# ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОНДЕНСАТОВ NaCl–Ag, NaCl–Cu И СИНТЕЗ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ

## Ю.А. Курапов, Г.Г. Дидикин, С.Е. Литвин, С.М. Романенко, В.В. Борецкий

ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины. 03150, г. Киев, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Исследован широкий круг характеристик и свойств новых материалов для медицины (размерных характеристик и фазового состава наночастиц, возможностей приготовления и стабилизации коллоидных систем). Приготовлены стабильные водные коллоидные системы с наночастицами серебра и меди. Источником наночастиц меди и серебра были пористые конденсаты композиции NaCl–Ag и NaCl–Cu, полученные способом электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме. Стабилизаторами коллоидных систем служили поверхностно-активные вещества — альбумин, полисахариды и поливиниловый спирт. Распределение частиц по размерам в коллоидных системах выполнено с использованием метода динамического рассеяния света. Библиогр. 24, табл. 3, рис. 8.

Ключевые слова: электронно-лучевое испарение и конденсация (EB-PVD); наночастицы; серебро; медь; поверхностно-активное вещество; динамическое рассеяние света; коллоидная система

Успехи в использовании нанотехнологий зависят от возможностей способов промышленного производства наноматериалов. Наиболее развитыми на сегодня являются электронно-импульсные и плазменные технологии [1–4]. Сравнительный анализ известных в литературе способов получения металлических наноматериалов (химический или физический) показывает, что более перспективным является физический, поскольку полученные с помощью химических способов наноматериалы могут иметь примеси исходных соединений [1–5]. Производительность химических способов получения наночастиц не может конкурировать с способом молекулярных пучков [6, 7].

В области медицины широко используются препараты с наночастицами серебра, меди и железа. Особое внимание уделяется препаратам с наночастицами серебра и меди как альтернатива традиционным антимикробным, противогрибковым и дезинфицирующим средствам. Наночастицы (НЧ) серебра, в частности, находят применение при создании костных имплантов [3, 4]. На серебре, в отличие от антисептических препаратов, не развивается бактериальная устойчивость, при этом его можно использовать в меньших концентрациях, чем антисептик, с минимальным токсическим воздействием на живой организм. НЧ серебра стимулируют работу иммунной системы, стабилизируют обмен веществ в организме и обеззараживают более 100 видов опасных бактерий, вирусов и грибов [8]. Для сравнения, антибактериальный спектр любого антибиотика распространяется максимум на 5...10 штаммов микроорганизмов.

Медь жизненно необходимый элемент для живых организмов. Она является кофактором — элементом небелковой природы, активатором более 20 ферментных систем в живом организме, которые обеспечивают многочисленные процессы жизнедеятельности организма и устойчивость его к инфекциям. Медь значительно усиливает действие препаратов серебра [4, 8.].

Для решения проблем промышленного производства, в том числе и для медицины, широкие возможности открывает физический способ получения металлических наноматериалов — электронно-лучевое испарение и осаждение в вакууме [6, 7, 9]. При одновременном испарении материалов из нескольких источников открываются возможности соосаждения их паровых потоков, что создает условия для синтеза композитных структур с заданным соотношением компонентов. В качестве компонента — матрицы композитной структуры, находит применение хлорид натрия [10, 11]. Полученные с матрицей NaCl наноматериалы приемлемы для приготовления водных коллоидных систем (KC).

В данной работе обсуждаются экспериментальные способы получения устойчивых КС с НЧ серебра и меди и исследовано влияние природы и концентрации поверхностно-активных веществ (ПАВ) на устойчивость полученных КС. Наночастицы Аg и Си получены способом конденсации молекулярных пучков.

**Техника** эксперимента. В работе использован высокопроизводительный способ получения наночастиц электронно-лучевым испарением и конден-

С.Е. Литвин — https://orcid.org/0000-0001-6113-5038

сацией в вакууме, который позволяет испарять неорганические материалы и обеспечивает возможность четкой фиксации и регулирования размера наночастиц при их осаждении. Сущность способа состоит в испарении твердых исходных материалов из двух источников и фиксацией одним их них, называемого матрицей, другого — наночастицами (НЧ) при конденсации паров металла на охлаждаемой подложке. Исходными материалами могут служить Ад, Си, Fe, Ni и др. металлы, в том числе сплавы металлов и их окислы. В качестве матрицы, фиксирующей НЧ, используют твердый, растворимый в жидкости, материал. Электронно-лучевым нагревом одновременно испаряют исходный материал и матрицу, при этом концентрация матрицы может составлять от 99 до 70 % в общем составе композиции. Паровую фазу осаждают на подложку, температуру которой поддерживают при определенном значении ниже температуры затвердевания матрицы. В результате получают конденсат с наночастицами заданного размера, зафиксированных в твердой матрице, причем размер НЧ можно регулировать определенной температурой подложки при осаждении паров.

