallic nanoparticles in reverse micelles in the presence of quercetin// Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. –2000. – Vol. 168. – P. 87-96.
4. Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Бахов Ф.Н., Сергеев В.Г. Фотохимический синтез наночастиц серебра в водных растворах поликарбоновых кислот. Влияние полимерной матрицы на размер и форму частиц // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. – 2001. – Т.42, №5. – С. 308-314.

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ

5. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.:Химия, 2000. - 672 с.
6. Патент України №10539 МКІ⁷ A61K33/38, A61K31/715 “Спосіб отримання водорозчинної бактерицидної композиції, що містить наночастки срібла” / І.М. Юркова, В.Р. Естрела-Льопис, В.І. Рябушко, Л.І. Рябушко. - Приоритет від 13.05.05. – Надрук. 15.11.05. Бюл. №11.
7. Сливкин А.И. Полиурониды. Структура, свойства, применение (обзор)// Вестник ВГУ. Серия химия, биология. – 2000. – С.30-46.

Юркова І.М., Панов Д.О., Рябушко В.І., Панова Е.П. Вплив фізико-хімічних властивостей альгінату натрію на синтез наночастинок срібла // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія «Біологія, хімія». – 2007. – Т. 20(59). – № 3. – С. 142-147.

Досліджено вплив фізико-хімічних властивостей альгінату натрію різного виробництва на синтез наночастинок срібла. Показано, що відновлююча здатність залежить від виду виробничого альгінату натрію, кількості вільних карбоксильних груп у молекулі біополімеру, а також від співвідношення мономерів (мануронова і гулуронова кислоти).

Ключові слова: альгінат натрію, наночастинки срібла, в'язкість, термодеполімерізація, карбоксилювання

Yurkova I.I., Panov D.A., Ryabushko V.I. and Panova E.P. Influence of physico-chemistry features of sodium alginate on argentic nanoparticle synthesis // Uchenye zapiski Navricheskogo Natsionalnogo Universiteta im.V.I. Vernadskogo. Series "Biology, chemistry" - 2007. - V. 20(59). - № 3. - P. 142-147.

Influence of physico-chemistry features of different manufacture sodium alginate on argentic nanoparticle synthesis was investigated. The reducing power depend from kind of industrial sodium alginate, quantity of free carboxyl groups in biopolymer molecule, and from monomer's ratio (manuronic/guluronic acids) is shown.

Keywords: sodium alginate, argentic nanoparticle, viscosity, heat depolymerization, carboxylation

Поступила в редакцію 05.10.2007 г.