

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.64:546.56

СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
МЕДЬ-, СЕРЕБРО- И СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ ГИБРИДНЫХ
НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА 2-ДЕОКСИ-2-
МЕТАКРИЛАМИДО-D-ГЛЮКОЗЫ С 2-
ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

© 2020 г. С. В. Валуева^{a,*}, М. Э. Вылегжанина^a, Л. Н. Боровикова^a, О. В. Назарова^a,
М. А. Безрукова^a, Ю. И. Золотова^a, Е. Ф. Панарин^{a,b}

^aРоссийская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений,
199004 Санкт-Петербург, Россия

^bФедеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого”,
195251 Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: svalu67@mail.ru

Поступила в редакцию 10.10.2019 г.

После доработки 10.10.2019 г.

Принята к публикации 12.11.2019 г.

Синтезированы гибридные наносистемы на основе наночастиц нуль-валентной меди (Cu^0), нуль-валентного серебра (Ag^0) и нуль-валентного селена (Se^0). Наночастицы стабилизированы водорастворимым статистическим сополимером 2-деокси-2-метакриламидо-D-глюкозы с 2-диметиламиноэтилметакрилатом. Методами УФ/видимой спектроскопии и атомно-силовой микроскопии проведено их сравнительное исследование. Показано влияние природы наночастицы на морфологические и спектральные характеристики сформированных наносистем. Установлено, что восстановление в воде ионов биогенных элементов в присутствии указанного сополимера за счёт достаточно хорошей экранировки позволяет получать наноструктуры сферической формы диаметром от 80 до 250 нм.

Ключевые слова: наночастицы меди, серебра и селена, гибридные наносистемы, наноструктуры, водорастворимый сополимер, УФ/видимая спектроскопия и атомно-силовая микроскопия

DOI: 10.31857/S0044453720080294

Нанодисперсные системы биогенных элементов таких как медь, серебро и селен представляют особый интерес. Важно отметить, что переход от макро- к микро- и наноразмерам приводит к появлению новых неспецифичных видов биологической активности у этих элементов [1]. Так, медь в нанодисперсном состоянии обладает антимикробными, противовирусными, противоопухолевыми и фунгицидными свойствами, и в то же время характеризуется сравнительно низкой токсичностью (медь в нуль-валентной форме (Cu^0) в 7–50 раз менее токсична, чем медь в ионной форме) [2–9]. Кроме того, наночастицы (НЧ) Cu^0 стимулируют обменные процессы и проявляют полифункциональную биологическую активность [4]. Соединения меди являются контактными фунгицидами в отношении большинства фитопатогенов,

ими обрабатывают сады, виноградники и овощные культуры [6–9].

НЧ нуль-валентного серебра (Ag^0) проявляют сильно выраженные антимикробные свойства, причем степень антибактериального эффекта в значительной мере определяется морфологией НЧ [10, 11].

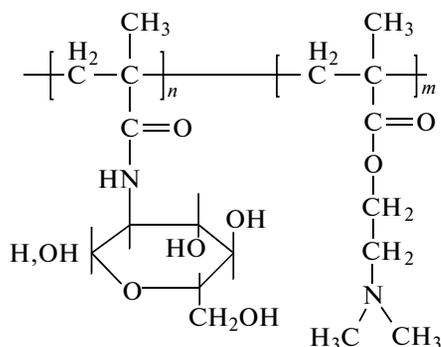
Селен – жизненно важный микроэлемент входит в состав многих ферментов-антиоксидантов и выполняет в организме функцию антиоксиданта с иммуностимулирующим и противоопухолевым действием. Существует зависимость между содержанием селена во внешней среде и частотой поражения населения злокачественными опухолями [12–15]. В клинической медицине показана

эффективность использования НЧ селена в нульвалентной форме (Se⁰) в комбинации с известными противораковыми веществами [16].

Известно, что НЧ кинетически неустойчивы в растворе и имеют тенденцию как к агрегации, так и к окислению, поэтому их необходимо стабилизировать. Известными стабилизаторами являются высокомолекулярные соединения. Стабилизация НЧ полимерами может осуществляться как по стерическому, так и по электростерическому механизму [17], при этом тип стабилизации определяется, как природой НЧ, так и природой полимера.

