



чением указанного галогена. Простота предлагаемого технологического процесса позволяет создавать передвижные мобильные комплексы по получению твердых концентратов йода из природных рассолов, непосредственно на местах их нахождения, вовлекая в оборот сырье с повышенными концентрациями йодид-ионов.

Список литературы

1. Ксензенко В.И. Химия и технология брома, йода и их соединений. М., 1995. 200 с.
2. Тахаутдинов Ш.Ф. Перспективы освоения гидроминеральных ресурсов нефтяных месторождений Урало-Поволжья // Экология. 1998. №7. С.77–80.
3. Печелина Г. Рассол полезен не только по утрам // Нефть и капитал. 2000. №11. С.52–54.
4. Анисимов Л.А. Обнаружение йодных вод в Нижнем Поволжье // Геохимия. 1981. №7. С.1072–1076.
5. Анисимов Л.А., Новиков А.А. Пластовые воды глубоких отложений девона Нижнего Поволжья // Докл. АН СССР. 1977. Т.236, №1. С.188.
6. Дьяконов В.П. Подземные воды на нефтяных месторождениях Западной Сибири – перспективная сырьевая база для создания йодной промышленности России // Рос. хим. журн. 1995. Т.39, №5. С.113–114.
7. Посохов Е.В. Минеральные воды. Лечебные, промышленные, энергетические. Л., 1977. 240 с.
8. Временные рекомендации по обоснованию попутных вод нефтяных месторождений в качестве минерального сырья / сост. М.В. Ефремочкин, Р.И. Иовчев, А.А. Бездетный. М., 1987. 70 с.

9. Исследование попутных вод нефтяных и газоконденсатных месторождений с целью поиска микроэлементов по объектам ПО «Саратовнефтегаз»: отчет №1423639 242 / НВНИИГТ; исполн.: Н.В. Клычев. Саратов, 1994. 30 с.
10. Пат. 2190700 РФ, Кл. С1. Способ извлечения йода и брома из природных вод / Головня В.А., Голубева Т.Е., Коноплева Л.В. и др.; заявл. 09.01.2002; опубл. 2002.
11. Ксензенко В.И., Тарчигина Н.И., Губарева Е.Ю. Извлечение брома из рассолов волокнистым ионообменником ПАН-АВ-17 // Извлечение йода, брома и микрокомпонентов жидкими и твердыми сорбентами в йодобромных производствах: тез. докл. Всесоюз. совещ. Черкассы, 1987. С.23–24.
12. Пат. 2060929 РФ, Кл. С1. Способ извлечения йода и брома из растворов / Самойлов Ю.М., Исупов В.П.; заявл. 11.07.1993; опубл. 1996.
13. Костромин Г.А., Жилин Ю.Н., Кочаров Р.Г. Ультрафильтрация йодсодержащих растворов в присутствии водорастворимых полимеров // Извлечение йода, брома и микрокомпонентов жидкими и твердыми сорбентами в йодобромных производствах: тез. докл. Всесоюз. совещ. Черкассы, 1987. С.11.
14. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М., 1965. 976 с.
15. Иванов И.М., Гиндин Л.М., Чичагова Г.Н. Экстракционный анионообменный ряд // Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. Хим. науки. 1967. №7, вып.3. С.100–104.
16. Шмидт В.С., Межов Э.А. Строение и экстракционная способность аминов и их солей // Успехи химии. 1965. №34. С.1388.
17. Шмидт В.С., Шестериков В.Н., Межов Э.А. Растворимость солей аминов в малополярных растворителях и влияние разбавителей на экстракционные свойства солей аминов // Успехи химии. 1967. Т.36, вып.12. С.2167–2194.
18. Ефремочкин Н.В., Бездетный А.А. Прогноз ресурсов попутных вод нефтяных месторождений // Разведка и охрана недр. 1983. №12. С.45–48.