Кроме того, путем увеличения объемов испаряемых материалов, мощности оборудования для испарения, площади поверхности подложки и продолжительности процесса испарения можно регулировать в широких пределах процесс получения наночастиц. Существенным и важным преимуществом в качестве фиксирующего НЧ материала матрицы является использование твердого, растворимого в жидкости неорганического материала, выбранного из группы, включающей соли щелочных, щелочноземельных металлов и их смесей.

Электронно-лучевая технология позволяет испарять матрицу одновременно с неорганическим материалом и, тем самым, надежно фиксировать в объеме матрицы размер наночастиц материала при конденсации их на подложке. Кроме того, достаточно высокие температуры плавления испаряемых материалов позволяют нагревать подложку в широком диапазоне температур и, тем самым, регулировать размер получаемых НЧ. Наночастицы материала можно извлекать из указанного конденсата растворением его, по меньшей мере, в одной жидкости и стабилизировать их ПАВ, растворенным в указанной жидкости, что значительно упрощает процесс выделения их из матрицы. Это позволило исключить необходимость разделения стадий получения и стабилизации наночастиц. Стабилизированные в твердой матрице наночастицы могут продолжительное время храниться без нарушения их размерности. Процесс же стабилизации НЧ в КС осуществляется на конечной стадии при растворении конденсата и приготовлении коллоидных систем.

Наконец, электронно-лучевая технология позволяет получать КС, содержащие наночастицы материала заданного размера, в которой, благодаря жесткой фиксации размера получаемых наночастиц в матрице, НЧ малых размеров не агрегируют на стадии получения и последующего хранения. Это обеспечивает приготовление КС с заданным размером наночастиц.

Требующиеся для экспериментов дисперсные порошки с НЧ серебра и меди получали с помощью одновременного электронно-лучевого испарения электронными лучами (ЭЛ) из двух независимых источников веществ А (NaCl) и В (Ag, Cu) и конденсации смешанного парового потока на вращающуюся подложку на электронно-лучевой установке УЭ-109, сконструированной и изготовленной в Институте электросварки им. Е.О. Патона НАНУ (рис. 1). Состав и толщину получаемых конденсатов регулировали скоростью испарения веществ А и В и продолжительностью процесса. Испарение NaCl и металлов (Ag и Cu) осуществляли из охлаждаемого медного тигля. Неподвижная медная водоохлаждаемая подложка располагалась над поверхностью испарителей на расстоянии 300 мм. Скорость конденсации смешанного парового потока составляла 2,5...6,5 мкм/мин, толщина конденсата — 180...260 мкм, температура на поверхности конденсации — 25...45 °C, которая контролировалась термопарой хромель-алюмель в двух точках [12].

Исследование структуры и фазового состава частиц металлов выполняли методом трансмиссионной электронной микроскопии на микроскопе HITACHI H-800 при ускоряющем напряжении



Рис. 1. Технологическая схема электронно-лучевого процесса получения конденсатов композиции NaCl-Me

ISSN 2415-8445 СУЧАСНА ЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГІЯ, № 2, 2020

Химический	Содержание примесей в конденсате, мас. %		
элемент	NaCl–Ag	NaCl–Cu	
Al	$0,059 \pm 0,007$	$0,001 \pm 0,0006$	
Ca	$0,13 \pm 0,07$	$0,006 \pm 0,002$	
Cd	< 0,0001	< 0,0001	
Cr	$0,0064 \pm 0,003$	< 0,0002	
Fe	$0,34 \pm 0,06$	$0,01 \pm 0,008$	
Mg	$0,16 \pm 0,042$	$0,0001 \pm 0,0001$	
Mn	$0,0065 \pm 0,002$	$0,0004 \pm 0,0001$	
Na	$0,033 \pm 0,004$	$0,14 \pm 0,054$	
Ni	< 0,0005	$0,0011 \pm 0,0004$	
Pb	$0,0026 \pm 0,0005$	< 0,001	
V	< 0,0005	$0,001 \pm 0,0001$	
Zn	$0,013 \pm 0,0012$	$0,0002 \pm 0,0001$	

Таблица 1. Состав примесей химических элементов в конденсатах NaCl-16 мас. % Ад и NaCl-19 мас. % Си