Известно, что некоторые аминокислотосодержащие полимеры [18, 19], полисахариды [20] и сополимеры на их основе, например, статистические сополимеры 2-деокси-2-метакриламида-D-глюкозы (МАГ) с 2-диметиламиноэтилметакрилатом (ДМАЭМ) [21], способны не только выполнять функцию стабилизатора образующихся НЧ, но и служить одновременно восстановителями, например, ионов серебра и золота. В присутствии сополимеров МАГ-ДМАЭМ процесс восстановления ионов протекает с более высокой скоростью, чем в случае соответствующих гомополимеров, и образующиеся при этом НЧ характеризуются высокой стабильностью. Поэтому несомненный интерес представляет исследование как возможности использования таких сополимеров в процессе восстановления ионов биогенных элементов, так и физико-химических свойств образующихся НЧ.

Цель настоящей работы – синтез и сравнительное исследование спектральных и морфологических характеристик гибридных наносистем на основе НЧ биогенных элементов Cu⁰, Ag⁰ и Se⁰, стабилизированных водорастворимым сополимером (СП) 2-деокси-2-метакриламида-D-глюкозы с 2-диметиламиноэтилметакрилатом (МАГ-ДМАЭМ)



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для синтеза НЧ меди, серебра и селена использовались сульфат меди и аммиак водный

(“Реахим”, Москва), гидразин гидрат (“ЭкрсХим”, Москва); нитрат серебра (“ЭкрсХим”, Москва) и боргидрид натрия (“Вектон”, Санкт-Петербург); селенистая и аскорбиновая кислоты (“Вектон”, Санкт-Петербург). Вещества растворялись в апирогенной воде для инъекций.

Синтез сополимера 2-деокси-2-метакриламида-D-глюкозы с 2-диметиламиноэтилметакрилатом (МАГ-ДМАЭМ)

2-деокси-2-метакриламида-D-глюкозу (МАГ) получали по известной методике [22]. Синтез статистического сополимера МАГ-ДМАЭМ осуществляли методом свободно-радикальной сополимеризации мономеров в запаянных ампулах в атмосфере аргона при 60°C в течение 24 ч в растворе N,N-диметилформамида в присутствии инициатора – 2,2'-азо-бис-изобутиронитрила [23]. Выход сополимера составил 81 мас. %. Состав сополимера МАГ-ДМАЭМ определяли методом ¹H ЯМР спектроскопии и потенциометрического титрования звеньев ДМАЭМ 0.1 N раствором HCl, результаты обоих методов совпадали в пределах погрешности ±3% [23]. Состав сополимера МАГ:ДМАЭМ – 31:69 мол. %.

Методы исследования рН-метрии

Для измерения рН среды использовали милливольтметр И-160 МИ.

Регистрация спектров поглощения

Спектры оптического поглощения в УФ- и видимой областях для синтезированных наносистем измеряли с помощью спектрофотометра “Spesord M-40” (Карл Цейс Йена, Германия) в рабочем диапазоне от 200 до 900 нм в кварцевых кюветах с толщиной фотометрического слоя 1 см. Относительная суммарная погрешность при регистрации спектров не превышала 2%.

Диффузия и скоростная седиментация

Для исследования молекулярно-конформационных характеристик синтезированного сополимера МАГ-ДМАЭМ использовались гидродинамические методы – поступательная диффузия и скоростная седиментация. Гидродинамические характеристики определяли в водном растворителе (0.1 N HCl + 0.1 N NaCl). Коэффициент поступательной диффузии *D* был определен методом дисперсии границы раствор-растворитель на поляризационном диффузомере Цветкова [24] при температуре 24°C. Образование границы раствор-растворитель выполняли в подслаивающей оптической кювете длиной 3 см по ходу луча света. Фотографии интерференционных полос границы