УДК 542.06:546.56+615.4

СИНТЕЗ И БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА МЕДИ

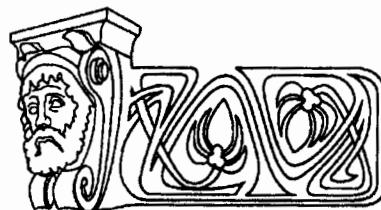
С. Ю. Доронин, Р. К. Чернова, В. В. Алипов*, Г. М. Белолиптицева, М. С. Лебедев*, О. Г. Шаповал*

Саратовский государственный университет
E-mail: Chemov-ia@yandex.ru, DoroninSU@mail.ru

* Саратовский государственный медицинский университет
E-mail: l_maximus@mail.ru

Показана возможность применения ультрадисперсного порошка меди, полученного термоллизом оксалата меди, в качестве бицидной добавки. Антибактериальная активность меди при концентрации выше 1 мг/мл установлена в отношении клинического штамма *Staphylococcus aureus* № 92.

Ключевые слова: ультрадисперсный порошок меди, термоллиз, антибактериальная активность.



Synthesis and Bactericidal Properties of the Ultradisperse Powder of Copper

S. Yu. Doronin, R. K. Chernova, V. V. Alipov*, G. M. Beloliptseva, M. S. Lebedev, O. G. Shapoval

Possibility of application of an ultradisperse powder of the copper received by temperature destruction of copper oxalate, as a biocidal

additive is shown. Antibacterial activity copper at concentration above 1 mg/ml is established concerning clinical *Staphylococcus aureus* № 92.

Key words: ultradisperse powder of the copper, temperature destruction, antibacterial activity.

Создание биоцидных композиционных материалов, содержащих наночастицы металлов или их ультрадисперсные порошки, является перспективным направлением в медицине [1–3]. Известно, что антибактериальную активность, наряду с традиционными золотом и серебром [4], могут проявлять и другие металлы, полученные в виде порошков с нанометровым размером зерен, например медь, цинк, железо [5–7]. Однако получение ультрадисперсных порошков последних сопряжено с их чрезвычайной нестабильностью, легкостью окисления на воздухе, что осложняет применение таких металлов при создании различных биоцидных композиций.

Для синтеза наноразмерных порошков металлов применяют различные способы и подходы: термохимическое и фотохимическое разложение солей; химическое и электрохимическое восстановление соединений металлов; химическую гомогенизацию (молекулярное смешение); золь-гель технологии; применение нанореакторов дифильных соединений и др. [8–10]. Важным аспектом при получении таких материалов является их размер, который не только влияет на свойства нанопорошка, но и обуславливает применение конкретных способов стабилизации наночастиц металлов, что не всегда является желательным для дальнейшего их диспергирования, например, в полимерные биосовместимые матрицы. Кроме того, исследование биоцидных свойств самих нанопорошков металлов, «заклученных» в какой-либо консервант, и композитов на их основе является не вполне корректным, поскольку в этом случае влияние на бактерицидные свойства оказывает не столько сам металл, а матрица, в которой он стабилизирован.

В настоящей работе представлены результаты синтеза и оценки биоцидных свойств ультрадисперсных порошков меди, полученных термолизом в токе оксида углерода оксалата меди. Последний синтезировали из ацетата меди (х.ч.) и щавелевой кислоты (х.ч.). Для вышеуказанных целей высу-

шенный при 105°C порошок оксалата меди равномерно распределяли на фарфоровых лодочках, которые предварительно обрабатывали азотной кислотой (1:1) и прокаливали до постоянной массы в муфеле при 800°C. Лодочки с оксалатом меди помещали в кварцевую трубку, соединенную с аппаратом Кипа (подготовленным для получения CO₂) и поглотительными склянками с водой (абсорбция HCl) и прокаленным CaCl₂ (удаление влаги). Установлено, что таким способом удается получить ультрадисперсный порошок меди (рис. 1), состоящий из ее кластеров, включающих фрагменты от 40 до 250 нм и обладающих повышенной устойчивостью на воздухе (табл. 1).