100...150 кВ и рентгенофазового анализа. Дифрактограммы образцов регистрировали на дифрактометре ДРОН-4-07 в излучении Си Кα линии анода с никелевым фильтром в отраженном пучке при геометрии съемки по Брэггу-Брентано в угловом интервале 10..80° с шагом 0,05. Фазовый состав, содержание фаз и средний размер кристаллитов (уравнение Шеррера) приведены в табл. 1. Полуколичественный фазовый анализ выполняли с помощью программы Match. Распределение по размерам наночастиц в КС исследовали методом динамического рассеяния света [13, 14] на лазерном корреляционном спектрометре «Zeta Sizer-3» фирмы «Malvern», Великобритания. Спектрометр был оборудован коррелятором (Multi Computing Correlator Type 7032ce). Расчет объемного или количественного относительного процента распределения наночастиц по классам (relative % in class) в зависимости от их гидродинамического размера проводили из экспериментально полученной автокорреляционной функции с помощью программы PCS Size Mode v.1.61 в режиме CONTIN. Концентрация серебра и меди в КС, а также состав примесей других химических элементов в конденсатах определяли с помощью метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП) на приборе Optima 2 100 DV фирмы «Perkin Elmer» (США) в соответствии с методами [15–17].

Результаты исследований. Высокая активность наночастиц металлов приводит к тому, что их существование в свободном виде, без взаимодействия с окружающей средой, возможно только в вакууме. Полученные конденсаты композиции NaCl-Ag и NaCl-Cu имели развитую открытую микро- и наноразмерную пористость солевой матрицы. После разгерметизации вакуумной камеры электронно-лучевой установки конденсат адсорбировал влагу и кислород воздуха поверхностью наночастиц металла, находящихся в солевой матрице, вследствие развитой открытой микро- и наноразмерной пористости солевой матрицы [18]. В результате в отделенном от поверхности подложки конденсате наночастицы присутствуют в виде меди и серебра и оксидов Си.О. СиО, являясь хорошими антибактериальными агентами [19].

Низкая термодинамическая устойчивость оксидов серебра не позволила прямо идентифицировать их методами трансмиссионной электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Хотя метод термогравиметрического анализа свидетельствует о процессах трансформации в системе Ag–O, и если считать, что наночастицы серебра имеют на своей поверхности тонкую пленку оксида серебра в виде фазы Ag<sub>2</sub>O [20], то она разлагается при температуре 430 °C [21]. Метод рентгенофазового анализа показал, что при среднем содержании меди (20...30 мас. %) в конденсате NaCl–Cu присутствуют фазы Cu<sub>2</sub>O и CuO [22].

Структура конденсата NaCl-Cu в поперечном сечении и полученный после его измельчения в фарфоровой ступке порошок показаны на рис. 2. С





Время, сутки	0,1		0,5		2	,5	5,0
Номер образца	1	2		3	2	4	5
3	5/100	4/100	_	_	_	_	4/100
7	5/100	4/100	14/99	410/1	12/99	400/1	4/100
84	-	_	-	-	16/99	370/1	-
253	-	_	14/99	-	-	-	-
385	-	_	_	_	40/55	380/45	-
Примечание. В	числителе указан	и средний измере	нный размер час	стиц, в знаменате	еле — количество	их по объему.	

Таблица 2. Распределение частиц по объему в КС H<sub>2</sub>O–NaCl–Ag–альбумин в зависимости от концентрации альбумина, об. %

использованием порошков NaCl-Ag и NaCl-Cu готовили КС с наночастицами серебра и оксидов меди.

Хотя физический способ получения НЧ металлов считается более чистым в сравнении с химическим, однако исходные эталонные слитки и хлорид натрия могут иметь незначительные примеси химических элементов. Поэтому оценивали элементный состав конденсатов NaCl-Ag и NaCl-Cu с помощью метода АЭС ИСП на содержание примесей химических элементов. Учитывая, что характерной особенностью наноматериалов для биотехнологии является их исключительное специфическое действие на живой организм, важным моментом в процессе дальнейших исследований был выбор дисперсной системы. Способ получения НЧ серебра и оксидов меди требовал выбора состава КС, которые имели бы стабильные характеристики размеров и концентрации частиц во времени, что является определяющим для использования НЧ металлов в биологии и медицине. С этой целью были проведены исследования по приготовлению стабильных во времени КС с НЧ серебра и оксидов Си. Исследованные КС содержали 60 и 100 мг/л НЧ металлов. Результаты исследований представлены на графиках и в табл. 1 и 2.

Анализ результатов. Проблема устойчивости дисперсных систем — одна из основных в коллоидной химии. Большинство КС термодинамически неустойчивы и частицы дисперсной фазы в них имеют тенденцию к агрегации. В то же время скорость агрегации многих дисперсных систем мала, в этом случае система не претерпевает изменений в течение длительного времени и ее считают кинетически устойчивой (метастабильной). В неустойчивых системах происходит коагуляция, ведущая к образованию более крупных частиц. Устойчивость КС изменяется в очень широких пределах и зависит от ряда факторов: изменение температуры, увеличение концентрации дисперсной фазы, механическое воздействие, добавление электролитов. Системы с одинаковыми по размерам частицами

дисперсной фазы называются монодисперсными, а с неодинаковыми — полидисперсными.

