

# ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. А. Мовчан, А. В. Горностай

## ЖИДКОФАЗНЫЕ КОЛЛОИДЫ СЕРЕБРА И МЕДИ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ИСПАРЕНИЕМ МЕТАЛЛОВ В ВАКУУМЕ

Международный центр электронно-лучевых технологий ИЭС им. Е. О. Патона  
НАН Украины, г. Киев, Украина

*В статье представлен технологический вариант электронно-лучевого испарения серебра и меди в вакууме методом EB-PVD с последующим осаждением парового потока на поверхность жидкостей. Жидкостями были: глицерин, политетрагидрофуран, вазелиновое и льняное масло. Исследованы размеры, структуры и стабильность наночастиц серебра и меди в полученных коллоидах. Представленные примеры стабильности композитов (коллоидов) глицерина, политетрагидрофурана, вазелинового масла с наночастицами металлов размером 15–30 нм. Отмечены технологические возможности (оборудование) производства этих коллоидов и области практического применения.*

*Ключевые слова: электронно-лучевая технология EB-PVD, коллоиды, наночастицы серебра и меди.*

### ВВЕДЕНИЕ

Современный прогресс в применении функциональных материалов базируется, в первую очередь, на композиционных наноструктурных материалах, состоящих из химически разнородных компонентов в виде твердых или жидких матриц (дисперсионных сред) с наноразмерными частицами неорганических веществ. Существующие технологические варианты получения подобных систем можно, с некоторой мерой условности, разделить на две основные группы: химические и физические.

Химические основаны на синтезе наночастиц из атомов и молекул с применением необходимого сочетания химических реакций. Например, реакций восстановления металлов из оксидов или нитридов [1–3].

При использовании физических методов наночастицы получают механическим диспергированием исходных веществ [4–6] или применяя физические процессы испарения [6], распыления и абляций [7–10].

Целью настоящего исследования была разработка технологических вариантов электронно-лучевого испарения металлов в вакууме и формирования наночастиц в жидких дисперсионных средах.

Электронно-лучевой метод испарения и физической конденсации пара (метод

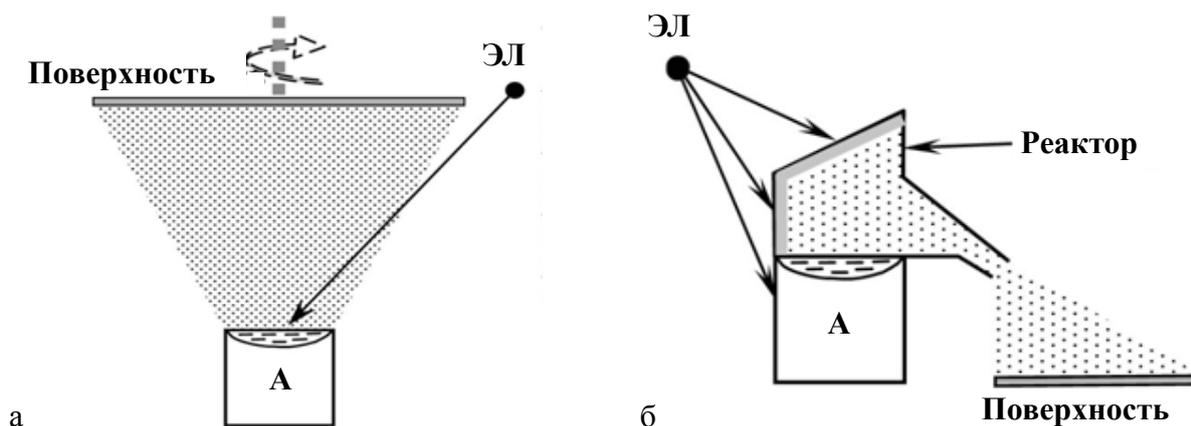
EB-PVD) уже применяют при производстве твердых неорганических коллоидов – дисперсно-упрочненных материалов и покрытий [11–12].