раствор-растворитель обрабатывали методом максимальной ординаты и площади под интерференционной полосой [25]. По площадям под интерференционными кривыми рассчитывали инкремент показателя преломления dn/dc ($dn/dc = 0.168 \text{ см}^3/\text{г}$). По измеренным коэффициентам диффузии D рассчитали гидродинамический радиус эквивалентной сферы R_h по уравнению Эйнштейна–Стокса: $R_h = kT/6\pi D\eta_0$, где k – константа Больцмана, η_0 – вязкость растворителя, T – температура. Коэффициенты седиментации s макромолекул в центробежном поле измерены на ультрацентрифуге фирмы MOM 3180 (Венгрия), оборудованной поляризационно-интерферометрической приставкой [26], при скорости вращения ротора 40×10^3 об./мин при температуре 24°C . Использовали двухсекторную кювету с образованием искусственной границы методом наслаивания. Толщина кюветы по ходу луча света 12 мм. Поляризационно-интерферометрическая оптика, установленная на ультрацентрифуге и диффузомере, позволила проводить измерения при концентрациях, не превышающих $0.15 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$, и не исследовать концентрационные зависимости. По данным седиментационно-диффузионных измерений определена абсолютная молекулярная масса $M_{s,D}$ сополимера методом Сведберга: $M_{s,D} = (s/D)N_A kT/(1 - \nu\rho_0)$, где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, ρ_0 – плотность растворителя. Для фактора плаваемости $(1 - \nu\rho_0)$ сополимера приняли значение 0.254 [25]. Значения гидродинамического инварианта Цветкова–Кленина рассчитывали по формуле [26]: $A_0 = (\eta_0 D/T)(M_{s,D}[\eta]/100)^{1/3}$.

Изучение морфологии гибридных наносистем методом атомно-силовой микроскопии (АСМ)

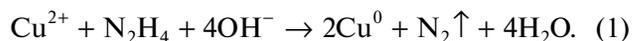
Исследование морфологии гибридных наносистем сополимер/НЧ проводили методом АСМ на атомно-силовом микроскопе Nanotop NT-206 (ОДО “Микротестмашины”, Беларусь). Измерения выполняли в контактном режиме в атмосферных условиях с использованием кремниевых кантилеверов NSC11/AIBS без покрытия с коэффициентом жесткости $k = 3.0 \text{ Н}/\text{м}$ и радиусом кривизны кончика острия 10 нм. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы Surface Explorer. В качестве подложки использовали слюду.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

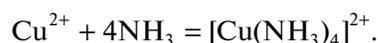
Синтез наночастиц нуль-валентной меди

НЧ нуль-валентной меди получали восстановлением сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ гидразин

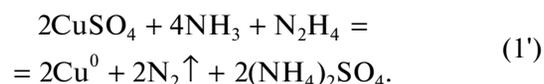
гидратом $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в водном растворе в присутствии сополимера МАГ-ДМАЭМ по реакции:



Согласно работе [27], помимо наночастиц Cu^0 , могут образоваться в качестве примесей и НЧ оксидов меди. Чтобы избежать образования примесей реакцию восстановления проводили в два этапа. Сначала к водному раствору CuSO_4 и сополимера ($C_{\text{СП}} = 0.2 \text{ мас. \%}$) добавляли водный аммиак до рН 10.8 (цвет раствора становился ярко синим), чтобы обеспечить полное связывание Cu^{2+} в комплексный ион



Затем реакционную смесь нагревали на водяной бане до 60°C при механическом перемешивании и добавляли раствор гидразин гидрата в соотношении $\text{Cu} : \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 1 : 30$, после этого реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры (21°C). Реакция завершалась, когда раствор приобретал темно-красный цвет, характерный для НЧ Cu^0 . В сильнощелочной среде реакция восстановления аммиаката меди протекает с образованием НЧ меди и выделением азота:

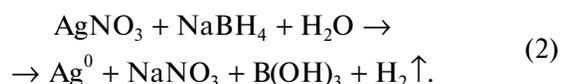


Концентрация НЧ меди в наносистеме составляла: $C_{\text{Cu}^0} = 0.01 \text{ мас. \%}$, а концентрация сополимера МАГ-ДМАЭМ ($C_{\text{СП}} = 0.2 \text{ мас. \%}$), т.е. была в два раза выше, чем при синтезе других исследованных НЧ, поскольку при меньших концентрациях сополимера НЧ Cu^0 нестабильны, агломерируют и быстро выпадают в осадок.