Известно, что водные дисперсии (коллоиды) можно стабилизировать (снизить флокуляцию) при добавлении водорастворимых полимеров, так называемых защитных коллоидов, например желатина, казеина, поливинилового спирта. Стабилизатором КС могут быть ионы или молекулы. Различают электрический и молекулярно-адсорбционный (структурно-механический) механизмы стабилизации дисперсных систем. В случае электрического механизма на поверхности коллоидных частиц адсорбируются ионы, а в случае молекулярно-адсорбционного — молекулы.

В отличие от стабилизации электростатической стабилизация полимерами более удобна изза меньшей чувствительности к добавкам солей (электролитов). В органорастворимых композициях введение соответствующих полимеров зачастую является единственным способом стабилизации дисперсий. При этом используемые полимеры (высокомолекулярные диспергирующие добавки или пленкообразователи) должны адсорбироваться на поверхности твердых частиц и вытеснять адсорбированные молекулы растворителя или агентов смачивания.

Если в наших экспериментах дисперсионной средой служила вода, то полученные КС были термодинамически неустойчивы, наблюдалась агрегация высокодисперсных частиц в более крупные образования и система разделялась на осадок дисперсной фазы (коагулят) и дисперсионную среду вследствие перехода системы в состояние с более низкой свободной энергией. Молекулярно-адсорбционная стабилизация дисперсных систем играет важную роль в устойчивости дисперсий как в водной, так и неводной средах. Между дисперсными частицами существуют силы взаимного притяжения. Ослабление этих сил, приводящее к стабилизации дисперсных систем, может происходить в результате образования вокруг коллоидных частиц адсорбционных



Рис. 3. Количественное распределение частиц оксида меди по размерам (*d*) в КС H<sub>2</sub>O–NaCl–Cu: 1 - 0.5; 2 - 3; 3 - 5 об. % полисахарида. Содержание меди в КС  $\cong$  60 ppm, NaCl < 0,1 %

слоев из молекул дисперсионной среды и растворенных в ней веществ. Ослабляя взаимное притяжение частиц дисперсной фазы, эти слои препятствуют их сближению. Однако стабилизация дисперсных систем значительно более эффективна при добавлении к ним поверхностно-активных веществ и высокомолекулярных соединений, адсорбирующихся на границе раздела фаз. Адсорбционные слои этих веществ, обладая упругостью и механической прочностью, надежно предотвращают слипание дисперсных частиц. В качестве стерических стабилизаторов обычно используют мицеллы ПАВ, полимерные везикулы, микроэмульсии, растворы полимеров, органические и неорганические гели [2, 23, 24].

В роли ПАВ в работе использовали альбумин, полисахариды, поливиниловый спирт (ПВС). КС оксид меди–вода стабилизировали полисахаридом. Взаимодействие между наночастицами оксида меди, их агрегатами и комплексами и их влияние на измеренный диаметр частиц наблюдали на КС с различной концентрацией полисахарида. Функция распределения наночастиц оксида меди при 0,5 об. % полисахарида имеет максимум при 25 нм (рис. 3, кривая 1). При концентрации полисахарида равной 3 и 5 % средний измеренный диаметр частиц составил 700 и 900 нм соответственно, что может быть



Рис. 4. Влияние концентрации БПАВ на количественное распределение наночастиц по размерам (*d*) в КС  $H_2O$ –NaCl–Ag: l = 0.5; 2 = 5 об. %; 80 суток после приготовления. Содержание оксида Ag в КС  $\cong 100$  ppm; NaCl < 0,1 %



Рис. 5. Количественное (1) и объемное (2) распределение частиц по размерам в КС  $H_2O-NaCl-Cu-1$  об. % ПВС: a — сутки;  $\delta$  — 8 суток после приготовления

следствием образования устойчивых агрегатов частиц (рис. 3, кривые 2 и 3).

Коллоидную систему Ag-H<sub>2</sub>O стабилизировали белковыми поверхностно-активными веществами (БПАВ) — группа высокомолекулярных ПАВ, в которую входят, в частности, природные натуральные белки и полипептиды, а также дена-



Рис. 6. Количественное (1) и объемное (2) распределение частиц по размерам (*d*) в КС H<sub>2</sub>O–NaCl–Ag–0,5 об. % альбумина: *a* — 8 суток; *б* — 253 суток после приготовления

ISSN 2415-8445 СУЧАСНА ЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГІЯ, № 2, 2020

Образец	Фазовый состав	Средний размер кристаллитов, нм	Содержание фазы, мас. %
	NaCl JCPDS # 75-306	55	82
NaCl 22.9/ Cu	Cu <sub>2</sub> O JCPDS # 74-1230	20	13
NaCI-25 % Cu	CuO JCPDS # 80-76	1015	4
	Cu JCPDS # 85-1326	Не обнаружено	1
NaCl 16 % Ag	NaCl JCPDS # 75-306	46	85
INACI-10 70 Ag	Ag JCPDS # 87-597	8	15