Электронно-лучевое испарение в вакууме отличается от других методов вакуумного испарения – термического и ионно-плазменного – прежде всего своей производительностью, универсальностью, технологической гибкостью и экономичностью. Электронный луч – один из самых эффективных источников нагрева. При столкновении летящего электрона с поверхностью твердого тела основная доля его кинетической энергии превращается в тепловую энергию в поверхностном слое толщиной 1–2 микрометра. Поэтому, при нагреве электронным лучом источник тепла находится в самом теле и обеспечивает максимальную полноту превращения электрической энергии в тепловую энергию.

Следует отметить также, что технологические варианты электронно-лучевого испарения и конденсации практически не сопровождаются выбросом вредных паров и газов в окружающую среду.

Современные источники электронов – электронно-лучевые пушки мощностью 50–100 кВт – позволяют испарять прямым электронным лучом металлические материалы со скоростью 1,0–3,0 кг/час.

На рисунке 1 показаны две схемы электронно-лучевого испарения металлов.



а – прямое испарение, б – испарение из реактора  
Рисунок 1 – Схема физического процесса испарения и конденсации

Рисунок 1а – прямое испарение. Его осуществляют, как правило, из медного водоохлаждаемого тигля с открытой поверхностью испарения. На рисунке 1б – испарение из реактора. Этот вариант испарения позволяет формировать паровой поток заданной пространственной ориентации, в первую очередь, сверху вниз, и реализовать осаждение пара на горизонтальные поверхности твердых и жидких сред.

Неохлаждаемые стенки и внутренний тигель испарителя, в зависимости от испаряемого металла, изготавливают из графита, тугоплавких оксидов и металлов.

Эти испарители применимы для испарения многих металлов, например: золота, серебра, меди, железа, никеля, кобальта, церия, палладия, платины. Их производительность в получении пара меньше по сравнению с испарителями прямого действия, но вполне достаточная для промышленного производства коллоидных систем.

Как известно, конденсация парового потока на поверхности твердых тел осуществляется процессами поверхностной диффузии осажденных (адсорбированных) атомов в следующей последовательности: кластер, частица (островок), сплошная тонкая пленка [13, 14].

Формирование частиц при осаждении парового потока на плоских неподвижных жидких поверхностях происходит в тонком поверхностном слое и контролируется объемной диффузией [14, 15]. Перемешивание жидкости при осаждении парового потока способствует диспергированию этого слоя и ускорению массопереноса, а также предотвращает образование сплошной пленки на поверхности жидкой матрицы.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В наших исследованиях были применены лабораторные испарители реакторного типа производительностью 10 гр/час. Опытные образцы жидких систем с наноразмерными частицами металлов изготавливали на лабораторной электронно-лучевой установке мощностью 25 кВт и напряжении 20 кВ, разработанной и изготовленной в Международном центре электронно-лучевых технологий Института электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины.

Жидкости, стабильные в вакууме, помещали в плоские медные водоохлаждаемые тигли (тарелки) диаметром 100–150 мм и высотой 20–40 мм. С помощью механических устройств осуществляли их эффективное перемешивание с одновременным “облучением” направленным паровым потоком. Вакуум в камере при осаждении пара поддерживался практически постоянным, равным  $\sim 10^{-3}$  Па. Время облучения 5–10 мин. Температура жидкости была в пределах 300–330 К.

Наши исследования были направлены на определение возможности получения стабильных коллоидов серебра и меди прямым осаждением парового потока этих металлов на поверхности жидких дисперсионных сред, не содержащих поверхностно-активных стабилизирующих добавок, а также химически активных центров (атомов, ионов, свободных радикалов и др.), образующих с вводимыми атомами новые структуры. Перечень дисперсионных сред (жидких матриц) приведен в таблице 1 [16, 17].

Таблица 1 – Перечень дисперсионных сред для исследования [16, 17]

Наименование дисперсионных сред	Физическое состояние	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура кипения, К	Вязкость, сП	Молярная масса, г/моль
Мономеры (прекурсоры синтетических полимеров)					
Глицерин	Прозрачная жидкость	1,26	563	1490	92,1
Политетрагидрофуран (ПТГФ) 1000	*Белое, воскообразное твердое вещество	0,98	523	440	1000
Масла (синтетического и растительного происхождения)					
Вазелиновое масло	Бесцветная вязкая жидкость	0,89	473	160	350
Льняное масло	Жидкость золотисто-желтого цвета	0,92	533	50	-

Примечание: \* – Температура плавления при нормальном атмосферном давлении ПТГФ  $T_{пл} = 296$  К.

