



УДК 535:621.373.826]:539

ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА В ЖИДКИХ МОНОМЕРАХ

Н.А. Зулина^а, М.И. Фокина^а, Е.Г. Черкашина^а, Т.Н. Носенко^а^а Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

Адрес для переписки: zulinatsu@mail.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию 06.03.18, принята к печати 13.04.18

doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-3-416-420

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Зулина Н.А., Фокина М.И., Черкашина Е.Г., Носенко Т.Н. Лазерный синтез наночастиц селена в жидких мономерах // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2018. Т. 18. № 3. С. 416–420. doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-3-416-420

Аннотация

Приведены результаты синтеза наночастиц селена в различных жидких мономерах методом лазерной абляции. В качестве конденсирующих жидкостей для лазерной абляции выбраны следующие вещества: изодецилакрилат (IDA, Isodecylacrylate, Aldrich), карбоксиэтилакрилат (2Car, 2-carboxyethyl acrylate, Aldrich), этиленгликольфенилакрилат (PEA, Ethylene glycol phenyl ether acrylate, Aldrich), а также коммерчески доступная смесь мономеров Ebecryl (Cytec Industries Inc.), являющаяся в настоящей момент одной из возможных компонент современных лаковых покрытий. Таким образом, предложен метод одновременного синтеза наночастиц селена и инкорпорирования их в мономер. Методом сканирующей микроскопии установлено, что размеры полученных наночастиц составляют от 50 до 200 нм. Результаты инфракрасной спектроскопии полученных коллоидных растворов показали отсутствие взаимодействий наночастиц селена с мономерами. Полученные стабильные коллоидные растворы наночастиц селена интересны с точки зрения получения биосовместимых полимерных композитов, обладающих уникальными свойствами, в том числе фунгицидными и антибактериальными. В работе показана возможность создания полимерных пленок на основе полученных коллоидов методом ультрафиолетовой полимеризации с добавлением других мономеров и (или) смеси олигомеров, а также использования фотоинициатора полимеризации 2,2-диметокси-2-фенилацетонфенон, чувствительного в ультрафиолетовой области (365 нм). Инфракрасная спектроскопия полимерных нанокомпозитов показала отсутствие взаимодействий наночастиц селена с полимерными матрицами. Такие твердые полимерные пленки перспективны для биомедицинских применений, например, в качестве противогрибковых покрытий различных поверхностей.

Ключевые слова

лазерная абляция, наночастицы селена, полимерные нанокомпозиты, жидкие мономеры, коллоид

LASER SYNTHESIS OF SELENIUM NANOPARTICLES IN LIQUID MONOMERS

N.A. Zulina^а, M.I. Fokina^а, E.G. Cherkashina^а, T.N. Nosenko^а^а ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

Corresponding author: zulinatsu@mail.ru

Article info

Received 06.03.18, accepted 13.04.18

doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-3-416-420

Article in Russian

For citation: Zulina N.A., Fokina M.I., Cherkashina E.G., Nosenko T.N. Laser synthesis of selenium nanoparticles in liquid monomers. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2018, vol. 18, no. 3, pp. 416–420 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-3-416-420

Abstract

The paper presents the results of selenium nanoparticles synthesis in various liquid monomers by laser ablation. The following substances were selected as the condensation liquids for laser ablation: isodecyl acrylate (IDA, Isodecylacrylate, Aldrich), carboxyethyl acrylate (2Car, 2-carboxyethyl acrylate, Aldrich), ethylene glycol phenyl acrylate (Aldrich), ethylene glycol phenyl acrylate, an available blend of Ebecryl monomers (Cytec Industries Inc.), currently one of the possible components of modern lacquer coatings for nail plates. Thus, a method is proposed for simultaneous synthesis and incorporation of selenium nanoparticles into a polymer matrix. It is established by scanning microscopy method that the sizes of the obtained nanoparticles are from 50 to 200 nm. Infrared spectroscopy results of obtained colloidal solutions showed zero interactions of selenium nanoparticles with monomers. Stable colloidal solutions of selenium nanoparticles were obtained, and solid polymer films promising for biomedical applications were synthesized. The polymerization of colloidal solutions with added monomers and/or mixtures of oligomers was carried out using photo initiator of polymerization 2,2-

dimethoxy-2-fenilatsetofenol, sensitive in the UV region (365 nm). The results of IR spectroscopy of the obtained colloidal solutions and polymer nanocomposites showed the absence of interactions of selenium nanoparticles with monomers and polymer matrices. Such nanocomposites could be perspective for biomedical applications, for example, as fungicidal coatings of different surfaces.