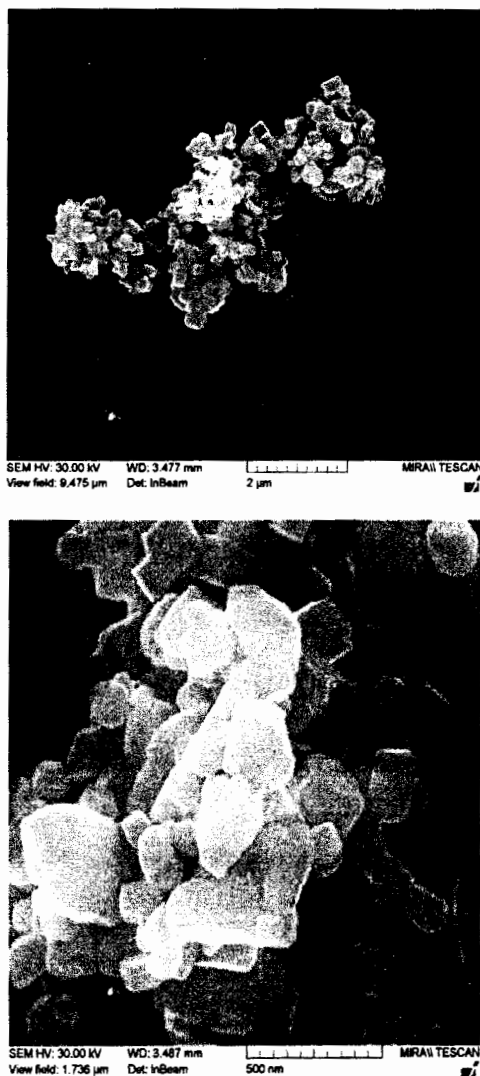


Рис. 1. Электронные фотографии кластеризованных частиц меди, полученных термолизом оксалата меди (зарегистрированы в лаборатории диагностики наноматериалов и структур ОНИ наноструктур и биосистем СГУ)



Таблица 1

Динамика изменения содержания меди и кислорода (мас. %) в синтезированных образцах меди (1–3)

Образец меди / параметр	1-е сутки		2-е сутки		3-и сутки		4-е сутки		5-е сутки	
	O	Cu	O	Cu	O	Cu	O	Cu	O	Cu
1	14.08	85.92	14.64	85.36	14.15	85.85	15.20	84.80	15.23	84.77
2	13.35	86.65	14.51	85.49	14.68	85.32	14.81	85.19	15.10	84.90
3	13.39	86.61	14.62	85.38	14.12	85.88	15.02	84.98	14.60	85.40
Среднее	13.61	86.39	14.59	85.41	14.32	85.68	15.01	84.99	14.98	85.02
S*	0.42	0.42	0.07	0.07	0.32	0.32	0.20	0.20	0.33	0.33
Макс.	14.08	86.65	14.64	85.49	14.68	85.88	15.20	85.19	15.23	85.40
Мин.	13.35	85.92	14.51	85.36	14.12	85.32	14.81	84.80	14.60	84.77

* S – стандартное отклонение.

Как видно из данных табл. 1, содержание кислорода в ультрадисперсном порошке меди, хранящемся на открытом воздухе, остается постоянным (13,6–15,0%) в пределах ошибки измерений. Установлено, что на характер образующихся ультрадисперсных частиц меди оказывают влияние такие факторы, как степень чистоты исходных реактивов; концентрация соли меди и щавелевой кислоты (оксалата аммония) в реакции осаждения оксалата меди; температура разложения оксалата меди; пробоподготовка фарфоровой посуды для термолиза оксалата меди.