Таблица 3. Фазовый состав образцов NaCl-23%Cu и NaCl-16%Ag



Рис. 7. Наночастицы серебра (*a*) и меди (*б*), полученные после удаления соли путем отмывания водой из конденсатов NaCl-16 мас. % Ag и NaCl-19 мас. % Cu

турированные белки. БПАВ относятся к структурообразующим ПАВ. В результате адсорбции их на поверхностях различной природы формируются адсорбционные слои. Реологические свойства позволяют отнести такие слои к твердообразным телам (гелям, двумерным кристаллам и др.), они являются причиной эффективной стабилизации различных дисперсий. При концентрации БПАВ 0,5 % средний измеренный размер наночастиц составил 3 нм, а при концентрации равной 5 % функция распределения наночастиц имеет одномодальный характер с максимумом при 10 нм (рис. 4, кривые *1* и *2*). Таким образом, увеличение концентрации БПАВ в водном растворе увеличивает гидродинамический размер частиц.

Стабильность КС определяли во времени (рис. 5, табл. 2). В таблице приведены данные размерного распределения частиц по объему. Как видно, стабильность КС выше с большим содержанием ПАВ. Если в КС с содержанием ПАВ 0,1...2,5 % имеем как моно-, так и полидисперсное распределение частиц, то при 5 % ПАВ система имеет монодисперсное распределение частиц.

Установлено, что альбумин в качестве ПАВ стабилизирует коллоидные водные растворы с малыми частицами серебра (рис. 6, табл. 2), при этом стабильность КС с серебром зависит от условий хранения. Была приготовлена КС H<sub>2</sub>O–NaCl–Ag– 0,5 об. % альбумина (рис. 6, табл. 2).

ISSN 2415-8445 СУЧАСНА ЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГІЯ, № 2, 2020



Рис. 8. Дифрактограммы образцов NaCl–23 % Cu (*a*) и NaCl–16 % Ag ( $\delta$ )

Приготовленную КС хранили в холодильнике при температуре +4 °С. Измерения распределения частиц, выполненные через 8 и 253 суток после приготовления, показали ее высокую стабильность (рис. 6). В продолжение 385 суток сохраняла свои размерные свойства также КС с серебром и большим содержанием альбумина (образец 4, табл. 2). Для меди высокая стабильность отмечена для КС на основе водного раствора с 1 об. % ПВС. Максимум на кривых распределения частиц по размеру находится при 25 нм (рис. 5).

На рис. 7 приведены фотографии наночастиц серебра и меди, полученные растворением в воде измельченных конденсатов после удаления соли путем вымывания ее водой из конденсатов NaCl-16 мас. % Ад и NaCl-19 мас. % Си. В табл. 3 и на рис. 8 показаны фазовый состав и дифрактограммы нанокомпозитов NaCl-23 мас. % Си (*a*) и NaCl-16 мас. % Ад (*б*).

#### Выводы

1. Способ электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме позволяет синтезировать нанокомпозиты NaCl–Ag и NaCl–Cu с капсулированными в пористой матрице NaCl наночастицами серебра и меди со средним размером частиц: Ag в диапазоне от 5 до 20 нм и Cu — около 25 нм.

2. Методом рентгенофазового анализа установлено, что при содержании меди 20...30 мас. % в конденсате NaCl–Cu присутствуют фазы Cu<sub>2</sub>O и CuO, а в конденсатах NaCl–Ag присутствуют наночастицы Ag.

3. Показано, что методами трансмиссионной электронной микроскопии и рентгенофазового анализа не представляется возможным идентифицировать фазу Ag<sub>2</sub>O, хотя наночастицы серебра имеют на своей поверхности тонкую пленку оксида серебра в виде фазы Ag<sub>2</sub>O.

4. Альбумин в качестве ПАВ стабилизирует коллоидные водные растворы с малыми частицами серебра. КС с серебром показали высокую стабильность при содержании альбумина 2,5 %. Высокую стабильность КС с НЧ оксидов меди имеет 1%-ный водный раствор ПВС.

Авторы выражают искреннюю благодарность руководителю лаборатории оптических методов исследований, старшему научному сотруднику Института биохимии им. А.В. Палладина НАН Украины кандидату биологических наук Горчеву В.Ф. за проведенные исследования распределения наночастиц по размерам на фотонном корреляционном спектрометре.