Полученные жидкие композиты, содержащие серебро (от 100 до 300 мг/л) и медь (350 мг/л), не подвергались какой-либо дополнительной химико-механической обработке и хранились при температуре  $T=280$  К.

Размеры частиц и их количество определяли с помощью метода лазерной корреляционной спектроскопии ЛКС (Dynamiclightscattering) на приборе ZetaSize-3 («MalvernInstruments», Великобритания) с коррелятором Multi8 computingcorrelatetyre 7032 се.

Прибор оборудован гелий-неоновым (He-Ne) лазером с длиной волны 633 нм и мощностью 25 мВт. Диапазон измерения прибора составляет от 1 нм до 20 мкм [18, 19]. В связи с высокой вязкостью глицерина  $\approx 1450$  сП, превышающей допустимое значение для измерения методом ЛКС, после того как были получены композиты Глицерин+Ag, они были разведены деионизированной водой в соотношении 1:1, в результате чего были приготовлены растворы глицерина и деионизированной воды + Ag с динамической вязкостью  $\approx 5$  сП. Композиты ПТГФ + Ag и ПТГФ + Cu подогревали до температуры  $T \approx 325$  К, что также способствовало снижению вязкости и увеличению достоверности полученных результатов. Также метод ЛКС использовали для определения стабильности среднего размера частиц во времени.

Определение формы, размера и кристаллической структуры частиц осуществляли с помощью трансмиссионной микроскопии после их извлечения из дисперсионной среды с помощью растворителей. Были применены растворители:

деионизированная вода и изопропиловый спирт, для глицерина и ПТГФ соответственно. Композит наносили на специальную углеродную сетку, с последующим высушиванием растворителя на воздухе при комнатной температуре. После полного высушивания осуществляли съемку на микроскопе НТАСНН-800 при ускоряющем напряжении 100 кВ. Статистическую обработку полученных данных и построение гистограмм распределения проводили в среде Statgraphics. Содержание металлов в композитах определяли с помощью атомно-абсорбционного анализа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

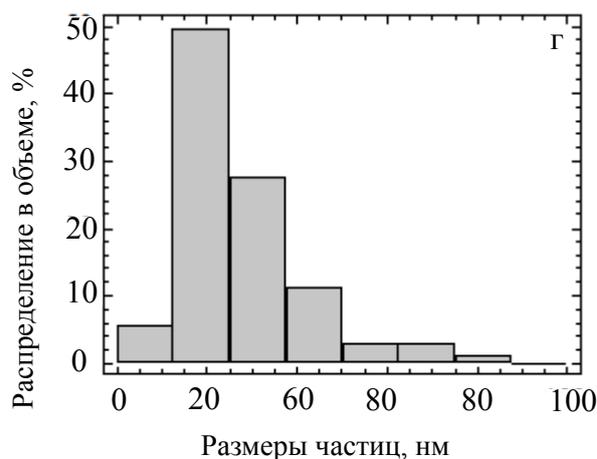
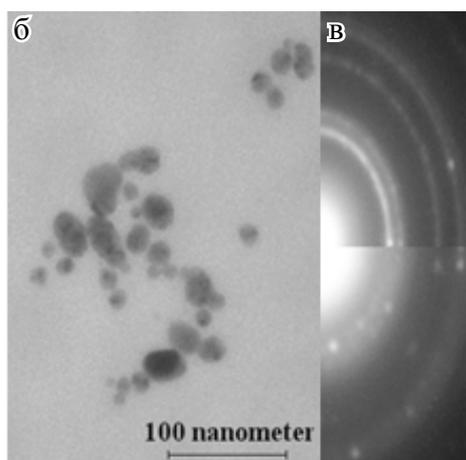
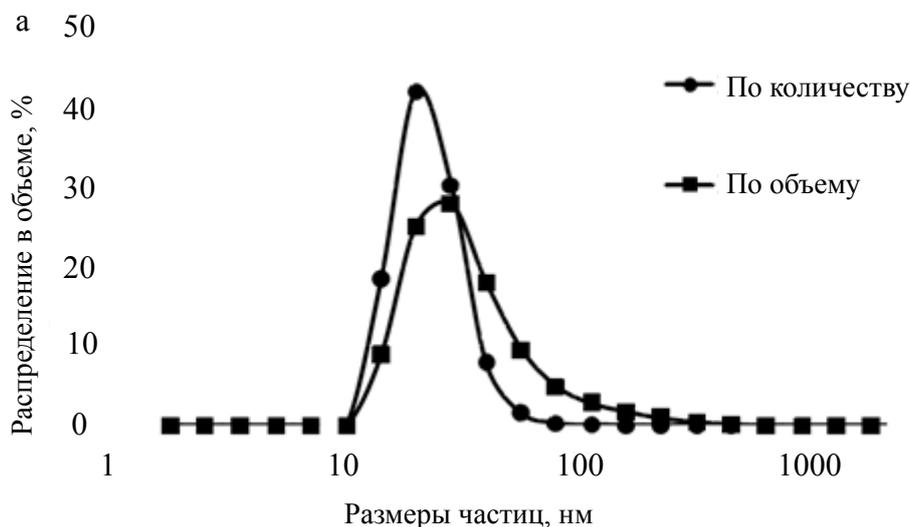
В наших экспериментах после осаждения парового потока происходит изменение цвета дисперсионной среды. В частности, глицерин после облучения паровым потоком серебра из бесцветной прозрачной жидкости приобрел светло-серый оттенок по всему объему, оставаясь при этом прозрачным на протяжении всего времени наблюдения.