Антимикробную активность синтезированных образцов ультрадисперсного порошка меди изучали в отношении клинического штамма *Staphylococcus aureus* с лабораторным шифром №92. Из порошка меди готовили суспензию концентрацией 2 мг/мл в физиологическом растворе хлорида натрия. Определенные объемы данной суспензии вносили в ряд пробирок с физиологическим раствором хлорида натрия, создавая концентрации 1000, 100, 10 и 1 мкг/мл [7]. Микробная нагрузка составляла 3×10^4 микробных тел/мл (по стандарту мутности МакФарланда) сразу и через 1, 2, 3 ч по мере культивирования делали мерный высев (по 0,1 мл) на чашки с мясопептонным агаром, которые инкубировали при 37°C в условиях постоянного перемешивания со скоростью 50 оборотов в минуту. Через 24 ч подсчитывали количество выросших колоний (рис. 2).

При проведении статистической обработки руководствовались методикой определения среднего квадратичного отклонения найденных в опыте значений, предложенной И.П. Ашмариним и А.А. Горобьевым [11].

Во всех опытных вариантах полученные количества колоний сразу после посева соответствовали ожидаемым значениям (табл. 2).

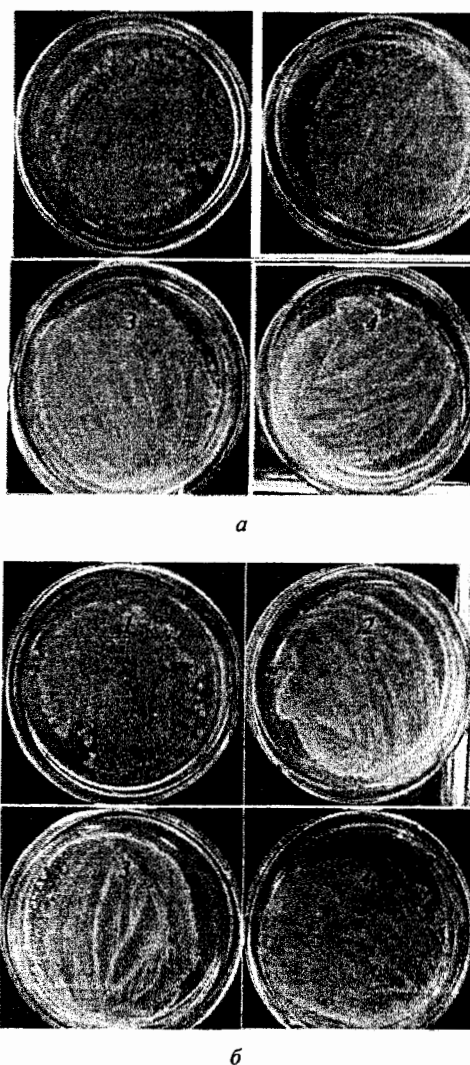


Рис. 2. Кинетика развития микробных популяций стафилококка (*Staphylococcus aureus*) в отсутствие (а) и присутствии ультрадисперсной меди: б – 1 мкг/мл спустя: 1 – 0 ч; 2 – 1 ч; 3 – 2 ч; 4 – 3 ч



Таблица 2

Количество колоний штамма *S. aureus* №92
в зависимости от времени высева

Концентрация меди, мкг/мл	Время высева, ч			
	0	1	2	3
К*	3350 ± 5,0	Газон	Газон	Газон
1	3130 ± 2,5	Газон	Газон	Газон
10	3263 ± 5,2	3150 ± 4,0	0	0
100	3240 ± 1,4	0	0	0
1000	3118 ± 6,6	0	0	0

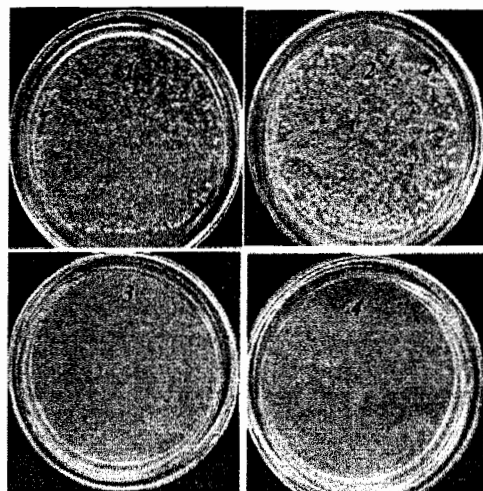
* К – контрольный вариант штамма (физиологический раствор хлорида натрия без ультрадисперсного порошка меди).