Keywords

laser ablation, selenium nanoparticles, polymer nanocomposites, liquid monomer, colloid

Введение

Селен является широко используемым материалом с множеством коммерческих применений, благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам, таким как фотопроводимость, пьезо- и термоэлектрические свойства, а также нелинейно-оптические свойства. Кроме того, селен является нутриентом, используемым в пищевой промышленности и фармакологии. Существует множество работ, демонстрирующих эффективность использования данного вещества в химиотерапии онкологических заболеваний, а также проявление его антимикробных и фунгицидных свойств. Синтезу наночастиц данного материала уделяется в настоящий момент усиленное внимание в виду того, что наноразмерный селен обладает лучшей биосовместимостью, биоэффективностью и меньшей токсичностью по сравнению с другими неорганическими/органическими селеносодержащими соединениями и материалами [1–6].

Помимо терапевтических применений, данный материал может быть применен в качестве наносоставляющей полимерных нанокомпозитов, для обеспечения определенных биомедицинских свойств, в частности, антимикробных и фунгицидных. Один из механизмов антибактериальных свойств селена обусловлен его способностью генерировать супероксидные радикалы и катализировать окисление внутриклеточного тиола, приводя к его истощению, что запускает механизм гибели клеток [7–9], а также изменением гидрофобности поверхности, препятствующей прикреплению бактерий и образования биопленки. Свойства данного наноматериала могут быть перспективны в области создания антибактериальных и фунгистатических гель-лаков для защиты поверхностей. Ввиду этого актуальной становится задача синтеза и инкорпорирования наночастиц селена в полимерную матрицу. Наночастицы селена нестабильны и в водных растворах агрегируют в огромные кластеры, что затрудняет их практическое применение ввиду снижения биодоступности и биосовместимости. Возможность стабилизации наночастиц или замедление процесса оседания и агрегации представляется перспективным направлением исследований. Стабилизация наночастиц в жидкостях может быть осуществлена при помощи добавления поверхностно-активных веществ, а также подбором жидкости.

Основной задачей, требующей решения в создании фотополимерных нанокомпозитов на основе различных наночастиц, является внедрение наночастиц в мономер. Существующие на данный момент методы являются химическими и сопряжены с рядом трудностей, связанных с необходимостью проведения химических реакций и выделением продуктов данных реакций. В отличие от этих методов, используемая в данной работе лазерная абляция в растворе мономера исключает необходимость проведения химических реакций, а значит, является более «чистым» методом.

В данной работе наночастицы селена были синтезированы в жидких мономерах при помощи метода лазерной абляции.

Материалы и методы

Метод лазерной абляции в жидкости заключается в мгновенном испарении вещества с поверхности облучаемого материала, находящегося в жидкости. Пузырьки пара, полученные при абляции, остывают, при этом последующая конденсация пара приводит к схлопыванию пузырька и формированию наночастицы в объеме жидкости. Использование жидких мономеров в качестве конденсирующей жидкости позволяет одновременно синтезировать и инкорпорировать наночастицы в полимерную матрицу.

В качестве лазерного источника для абляции использовался Nd:YAG-лазер (Sol instruments LF117, 532 нм) с частотой повторения импульсов 10 Гц, энергией импульса порядка 30 мДж, длительностью импульса 10 нс. В качестве мишени в эксперименте был использован серый металлический селен. Мишень помещалась на дно стеклянной кюветы, заполненной жидкостью. Излучение лазера фокусировалось на мишень сквозь слой жидкости толщиной порядка 10 мм. Облучение проводилось в течение 5 мин и сопровождалась однородным окрашиванием жидкости в характерный розово-оранжевый цвет.

Лазерная абляция проводилась в следующих жидкостях: дистиллированная вода и мономеры – изодецилакрилат (IDA, Isodecylacrylate, Aldrich), карбоксиэтилакрилат (2Car, 2-carboxyethyl acrylate, Aldrich), этиленгликольфенилакрилат (PEA, Ethylene glycol phenyl ether acrylate, Aldrich), а также коммерчески доступная смесь мономеров Ebecryl (Cytec Industries Inc.), являющаяся в настоящий момент одной из возможных компонент современных лаковых покрытий. Ebecryl и 2Car были разбавлены хлористым метиленом в соотношении 1:1 для обеспечения низкой вязкости, необходимой для проведения лазерной абляции. Далее хлористый метилен полностью выпаривался, что подтверждалось при помощи инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии), проводимой до и после добавления и испарения растворителя.