Такие же оттенки приобретали ПТГФ и вазелиновое масло. Растительное масло изначально имело светло-желтый цвет, после осаждения парового потока серебра изменило цвет на более темный оттенок желтого цвета. Облучение паровым потоком меди изменило белый цвет исходной матрицы ПТГФ на светло-коричневый оттенок. При просвечивании полученных композитов с помощью лазерного луча наблюдали появление светящегося конуса (эффект Тиндаля). Присутствие данного

оптического эффекта говорит о наличии частиц. Такое рассеивание светового луча характерно для классических коллоидов и является одним из основных его свойств. В исходных жидких матрицах этот оптический эффект отсутствовал.

На рисунке 2 представлены результаты исследования структуры композита (Гли-

церин – H<sub>2</sub>O) + Ag. Распределение частиц по размерам согласно данным ЛКС и гистограмма размеров частиц, полученная с помощью ТЭМ совместно с электронограммами поликристаллического серебра и исследуемых частиц, подтверждают присутствие в жидких матрицах наночастиц Ag со средним размером 20±5 нм.



а – кривые, полученные методом ЛКС; б и в – наноструктура и электронограмма, полученная с помощью ТЭМ. Для сравнения приведена электронограмма поликристаллического серебра; г – гистограмма распределения по размерам наночастиц серебра.  
Рисунок 2 – Структура композита (Глицерин – H<sub>2</sub>O) + Ag

Изменения размеров частиц во времени, полученные последовательным ЛКС измерением, представлены на рисунке 3. Как следует из полученных зависимостей, средний размер наночастиц серебра сохраняется на протяжении более 550 суток с незначительным смещением в сторону более мелких частиц. Наблюдаемое уменьшение размера частиц на протяжении 140 суток измерений можно объяснить оседанием более крупных частиц. Также наблюдалось

изменение цвета дисперсионной среды в более светлые тона. После 140 суток, как видно из рисунка 3, происходит процесс стабилизации среднего размера частиц.

На рисунках 4, 5 представлены размерные зависимости частиц композитов ПТГФ + Ag и ПТГФ + Cu соответственно. Данные композиты сохраняют средний размер частиц на протяжении более чем 250 суток, отклонение не превышает доверительный интервал измерения.