При концентрации ультрадисперсного порошка меди 1000 и 100 мкг/мл по мере культивирования (1, 2 и 3 ч) отмечалось резкое снижение количества клеток опытного штамма, о чем свидетельствует отсутствие колоний на чашках при росте в виде газона в контрольном варианте. Подобные изменения отмечены и при концентрации меди 10 мкг/мл. Очевидно, что концентрация 1 мкг/мл не оказывала влияния на рост опытной культуры.

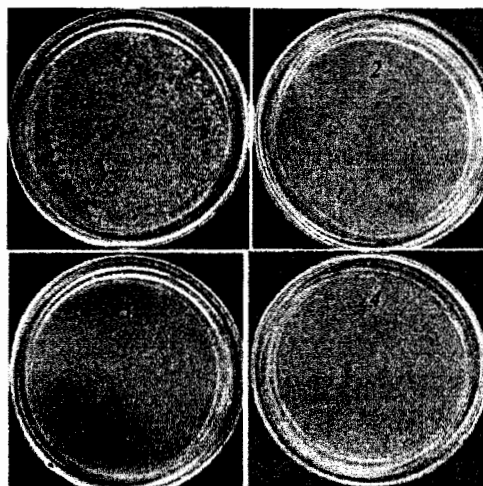
Таким образом, проведенные исследования показали перспективность применения синтезированной ультрадисперсной меди в качестве биоцидной добавки при создании, например антибактериальных биосовместимых композитных материалов.

Список литературы

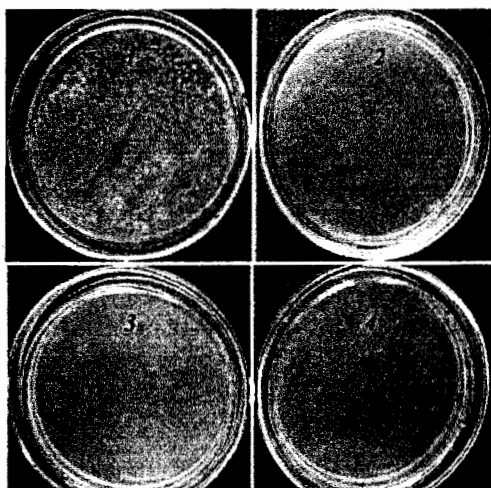
1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М., 2000. 672 с.
2. Гарасько Е.В. Антимикробные свойства специальной ткани // Журн. микробиологии, эпидемиологии, иммунологии. 1973. №8. С.54–56.
3. Гарасько Е.В., Тесакова М.В., Чуловская С.А., Парфенюк В.И. Применение наноразмерных медьсодержащих порошков в качестве эффективных биоцидных препаратов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т.51. С.116–119.
4. Гарасько Е.В., Тесакова М.В., Чуловская С.А., Парфенюк В.И. Применение наноразмерных частиц серебра в медицине // Вестн. Ивановской медицинской академии. 2008. №3–4. С.30–34.
5. Чуловская С.А., Парфенюк В.И., Лилин С.А., Гиричев Г.В. Электрохимический синтез и высокотемпературные исследования наноразмерных медьсодержащих порошков // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т.49, №1. С.35–39.
6. Чуловская С.А., Лилин С.А., Парфенюк В.И., Гиричев Г.В. Физико-химические свойства ультрадисперсных медьсодержащих порошков, полученных методом катодного восстановления // Журн. физ. химии. 2006. Т.80, №2. С.332–335.