рН медь-содержащих растворов составляла 10.8.

Синтез наночастиц нуль-валентного серебра

Наночастицы нуль-валентного серебра получали в результате окислительно-восстановительной реакции нитрата серебра (AgNO_3) с боргидридом натрия (NaBH_4):



В колбу заливали водный раствор сополимера МАГ-ДМАЭМ и раствор нитрата серебра (AgNO_3).

Синтез проводился из расчета $C_{\text{Ag}^0} = 0.01 \text{ мас. \%}$ и $C_{\text{СП}} = 0.1 \text{ мас. \%}$. Колбу помещали в ледяную баню на 30–40 мин. Далее при механическом пере-

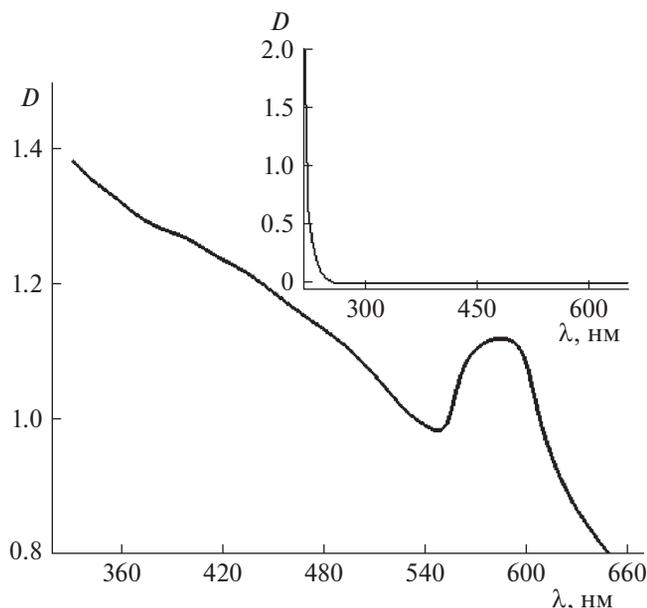


Рис. 1. Спектр поглощения для медь-содержащей наносистемы на основе сополимера МАГ-ДМАЭМ ($C_{Cu} = 0.01$ мас. %, $C_{СП} = 0.2$ мас. %). На вставке показан спектр поглощения свободного сополимера МАГ-ДМАЭМ.

мешивании в полученную смесь добавляли восстановитель $NaBH_4$ в избытке 1:24. Раствор выдерживали в ледяной бане в течение 1 ч, а затем еще сутки в холодильнике. В результате восстановления серебра получался раствор желтовато-коричневатого цвета. При смешении растворов $AgNO_3$ и $NaBH_4$, в отсутствие веществ, препятствующих агрегации частиц, происходит быстрая, необратимая реакция с выпадением черного осадка металлического серебра. В присутствии сополимера МАГ-ДМАЭМ растворы НЧ Ag^0 стабильны не менее 2-х месяцев.

pH серебро-содержащих растворов составляла 10.5.

Синтез наночастиц нуль-валентного селена

Синтез НЧ нуль-валентного селена осуществлялся в результате реакции между селенистой (H_2SeO_3) и аскорбиновой ($C_6H_8O_6$) кислотами:



В реакционную колбу помещали водный раствор сополимера МАГ-ДМАЭМ ($C_{СП} = 0.1$ мас. %) и раствор H_2SeO_3 ($C_{Se}^0 = 0.01$ мас. %). Смесь перемешивали при комнатной температуре 20 мин, затем добавляли раствор аскорбиновой кислоты в соотношении 1 : 2. После введения всех компонентов раствор выдерживали при комнатной тем-