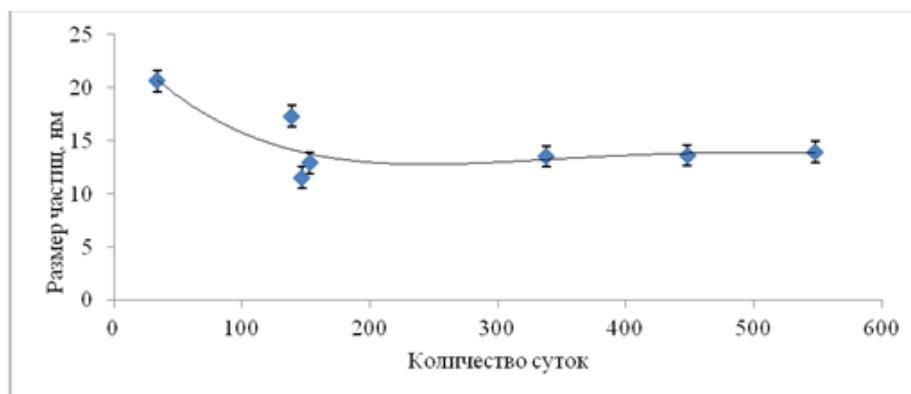


Рисунок 3 – Зависимость размеров частиц композита (Глицерин –  $H_2O$ ) + Ag от времени выдержки. Концентрация Ag 120 мг/л

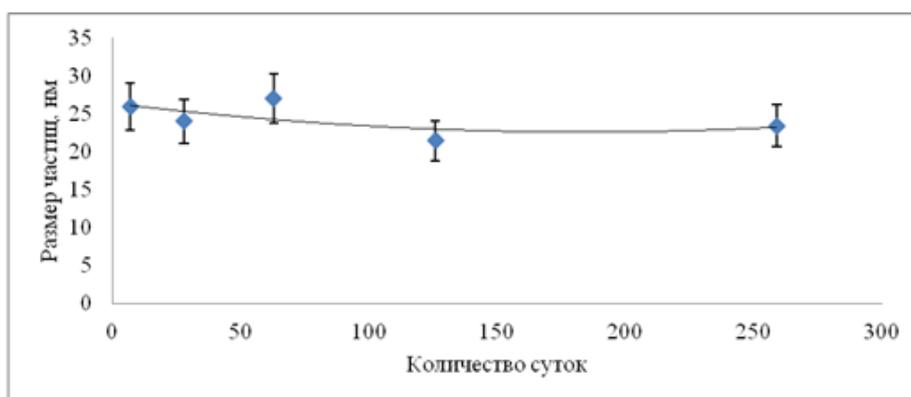


Рисунок 4 – Зависимость размеров частиц композита ПТГФ + Ag от времени выдержки. Концентрация Ag 147 мг/л

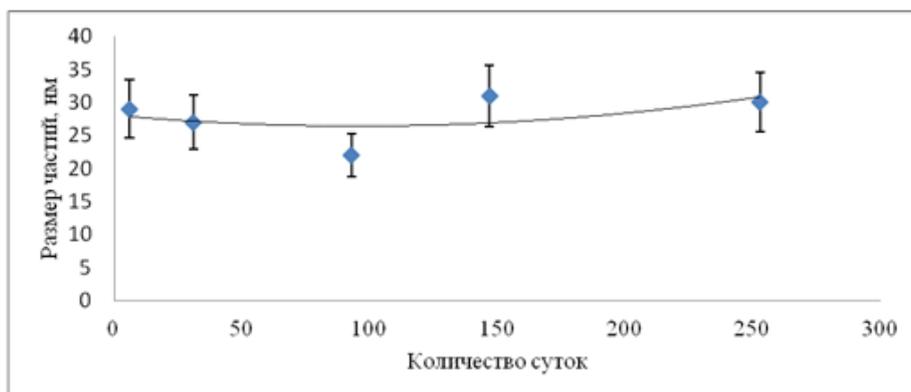


Рисунок 5 – Зависимость размеров частиц композита ПТГФ + Cu от времени выдержки. Концентрация Cu 350 мг/л

На протяжении этого времени (250 суток) не наблюдается появления осадка или изменения цвета жидкого композита, поскольку ПТГФ переходит в твердую фазу при температуре 296 К и, таким образом, становится твердым композитом и процессы седиментации не получают развития.