в



г



д

Рис. 2. Продолжение. Кинетика развития микробных популяций стафилококка (*Staphylococcus aureus*) в присутствии ультрадисперсной меди (в – 10 мкг/мл; г – 100 мкг/мл; д – 1,0 мг/мл) спустя: 1 – 0 ч; 2 – 1 ч; 3 – 2 ч; 4 – 3 ч



7. Изучение антибактериального действия наночастиц меди и железа на клинические штаммы *Staphylococcus aureus* / И.В. Бабушкина, В.Б. Бородулин, Г.В. Коршунов и др. // Саратов. науч.-мед. журн. 2010. Т.6, №1. С.11–14.

8. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М., 2005. 416 с.

9. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург, 1998. 199 с.

10. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М., 2007. 336 с.

11. Ашмарин И.П., Воробьев А.А. Статистические методы в микробиологических исследованиях. Л., 1962. 180 с.

УДК 591.477.14-036:532.135

ОЦЕНКА ВОЛОКНООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ХИТОЗАНА ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ ПАРАМЕТРАМ РАСТВОРА ПОЛИМЕРА

Е. В. Козырева, Ю. А. Дмитриев*, А. Б. Шиповская**, Л. Ю. Коссович***

Саратовский государственный университет

ОНИ наноструктур и биосистем, отдел высокомолекулярных соединений

E-mail: kozyreva-ev@yandex.ru

* ОНИ наноструктур и биосистем, отдел электроформования полимеров

E-mail: komsland@mail.ru

** Институт химии, базовая кафедра полимеров

E-mail: shipovskayaab@rambler.ru

*** Механико-математический факультет, кафедра математической теории упругости и биомеханики

E-mail: rector@sgu.ru



Представлены результаты изучения физико-химических свойств концентрированного уксусно-кислого раствора хитозана с добавкой стабилизирующего агента (0.05% от массы раствора), позволяющие констатировать высокую волокнообразующую способность полимера. Проведена качественная и количественная оценка процесса формирования волокна из раствора хитозана под действием электрического поля высокой напряженности. Получены волокна из хитозана со средним диаметром 280 нм, построена функция распределения волокон по размерам.

Ключевые слова: раствор хитозана, реология, поверхностное натяжение, электропроводность, нановолокно.

Estimation of Fiber-Forming Ability of Chitosan by Physicochemical Parameters of Its Solutions

E. V. Kozyreva, Yu. A. Dmitriev, A. B. Shipovskaya, L. Yu. Kossovich

The paper discusses the results of studying the physicochemical properties of a concentrated acetic-acid solution of chitosan with a stabilized agent added (0.05% of the solution weight), which enables a high fiber-forming ability of the polymer to be revealed. The process of fiber formation from chitosan solution under the action of an electric high-intense field was estimated qualitatively and quantitatively. Chitosan fibers with an average diameter of 280 nm have been obtained, their size-distribution function has been plotted.

Key words: chitosan solution, rheology, surface tension, conductivity, nanofiber.

В настоящее время активизировался научно-исследовательский поиск в области получения нановолокон и нетканых материалов методом электростатического формования из раствора полимера, в частности из раствора хитозана [1–6]. Интерес к электропряденым нетканым материалам обусловлен их особы-

ми свойствами, определяемыми малым размером (диаметром) нановолокна, отсутствием протяженных дефектов, высокой удельной поверхностью материала и др. Основными параметрами электроформования волокна из прядильной композиции являются вязкость, теплота активации вязкого течения, удельная электропроводность и поверхностное натяжение раствора полимера.

Цель настоящей работы – изучение физико-химических свойств раствора хитозана в концентрированной уксусной кислоте для оценки волокнообразующей способности полимера, а также электроформование волокна, определение его диаметра и функции распределения по размерам.

Для исследования выбран промышленный образец хитозана со средневязкостной молекулярной массой 200 кДа, степенью деацетилирования 82 моль.% производства ЗАО «Биопрогресс» (г. Щелково). Раствор хитозана концентрации 5 мас.% в 70%-ной уксусной кислоте готовили растворением навески порошка полимера при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении в течение одних сут. Для приготовления прядильной композиции раствор хитозана стабилизировали введением модификатора в количестве 0.05% от массы раствора.