### Список литературы

- 1. Фостер Л. (2008) *Нанотехнологии, наука, инновации и* возможности. Пер. с англ. Москва, Техносфера.
- 2. Сергеев Г.Б. (2007) *Нанохимия*, 2-ое изд. Москва, Изд-во МГУ.
- 3. Чекман І.С., Сердюк А.М., Кундієв Ю.І. та ін. (2009) Напрямки досліджень. Довкілля та здоров'я, 7, 3–7.
- Борисевич В.Б., Борисевич Б.В., Каплуненко В.Г. (2009) Нанотехнологія у ветеринарній медицині (впровадження інноваційних технологій). Київ, ТОВ «Наноматеріали і нанотехнології.
- 5. Кульский Л.А. (1977) Серебряная вода. Київ, Освіта.
- 6. Movchan B.A. (2006) Inorganic materials and coatings produced by EBPVD. *Surface Engineering*, 22(1), 35–46.
- Мовчан Б.А. (2008) Электронно-лучевая гибридная нанотехнология осаждения неорганических материалов в вакууме. Актуальне проблемы современного материаловедения. Київ, Академперіодика, Т. 1, сс. 227–247.
- Ершов Ю.А., Плетнева Т.В. (1989) Механизмы токсического действия неорганических соединений. Москва, Медицина.
- Мовчан Б.А. (2007) Электронно-лучевая нанотехнология и новые материалы в медицине — первые шаги. Вісник фармакології та фармації, 12, 5–13.
- Чекман И.С., Мовчан Б.А., Загородный М.И. и др. (2008) Наносеребро: технологии получения, фармакологические свойства, показания к применению. *Мистецтво лікуван*ня, 51(5), 32–34.
- Курапов Ю.А., Крушинська Л.А., Горчев В.Ф. та ін. (2009) Аналіз колоїдних систем на основі наночастинок Си–О– H<sub>2</sub>O та Ag–O–H<sub>2</sub>O, отриманих способом молекулярних пучків. *Доповіді НАН України*, 7, 176–181.
- 12. Патон Б.С., Мовчан Б.О., Курапов Ю.А. (2009) Спосіб одержання наночастинок для магнітних рідин електронно-променевим випаровуванням і конденсацією у вакуумі, спосіб одержання магнітної рідини й магнітна рідина, що одержана цим способом. Україна, Пат. 87177.
- Лебедев А.Д., Левчук Ю.Н., Ломакин А.В., Носкин В.А. (1987) Лазерная корреляционная спектроскопия и биология. Киев, Наукова думка.
- 14. Лебедев А.Д., Ломакин А.В., Носкин В.А., Степанов М.А. (1987) Применение лазерной корреляционной спектроскопии для изучения ЭФП биологических объектов в растворах. Инструментальные способы в физиологии и биофизике. Ленинград, Наука.
- 15. (2003) Методические указания 4.1.1482\_03 «Определение химических элементов в биологических средах и препаратах способами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой». Москва, Минздрав России.
- Томсон М., Уолш Д.Н. (1988) Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. Москва, Недра.
- Андрусишина И.Н., Голуб И.А., Дидикин Г.Г. и др. (2011) Структура, свойства и токсичность наночастиц оксидов серебра и меди. Біотехнологія, 4(6), 51–59.
- Kovinsky I.S., Krushinskaya L.A., Movchan B.A. (2011) Structure and some properties of sodium chloride condensates, produced by electron beam evaporation with vacuum deposition. *Advances in Electrometallurgy*, 9(1), 44–49.
- Spratt D.A., Pratten J., Wilson M., Gulabivala K. (2001) The in vitro effect of anticeptic agents on bacterial biofilms generated from selected root canal isolates. *Int. Endod. J.*, 34, 300–307.

- Roy R., Hoover M.R., Bhalla A.S. et al. (2007) Ultradilte Agaquasols with extraordinary bactericidal properties: the role of the system Ag–O–H<sub>2</sub>O. *Mat. Res. Innov.*, **11**, 3–18.
- Курапов Ю.А., Крушинская Л.А., Литвин С.Е. и др. (2014) Получение наночастиц серебра и их термическая стабильность в системе Аg–O. Порошковая металлургия, 53(3–4), 95–102.
- Kurapov Yu.A., Litvin S.E., Didikin G.G., Romanenko S.M. (2011) Structure of two-phase Cu–NaCl condensates, deposited in vacuum from the vapour phase. *Advances in Electrometallurgy*, 9(2), 82–86.
- 23. Пул Ч., Оуенс Ф. (2006) *Нанотехнологии*. 2-е дополненное издание. Москва, Техносфера.
- Сейфулла Р.Д., Рожкова Е.А., Куликова Е.В. и др. (2008) Проблемы использования нанотехнологии в фармакологии. Экспериментальная и клиническая фармакология, 71(1), 61–69.