Полученные наночастицы в виде коллоидного раствора были исследованы методами спектроскопии видимой и ультрафиолетовой (УФ) областей с помощью УФ-спектрометра Shimadzu UV-1800, а также ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Tensor 37) для выявления возможных химических взаимодействий полученных наночастиц с мономерами. Далее небольшое количество полученных коллоидных растворов помещалось на кремниевые подложки и нагревалось до температуры испарения мономера для исследования полученных наночастиц методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Carl Zeiss Merlin).

Результаты

На рис. 1 приведены СЭМ-изображения наночастиц селена, полученных при помощи метода лазерной абляции в изодецилакрилате.

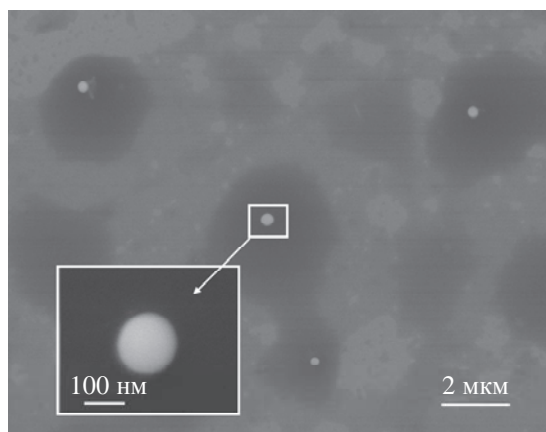


Рис. 1. СЭМ-изображение наночастиц селена, полученных методом лазерной абляции в изодецилакрилате

Выявлено, что в дистиллированной воде происходит мгновенная агломерация формируемых частиц и их быстрое осаждение на дно кюветы в виде структур с размерами порядка нескольких микрон. В случае с изодецилакрилатом наблюдалось формирование стабильного коллоида, составляющие его наночастицы имели размеры от 50 до 200 нм. Однако данный коллоидный раствор достаточно быстро выпал в осадок, осложняя процесс дальнейшего использования для формирования нанокompозита на его основе. Для создания нанокompозита на основе коллоидного раствора наночастиц селена в изодецилакрилате потребуется проведение подбора стабилизирующих компонент, таких как силаны, диакрилаты с аминогруппами, способные функционализировать поверхность наночастицы и т.д. Также определенного внимания потребует контроль размеров получаемых наночастиц в жидкостях со стабилизаторами, и возможное уменьшение размеров наночастиц позволит стабилизировать их в мономерах.

На рис. 2 показаны спектры оптического поглощения коллоидного раствора наночастиц селена в изодецилакрилате.

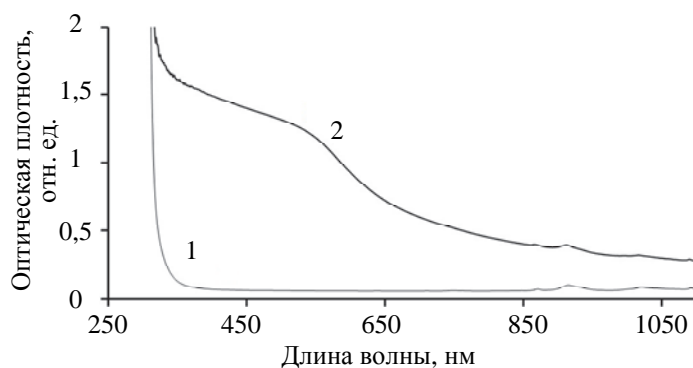


Рис. 2. Спектры оптического поглощения мономера IDA (1) и коллоидного раствора наночастиц Se в IDA (2)

Видно, что в спектре присутствует уширенный максимум поглощения в области длин волн 500–600 нм. Данный пик обуславливает наличие наночастиц селена в составе коллоидов. Результаты оптической спектроскопии согласуются с данными, приводимыми в литературных источниках, относительно оптических характеристик наночастиц селена [10–13].

Результаты ИК-спектроскопии (рис. 3) показали, что взаимодействий наночастиц селена с мономерами не происходит. Данное взаимодействие привело бы к сдвигам спектральных линий в характерных областях валентных колебаний $-C=C-$ и $-C=O-$ – $1500-2500\text{ см}^{-1}$. Однако никаких сдвигов в ИК-спектрах полученных коллоидов относительно жидких мономеров не наблюдалось, что является подтверждением формирования истинного коллоида.