Следует отметить, что к настоящему

времени на основе описанных выше композитов (ПТГФ + металл) уже разработаны биологически активные термопластичные полиуретановые нанокомпозиты модели.

Термопластичный полиуретановый нанокомпозит пригоден для переработки традиционными методами (экструзией, литьем под давлением и т.д.) для изготов-

ления различных изделий медицинского назначения (защитных пленок и экранов, катетеров, трубок, дренажей и др.)

Временная зависимость размера наночастиц серебра для коллоидной системы на основе вазелинового масла (рисунок 6) подобна системе на основе глицерина (рисунок 3).

Согласно рисунку 6, средний размер частиц серебра составил 35 нм в течение 120 суток. Дальнейшие наблюдения показали уменьшение среднего размера частиц до 25 нм. Данную тенденцию можно объяснить оседанием более крупных частиц в результате седиментации, что подтверждается появлением осадка и изменением

цвета жидкого композита в более светлые оттенки.

Аналогичная методика была применена при изучении жидких композитов на основе растительного масла. Результаты определения стабильности системы льняного масла с частицами серебра представлены на рисунке 7. Данные ЛКС демонстрируют нестабильность среднего размера частиц. Начиная с 60 суток, для льняного масла наблюдается появление осадка и изменение исходного желтого цвета в более светлые оттенки. Подобную зависимость увеличения среднего размера частиц можно объяснить взаимодействием атомов серебра с дисперсионной средой.

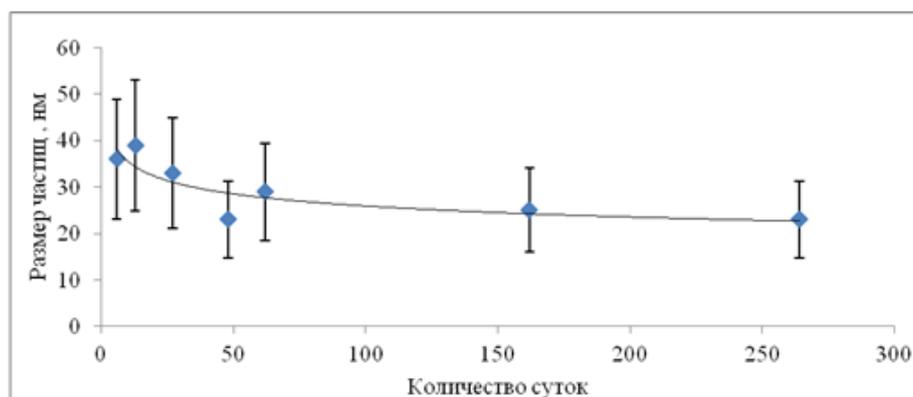


Рисунок 6 – Зависимость размеров частиц композита Вазелиновое масло + Ag от времени выдержки. Концентрация Ag 129 мг/л

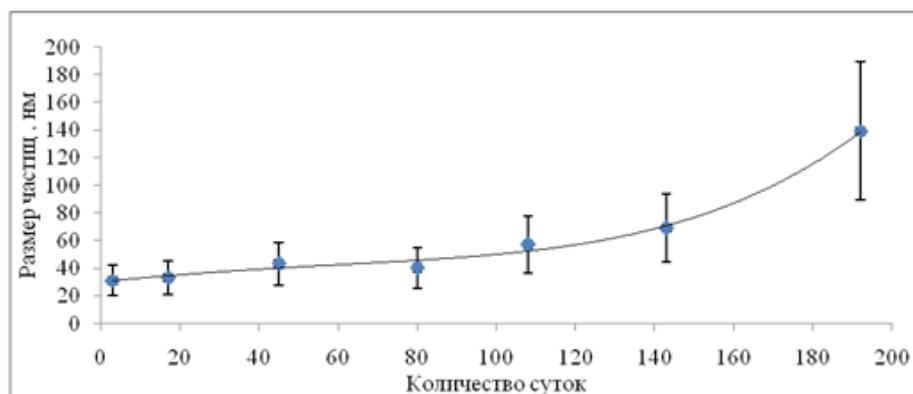


Рисунок 7 – Зависимость размеров частиц композита Льняное масло + Ag от времени выдержки. Концентрация Ag 170 мг/л

Известно, что растительные масла представляют собой сложные многокомпонентные системы, состоящие из смесей триглицеридов и жирных кислот. В свою очередь, основой структуры триглицеридов являются кислотные радикалы, что делает их высоко реакционноспособными.