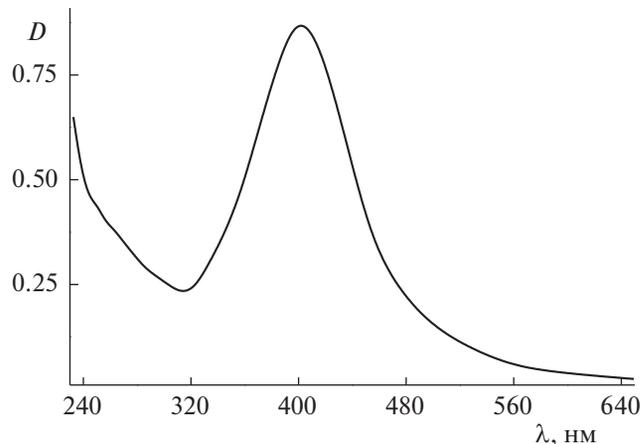


Рис. 2. Спектр поглощения для системы (МАГ-ДМАЭМ)/ Ag^0 ($C_{Ag} = 0.01$ мас. %, $C_{СП} = 0.1$ мас. %).

пературе в течение суток. После завершения реакции раствор приобретал красновато-оранжевый цвет. В отсутствие сополимера происходило образование золя нуль-валентного красного аморфного селена (Se^0), который выпадал в осадок через ~24 ч. Кроме того, через 7–10 сут Se^0 из аморфной красной формы переходил в другую модификацию – серый металлический селен. Таким образом, в отсутствие стабилизатора НЧ селена показали низкую агрегативную устойчивость. Введение в реакционную среду сополимера МАГ-ДМАЭМ позволило получить стабильные растворы красновато-оранжевого цвета, сохраняющие свои физико-химические свойства в течение 1–2 месяцев.

Таким образом, с использованием реакций (1)–(3) были получены относительно гидрофильные НЧ металлов (Cu^0 и Ag^0) и гидрофобные НЧ металлоида (Se^0); pH селен-содержащих растворов составляла 3.4.

Коллоидные дисперсии металлов в растворах имеют полосы поглощения в ультрафиолетовой/видимой области спектра в диапазоне 200–900 нм. Это связано с возбуждением поверхностного плазмона и является характерным свойством металлической природы частиц.

На спектрах поглощения, полученных для медь-содержащей наносистемы МАГ-ДМАЭМ/ Cu^0 появлялась характерная для НЧ Cu^0 полоса поверхностного плазмонного резонанса (ППР) при $\lambda = 575$ нм (рис. 1) (согласно литературным данным [28] для НЧ меди ППР наблюдается в диапазоне длин волн $\lambda = 570–590$ нм). Полосы поглощения, характерные для оксидов меди, обычно наблюдаемые в диапазонах $\lambda = 300–450$ и $700–750$ нм [29, 30], на данном спектре отсутствовали. Следует отметить, что МАГ-ДМА-

ЭМ в данном диапазоне длин волн не поглощает (см. вставку на рис. 1).

На рис. 2 приведены оптические спектры поглощения для серебро-содержащей наносистемы (МАГ-ДМАЭМ)/Ag⁰. Максимум полосы ППР для этой наносистемы наблюдается при $\lambda = 400$ нм, что свидетельствует об образовании в водном растворе НЧ серебра в нуль-валентном состоянии [31]. Известно, что на форму и интенсивность ППР для серебросодержащих систем влияет несколько факторов: размер и форма НЧ Ag⁰, их диэлектрическое окружение и тип стабилизации [32].

В случае гибридных наносистем (МАГ-ДМАЭМ)/Cu⁰ и (МАГ-ДМАЭМ)/Ag⁰ максимум полосы ППР можно объяснить межмолекулярными взаимодействиями поверхностного плазмона НЧ меди или серебра с гидрофобными группами молекул СП (с метильными и метиленовыми группами) по стерическому механизму, так как в щелочной области pH сополимер не заряжен [16].