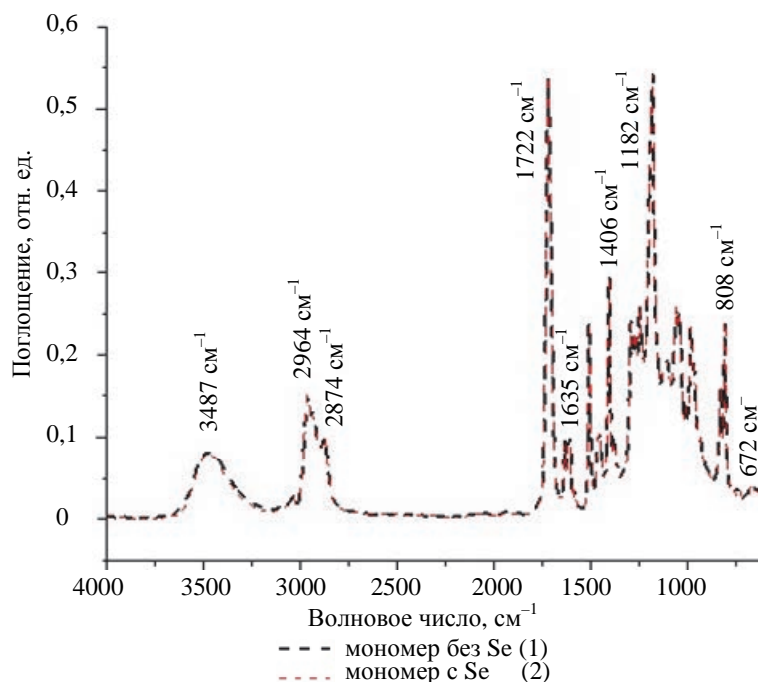


Рис. 3. Инфракрасные спектры мономера IDA (1) и коллоидного раствора наночастиц Se в IDA (2)

В работе коллектива [14] были исследованы антимикробные и фунгицидные свойства полимерных нанокомпозитов на основе наночастиц ZnO, SiO₂, серебра и золота. В указанной работе для получения твердых полимерных пленок с определенными физико-механическими свойствами, такими как высокие твердость и прочность, использовались смеси мономеров. Так, например, добавление UDMA (Diurethane dimethacrylate, Aldrich 436909) к мономеру IDA позволяет получить прочные на разрыв пленки, которые могут быть в дальнейшем использованы для биомедицинских исследований. В случае с 2CaG для обеспечения достаточной прочности используется бисфенол А глицеролат (BisA, Aldrich № 41,116-7). Полимеризация смесей коллоидных растворов с добавленными мономерами и (или) смесями олигомеров происходит с использованием фотоинициатора полимеризации 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон (0,5%), чувствительного в УФ области (365 нм). Проведенный для полученных твердых полимерных нанокомпозитов на основе полупроводниковых и металлических наночастиц комплекс микробиологических и микологических исследований показал их перспективность в качестве биомедицинских материалов с антимикробными и фунгицидными свойствами. Аналогичный комплекс исследований планируется провести для полимерных нанокомпозитов на основе наночастиц селена с целью определения их эффективности в борьбе с грибковыми инфекциями как терапевтическое и превентивное средство.

Заключение

Таким образом, предложен метод одновременного синтеза и инкорпорирования наночастиц селена в полимерные матрицы при помощи метода лазерной абляции в жидком мономере. Данный метод не требует проведения дополнительных манипуляций по стабилизации наночастиц, а полученные коллоидные растворы могут быть сразу применены для создания полимерного нанокомпозита с помощью метода ультрафиолетовой полимеризации.

Литература

1. Chaudharya S., Umar A., Mehta S.K. Selenium nanomaterials: an overview of recent developments in synthesis, properties and potential applications // *Progress in Materials Science*. 2016. V. 83. P. 270–329. doi: 10.1016/j.pmatsci.2016.07.001
2. El-Bayoumy K., Sinha R., Pinto J.T., Rivlin R.S. Cancer chemoprevention by garlic and garlic-containing sulfur and selenium compounds // *Journal of Nutrition*. 2006. V. 136. N 3. P. 864S–869S.