Жирные кислоты при длительном хранении склонны к автоокислению и прогоранию, данные процессы ускоряются при световом, тепловом и ионизирующем излучении, а также в присутствии в их объеме металлов переменной валентности [20].

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Представленные результаты исследований взаимодействия парового потока серебра и меди, полученного электронно-лучевым испарением в вакууме, с жидкой дисперсионной средой, демонстрируют технологическую возможность одностадийного процесса синтеза коллоидных систем с металлическими наночастицами размером 15–30 нм.

Современные конструкции электронно-лучевого оборудования для испарения веществ в вакууме пригодны для промышленного производства этих субстанций.

**SUMMARY**

V. A. Movchan O. V. Gornostai  
LIQUID-PHASE COLLOIDS OF  
SILVER AND COPPER PRODUCED BY  
ELECTRON BEAM EVAPORATION OF  
METALS IN VACUUM

The article presents an embodiment of the process of electron beam evaporation of silver and copper in vacuum by the method EB-PVD followed by precipitation of the steam flow onto the surface of liquids. Liquids were: glycerol, polytetrahydrofuran, vaseline and flaxseed oil. Size, structure and stability of nanoparticles of silver and copper in the resulting colloids were investigated. Examples of the stability of the composites (colloids) of glycerol, polytetrahydrofuran, vasiline oil with nanoparticles of metal the size of 15–30 nm were presented. Technological capabilities (equipment) production of colloids and the practical application were noted.

Keywords: electron beam EB-PVD technology, colloids, nanoparticles of silver and copper.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Суздалев, И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И. П. Суздалев. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
2. Vajtai, R. Springer Handbook of Nanomaterials / R. Vajtai. – Berlin: Springer, 2013. – 1235 p.
3. Paulo, J. Nanocomposites: materials, manufacturing and engineering / J. Paulo Davim, Constantinos A. Charitidis. – Berlin; Boston: De Gruyter, cop. 2013. – XII. – 211 p.
4. Rao, C. N. R. Nanocrystals: Synthesis

Properties and Applications / C. N. R. Rao, P. J. Thomas, G. U. Kulkarni. – 2007. – 180 p.

5. Уварова, И. В. Наноматериалы медицинского назначения / И. В. Уварова, П. П. Горбик, С. В. Горобец. – Киев.: Наукова думка, 2014. – 488 с.

6. Bhushan, B. Handbook of Nanomaterials Properties / B. Bhushan, D. Luo, S.R. Schriker, W. Sigmund. – Berlin: Springer. – 2014. – 1464 p.

7. Степанов, А. Л. Ионный синтез наночастиц серебра в вязкотекучей эпоксидной смоле / А. Л. Степанов, Р. И. Хайбуллин, В. Ф. Валеев // Журнал технической физики. – 2009. – том 79, вып. 8. – С. 77–82.

8. Wagener, P. Fabrication of nanoparticles and nonmaterial's using laser ablation in liquids / P. Wagener, S. Barcikowski // Laser Technology. – 2011. – P. 20–22.

9. Ерошов, О. И. Структурные свойства кремниевых наночастиц, изготовленных методом импульсной лазерной абляции в жидких средах / О. И. Ерошов, П. А. Перминов, П. К. Кашкаров. – Кристаллография. – 2012. – том 57, № 6. – С. 942–947.

10. Інноваційна технологія виробництва біосумісних нанодезінфектантів нового покоління / Л. Д. Кістерска [та інш.]. – Вісник Національної академії наук України. – 2015. – № 1. – С. 39–48.

11. Movchan, V. A. Inorganic materials and coatings produced by EB PVD / V. A. Movchan. – Surface Engineering – 2006. – Vol. 22. – P. 35–46.