#### References

- 1. Foster, L. (2008) *Nanotechnologies, science, innovations and opportunities*. Moscow, Tekhnosfera [in Russian].
- Sergeev, G.B., (2007) Nanochemistry. 2<sup>nd</sup> ed. Moscow, MGU [in Russian].
- 3. Chekman, I.S., Serdyuk, A.M., Kundiev, Yu.I. et al. (2009) Directions of research. *Dovkillya ta Zdorovya*, **7**, 3–7 [in Ukrainian].
- Borysevych, V.B., Borysevych, B.V., Kaplunenko, V.G. (2009) Nanotechnology in veterinary medicine (introduction of innovative technologies). Kyiv, Nanomaterials and Nanotechnologies Company [in Ukrainian].
- 5. Kulsky, L.A. (1977) Silver water. Kyiv, Osvita [in Russian].
- Movchan, B.A. (2006) Inorganic materials and coatings produced by EBPVD. *Surface Engineering*, 22(1), 35–46.
- Movchan, B.A. (2008) Electron beam hybrid nanotechnology of vacuum deposition of inorganic materials. In: *Current problems of modern materials science*. Kiev, Akademperiodika, Vol. 1, 227–247 [in Russian].
- 8. Ershov, Yu.A., Pletneva, T.V. (1989) *Mechanisms of toxic action of inorganic compounds*. Moscow, Meditsina [in Russian].
- Movchan, B.A. (2007) Electron beam nanotechnology and new materials in medicine — first steps. *Visnyk Farmakologii i Farmatsii*, **12**, 5–13 [in Russian].
- Chekman, I.S., Movchan, B.A., Zagorodny, M.I. (2008) Nanosilver: Technologies of producing, pharmacological properties, indications to application. *Mystetstvo Likuvannya*, 51(5), 32–34 [in Russian].
- Kurapov, Yu.A., Krushynska, L.A., Gorchev, V.F. et al. (2009) Analysis of colloid systems on the base of nanoparticles Cu–

O-H<sub>2</sub>O and Ag-O-H<sub>2</sub>O produced by method of molecular beams. *Dopovidi NAN Ukrainy*, **7**, 176–181 [in Ukrainian].

- 12. Paton, B.E., Movchan, B.O., Kurapov, Yu.A. (2009) Method of producing of nanoparticles for magnetic fluids by electron beam evaporation and condensation in vacuum, method for producing of magnetic fluid and magnetic fluid produced by this method. Pat. Ukraine 87177 [in Ukrainian].
- Lebedev, A.D., Levchuk, Yu.N., Lomakin, A.V., Noskin, V.A. (1987) *Laser correlation spectroscopy and biology*. Kiev, Naukova Dumka [in Russian].
- Lebedev, A.D., Lomakin, A.V., Noskin, V.A., Stepanov, M.A. (1987) Application of laser correlation spectroscopy for examination of electrophoretic mobility of biological objects in solutions. In: *Instrumental methods in physiology and biophysics*. Leningrad, Nauka [in Russian].
- 15. (2003) Guidelines 4.1.1482–03: Determination of chemical elements in biological environments and preparations by methods of atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma and mass spectrometry with inductively coupled plasma. Moscow, Minzdraw Rossii [in Russian].
- Thomson, M., Walsh, D.N. (1988) *Instruction on spectrometric analysis with inductively coupled plasma*. Moscow, Nedra [in Russian].
- Andrusishina, I.N., Golub, I.A., Didikin, G.G. et al. (2011) Structure, properties and toxicity of nanoparticles of silver and copper oxides. *Biotekhnologiya*, 4(6), 51–59 [in Russian].
- Kovinsky, I.S., Krushinskaya, L.A., Movchan, B.A. (2011) Structure and some properties of sodium chloride condensates, produced by electron beam evaporation with vacuum deposition. *Advances in Electrometallurgy*, 9(1), 44–49.
- Spratt, D.A., Pratten, J., Wilson, M., Gulabivala, K. (2001) The in vitro effect of anticeptic agents on bacterial biofilms generated from selected root canal isolates. *Int. Endod. J.*, 34, 300–307.
- Roy, R., Hoover, M.R., Bhalla, A.S. et al. (2007) Ultradilte Ag-aquasols with extraordinary bactericidal properties: the role of the system Ag–O–H<sub>2</sub>O. *Mat. Res. Innov.*, **11**, 3–18.
- Kurapov, Yu.A., Krushinskaya, L.A., Litvin, S.E. et al. (2014) Producing of silver nanoparticles and their thermal stability in Ag–O system. *Poroshk. Metallurgiya*, 53(3–4), 95–102 [in Russian].
- Kurapov, Yu.A., Litvin, S.E., Didikin, G.G., Romanenko, S.M. (2011) Structure of two-phase Cu–NaCl condensates, deposited in vacuum from the vapour phase. *Advances in Electrometallurgy*, 9(2), 82–86.
- 23. Poole, C., Owens, F. (2006) *Nanotechnology*. 2<sup>nd</sup> ed. Moscow, Tekhnosfera [in Russian].
- 24. Sejfulla, R.D., Rozhkova, E.A., Kulikova, E.V et al. (2008) Problems of application of nanotechnology in pharmacology. *Eksperimentalnaya i Klinicheskaya Farmakologiya*, 71(1), 61–69 [in Russian].

## ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВА ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ КОНДЕНСАТІВ NaCl–Ag, NaCl–Cu TA СИНТЕЗ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ НА ЇХ ОСНОВІ

Ю.А. Курапов, Г.Г. Дідікін, С.Є. Литвин, С.М. Романенко, В.В. Борецький

IEЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Досліджено широке коло характеристик та властивостей нових матеріалів для медицини (розмірних характеристик і фазового складу наночастинок, можливостей приготування і стабілізації колоїдних систем). Приготовлено стабільні водні колоїдні системи з наночастинками срібла та міді. Джерелом наночастинок міді та срібла були пористі конденсати композиції NaCl–Ag і NaCl–Cu, отримані способом електронно-променевого випаровування і конденсації в вакуумі. Стабілізаторами колоїдних систем служили поверхнево-активні речовини — альбумін, полісахариди і полівініловий спирт. Розподіл часток за розмірами в колоїдних системах виконано з використанням методу динамічного розсіювання світла. Бібліогр. 24, табл. 3, рис. 8.

Ключові слова: електронно-променеве випаровування і конденсація (EB-PVD); наночастинки; срібло; мідь; поверхнево-активна речовина; динамічне розсіювання світла; колоїдна система

## ELECTRON BEAM PHYSICAL VAPOUR DEPOSITION FOR PREPARATION OF NaCl-Ag AND NaCl-Cu CONDENSATES, AND SYNTHESIS OF COLLOID SYSTEMS ON THEIR BASIS U.A. Kurapov, G.G. Didikin, S.E. Litvin, S.M. Romanenko, V.V. Boretsky

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazimir Malevich Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

A wide range of characteristics and properties of new materials for medicine (dimensional characteristics and phase composition of nanoparticles, and the possibility of preparing and stabilizing the colloidal systems) was studied. Stable aqueous colloidal systems with silver and copper nanoparticles were prepared. The source of copper and silver nanoparticles was porous condensates of the NaCl–Ag and NaCl–Cu composition, obtained by electron beam evaporation and condensation in vacuum. The stabilizers of colloidal systems were the surfactants, namely albumin, polysaccharides, and polyvinyl alcohol. Particle size distribution in colloidal systems was determined, using the dynamic light scattering method. Ref. 24, Tabl. 3, Fig. 8.

Key words: electron beam physical vacuum deposition (EB-PVD); nanoparticles; silver; copper; surface-active substance; dynamic light scattering; colloidal system

Поступила в редакцию 25.04.2019

### Передплата — 2020 на журнал «Сучасна електрометалургія» www.patonpublishinghouse.com/rus/journals/sem Передплатний індекс 70693

Україна		Зарубіжні країни		
на півріччя	на рік	на півріччя	на рік	
400 грн.	800 грн.	30 дол. США	60 дол. США	

У вартість передплати включена доставка рекомендованою бандероллю.

Передплату на журнал «Сучасна електрометалургія» можна оформити безпосередньо через редакцію або по каталогам передплатних агентств: ДП «Преса», «Пресцентр», «Меркурій» (Україна); каталог зарубіжних видань «Белпочта» (Білорусь); каталог АТ «Казпочта» видання України (Казахстан); каталог «Роспечать» (РФ).



## Правила для авторів, ліцензійні угоди, архівні випуски журналів на сайті видавництва www.patonpublishinghouse.com. У 2020 р. у відкритому доступі випуски журналів з 2009 по 2018 рр. в форматі \*.pdf.

## Реклама в журналі «Сучасна електрометалургія»

#### Реклама публікується на обкладинках і внутрішніх вклейках наступних розмірів

# Перша сторінка обкладинки, 200×200 мм

- Перша сторінка обкладинки, 200×200 мм
  Друга, третя та четверта сторінки обкладинки,
- 200×290 мм
- Вклейка А4, 200×290 мм
- Розворот АЗ, 400×290 мм

#### ♦ А5, 165×130 мм

#### Контакти:

Тел./факс: (38044) 200 82 77, 205 22 07 E-mail: journal@paton.kiev.ua www.patonpublishinghouse.com

© Сучасна електрометалургія, 2020

# Вартість реклами

- Ціна договірна
- Передбачена система знижок
- Вартість публікації статті на правах реклами становить половину вартості рекламної площі
- Публікується тільки профільна реклама
- Відповідальність за зміст рекламних матеріалів несе
- рекламодавець

Підписано до друку 26.06.2020. Формат 60×84/8. Офсетний друк. Ум. друк. арк. 7,44. Друк ТОВ «ДІА». 03022, м. Київ-22, вул. Васильківська, 45.