References

1. Chaudharya S., Umar A., Mehta S.K. Selenium nanomaterials: an overview of recent developments in synthesis, properties and potential applications. *Progress in Materials Science*, 2016, vol. 83, pp. 270–329. doi: 10.1016/j.pmatsci.2016.07.001
2. El-Bayoumy K., Sinha R., Pinto J.T., Rivlin R.S. Cancer chemoprevention by garlic and garlic-containing sulfur and selenium compounds. *Journal of Nutrition*, 2006, vol. 136, no. 3, pp. 864S–869S.

3. Yu B., Zhang Y., Zheng W., Fan C., Chen T. Positive surface charge enhances selective cellular uptake and anticancer efficacy of selenium nanoparticles // *Inorganic Chemistry*, 2012, V. 51, P. 8956–8963. doi: 10.1021/ic301050v
4. Zhang L., Li Y., Shen Y., Xie A. One-step synthesis of poly(2-hexadecyloxyaniline)/selenium nanocomposite Langmuir-Blodgett film by in situ redox reaction // *Materials Chemistry and Physics*, 2011, V. 125, N 3, P. 522–527. doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.10.022
5. Yan J., Qiu W., Wang Y., Wang W., Yang Y., Zhang H. Fabrication and stabilization of biocompatible selenium nanoparticles by carboxylic curdlans with various molecular properties // *Carbohydrate Polymers*, 2018, V. 179, P. 19–27. doi: 10.1016/j.carbpol.2017.09.063
6. Tran P.A., Webster T.J. Selenium nanoparticles inhibit *Staphylococcus aureus* growth // *International Journal of Nanomedicine*, 2011, V. 6, P. 1553–1558.
7. Tugarova A.V., Kamnev A.A. Proteins in microbial synthesis of selenium nanoparticles // *Talanta*, 2017, V. 174, P. 539–547. doi: 10.1016/j.talanta.2017.06.013
8. Tareq F.K., Fayzunnesa M., Kabir M.S., Nuzat M. Mechanism of bio molecule stabilized selenium nanoparticles against oxidation process and Clostridium Botulinum // *Microbial Pathogenesis*, 2018, V. 115, P. 68–73. doi: 10.1016/j.micpath.2017.12.042
9. Zhang J., Teng Z., Yuan Y., Zeng Q., Lou Z., Lee S.H., Wang Q. Development, physicochemical characterization and cytotoxicity of selenium nanoparticles stabilized by beta-lactoglobulin // *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, V. 107, P. 1406–1413. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.09.117
10. Van Overschelde O., Guisbiers G. Photo-fragmentation of selenium powder by Excimer laser ablation in liquids // *Optics and Laser Technology*, 2015, V. 73, P. 156–161. doi: 10.1016/j.optlastec.2015.04.020
11. Tugarova A.V., Mamchenkova P.V., Dyatlova Yu.A., Kamnev A.A. FTIR and Raman spectroscopic studies of selenium nanoparticles synthesised by the bacterium *Azospirillum thiophilum* // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, V. 192, P. 458–463. doi: 10.1016/j.saa.2017.11.050
12. Peng X., Wang L., Zhang X., Gao B., Chu P.K. Reduced graphene oxide encapsulated selenium nanoparticles for high-power lithium-selenium battery cathode // *Journal of Power Sources*, 2015, V. 288, P. 214–220. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.04.124
13. Singh S.C., Mishra S.K., Srivastava R.K., Gopal R. Optical properties of selenium quantum dots produced with laser irradiation of water suspended Se nanoparticles // *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, V. 114, V. 41, P. 17374–17384. doi: 10.1021/jp105037w
14. Denisyuk I.Y., Vasilyeva N., Fokina M.I., Burunkova J.E., Uspenskaya M., Zulina N.A., Bogomolova T.S., Vybornova I.A., Orishak E.A. Bacteria- and fungicidal action of Ag, Au, ZnO, SiO₂ nanoparticles in presence of carboxylic acid in polymer matrix // *Journal of Bionanoscience*, 2017, V. 11, N 5, P. 370–375. doi: 10.1166/jbns.2017.1464
3. Yu B., Zhang Y., Zheng W., Fan C., Chen T. Positive surface charge enhances selective cellular uptake and anticancer efficacy of selenium nanoparticles. *Inorganic Chemistry*, 2012, vol. 51, pp. 8956–8963. doi: 10.1021/ic301050v
4. Zhang L., Li Y., Shen Y., Xie A. One-step synthesis of poly(2-hexadecyloxyaniline)/selenium nanocomposite Langmuir-Blodgett film by in situ redox reaction. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, vol. 125, no. 3, pp. 522–527. doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.10.022