12. Мовчан, Б. А. Наноструктурные покрытия серебра и меди на порошках неорганических и органических веществ, осаждаемые из паровой фазы в вакууме / Б. А. Мовчан, И. С. Ковинский. – Физико-технические проблемы современного материаловедения – К.: Академперіодика, 2013. – Т. 2. – С. 127–139.

13. Мартыненко, Ю. В. Некоторые проблемы образования наночастиц при конденсации / Ю. В. Мартыненко // Вопросы атомной науки и техники. – 2005. – № 1. – С. 18–24.

14. Рогов, А. В. Формирование коллоидного раствора металлических наночастиц при магнетронном напылении на поверхность жидкости / А. В. Рогов, С. С. Фанченко, Н. Е. Белова // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, № 11–12. – С. 101–103.

15. Olenin, A. Y. Mechanisms of metal

nanoparticle formation / A. Y. Olenin // *Nanotechnologies in Russia*. – 2012. – Т. 7, № 5–6. – С. 238–242.

16. Равделя, А. А. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. М. Пономаревой. – Л.: Химия, Изд. 8, 1983. – 200 с.

17. Липатов, Ю. С. Структура и свойства полиуретанов / Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева. – К.: Наукова думка, 1970. – 288 с.

18. Ключева, А. В. Фотон-корреляционная спектроскопия белков / А. В. Ключева, Ю. Н. Левчук, Ю. Н. Набока. – Укр. біохім. журн. – 2002. – 74, № 5. – С. 12–26.

19. Данилович, Ю. В. Тестування змін розмірів міоцитів матки за дії модуляторів її скоротливої активності методом фотонної

кореляційної спектроскопії / Ю. В. Данилович, О. Ю. Чуніхін, Г. В. Данилович // *Фізіологічний журнал*. – 2013. – Том 59, № 1. – С. 32–40.

20. Химия жиров / Б. Н. Тютюнников [и др.]. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Колос, 1992. – 448 с.

**Адрес для корреспонденции:**

01005, Украина,  
г. Киев, ул. Антоновича, 68,  
Международный центр электронно-лучевых технологий института электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины,  
тел. +3(8044)287-60-41,  
e-mail: movchan@paton-icebt.kiev.ua,  
Мовчан Б.А.

Поступила 09.03.2016 г.

С. Г. Стёпин

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЖИДКОФАЗНОГО  
ОКИСЛЕНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ**

Витебский государственный ордена Дружбы народов медицинский университет

*Исследованы кинетические закономерности инициированного окисления ряда третичных ацетиленовых спиртов молекулярным кислородом. Определены значения отношения констант скоростей роста цепи к корню квадратному обрыва цепи, предэкспоненциальных множителей, энергий активации, энтальпий активации, энтропий активации и стандартных свободных энергий активации. Установлена более высокая окисляемость спиртов, содержащих изопропилацетиленовые фрагменты по сравнению с циклогексилацетиленовыми фрагментами и тормозящее влияние межмолекулярных водородных связей на процесс окисления.*

*Ключевые слова: жидкофазное окисление, ацетиленовые спирты, кинетика окисления.*

**ВВЕДЕНИЕ**

Жидкофазное окисление органических соединений молекулярным кислородом является самым экономичным и экологически чистым способом получения кислородсодержащих соединений [1]. Пероксидное окисление в биологических системах приводит к возникновению более 50 видов различных заболеваний человека [2]. Радикально-цепное окисление лекарственных средств и вспомогательных продуктов для производства лекарственных форм является одной из основных причин снижения сроков хранения лекарственных средств. В настоящее время изучена кинетика и механизм жидкофазного

окисления алканов, алкенов, алкилароматических углеводородов и их кислородсодержащих производных [1, 3]. Кинетические закономерности окисления ацетиленовых соединений и их производных в настоящее время практически не изучены.

При жидкофазном окислении ацетиленовых соединений атака кислорода происходит в  $\alpha$ -положение к тройной связи с образованием ацетиленовых гидропероксидов [4, 5]. Инициированное азобисизобутиронитрилом (АИБН) окисление ацетиленовых спиртов (RH) при избытке кислорода происходит по известному радикально-цепному механизму, включающему зарождение (0-0'), продолжение (1-2), вырожденное