5. Yan J., Qiu W., Wang Y., Wang W., Yang Y., Zhang H. Fabrication and stabilization of biocompatible selenium nanoparticles by carboxylic curdlans with various molecular properties. *Carbohydrate Polymers*, 2018, vol. 179, pp. 19–27. doi: 10.1016/j.carbpol.2017.09.063
6. Tran P.A., Webster T.J. Selenium nanoparticles inhibit *Staphylococcus aureus* growth. *International Journal of Nanomedicine*, 2011, vol. 6, pp. 1553–1558.
7. Tugarova A.V., Kamnev A.A. Proteins in microbial synthesis of selenium nanoparticles. *Talanta*, 2017, vol. 174, pp. 539–547. doi: 10.1016/j.talanta.2017.06.013
8. Tareq F.K., Fayzunnesa M., Kabir M.S., Nuzat M. Mechanism of bio molecule stabilized selenium nanoparticles against oxidation process and Clostridium Botulinum. *Microbial Pathogenesis*, 2018, vol. 115, pp. 68–73. doi: 10.1016/j.micpath.2017.12.042
9. Zhang J., Teng Z., Yuan Y., Zeng Q., Lou Z., Lee S.H., Wang Q. Development, physicochemical characterization and cytotoxicity of selenium nanoparticles stabilized by beta-lactoglobulin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, vol. 107, pp. 1406–1413. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.09.117
10. Van Overschelde O., Guisbiers G. Photo-fragmentation of selenium powder by Excimer laser ablation in liquids. *Optics and Laser Technology*, 2015, vol. 73, pp. 156–161. doi: 10.1016/j.optlastec.2015.04.020
11. Tugarova A.V., Mamchenkova P.V., Dyatlova Yu.A., Kamnev A.A. FTIR and Raman spectroscopic studies of selenium nanoparticles synthesised by the bacterium *Azospirillum thiophilum*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, vol. 192, pp. 458–463. doi: 10.1016/j.saa.2017.11.050
12. Peng X., Wang L., Zhang X., Gao B., Chu P.K. Reduced graphene oxide encapsulated selenium nanoparticles for high-power lithium-selenium battery cathode. *Journal of Power Sources*, 2015, vol. 288, pp. 214–220. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.04.124
13. Singh S.C., Mishra S.K., Srivastava R.K., Gopal R. Optical properties of selenium quantum dots produced with laser irradiation of water suspended Se nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, vol. 114, vol. 41, pp. 17374–17384. doi: 10.1021/jp105037w
14. Denisyuk I.Y., Vasilyeva N., Fokina M.I., Burunkova J.E., Uspenskaya M., Zulina N.A., Bogomolova T.S., Vybornova I.A., Orishak E.A. Bacteria- and fungicidal action of Ag, Au, ZnO, SiO₂ nanoparticles in presence of carboxylic acid in polymer matrix. *Journal of Bionanoscience*, 2017, vol. 11, no. 5, pp. 370–375. doi: 10.1166/jbns.2017.1464

Авторы

Зулina Наталья Алексеевна – кандидат технических наук, инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 36728832400, ORCID ID: 0000-0001-7770-408X, zulinatsu@mail.ru

Фокина Мария Ивановна – кандидат физико-математических наук, доцент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 22937746800, ORCID ID: 0000-0002-7927-2732, mari2506@rambler.ru

Черкашина Елизавета Георгиевна – студент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, ORCID ID: 0000-0002-9275-8008, tcherkashina.elizaveta@yandex.ru

Носенко Татьяна Николаевна – инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 57190940294, ORCID ID: 0000-0003-4159-133X, tata-nostra@yandex.ru

Authors

Natalia A. Zulina – PhD, engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 36728832400, ORCID ID: 0000-0001-7770-408X, zulinatsu@mail.ru

Maria I. Fokina – PhD, Associate Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 22937746800, ORCID ID: 0000-0002-7927-2732, mari2506@rambler.ru

Elizaveta G. Cherkashina – student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, ORCID ID: 0000-0002-9275-8008, tcherkashina.elizaveta@yandex.ru

Tatiana N. Nosenko – engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 57190940294, ORCID ID: 0000-0003-4159-133X, tata-nostra@yandex.ru