На рис. 3 представлены оптические спектры поглощения для селен-содержащей наносистемы (МАГ-ДМАЭМ)/Se⁰. Максимум на спектре поглощения для НЧ селена (кривая 1) наблюдался при $\lambda = 250$ – 265 нм, что свидетельствует об образовании в водном растворе НЧ селена в нуль-валентном состоянии (согласно литературным данным пик поглощения для свободных НЧ Se⁰ наблюдается при $\lambda = 256$ нм [33]). При введении в реакционную среду сополимера МАГ-ДМАЭМ наблюдался сдвиг максимума поглощения в коротковолновую область (гипсохромный сдвиг): $\lambda = 210$ – 220 нм, при этом несколько изменялась и форма пика. Это свидетельствует о сильном взаимодействии между НЧ Se⁰ и сополимером МАГ-ДМАЭМ. Учитывая гидрофобную природу НЧ селена и наличие заряженных в кислой среде групп на СП, можно предположить, что НЧ Se⁰ будут взаимодействовать по электростерическому механизму как с гидрофобными группами СП (например, СН₂- и СН₃-группами), так и с заряженными в кислой среде группами ДМАЭМ, например, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{H}$.

В гидродинамических экспериментах для исходного сополимера были определены значения характеристической вязкости $[\eta] = 0.30$ дл/г, коэффициентов поступательной диффузии $D = 4.6 \times 10^{-7}$ см²/с ($dn/dc = 0.168$ см³/г) и скоростной седиментации $S = 2.0$ Св., оценен гидродинамический радиус $R_h = 4.7$ нм, рассчитаны молекулярная масса $M_{s,D} = 43\,000$ и гидродинамический инвариант $A_0 = 3.6 \times 10^{-10}$ эрг/град. Найденная величина A_0 характерна для гибкоцепных полимеров в хороших растворителях и согласуется с результатами работы [25].

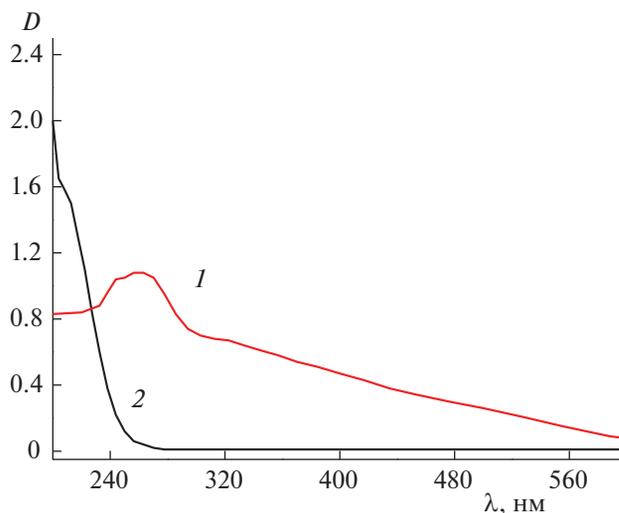


Рис. 3. Спектры поглощения для селена без стабилизатора (1) и для системы (МАГ-ДМАЭМ)/Se⁰ ($C_{\text{Se}} = 0.01$ мас. %, $C_{\text{СП}} = 0.1\%$) (2).

На рис. 4 представлены 3D-изображения поверхности тонкой пленки, отлитой из водного раствора медь-содержащей наносистемы на основе СП, полученные в контактном режиме при комнатной температуре на слюде методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). На 3D-изображении наблюдаются структуры двух морфологических типов: во-первых, отдельные органико-неорганические сферические наноструктуры на основе НЧ Cu⁰ и сополимера с архитектурой типа “ядро–оболочка” (НЧ меди, окруженные органической фазой) диаметром ~ 100 – 150 нм (табл. 1) и высотой над поверхностью подложки около 8 нм (I тип); во-вторых, эти наноструктуры собраны в агрегаты микронных размеров, имеющие сложную морфологию (II тип структуры). Между собой агрегаты соединены тяжами (“тяжевая структура” пленки), имеющими толщину 100–150 нм и высоту над поверхностью подложки не более 2 нм. В ряде случаев эти тяжи содержат сферические наноструктуры I типа. Расчетные математические параметры шероховатости пленки невелики и имеют следующие значения: средне-арифметическая шероховатость $R_a = 1.0$ нм, средне-

Таблица 1. Данные по размерам и параметрам шероховатости для гибридных наносистем на основе сополимера МАГ-ДМАЭМ и НЧ Cu⁰, Ag⁰ и Se⁰

Наносистема	$D_{\text{АСМ}}$, нм	R_a , нм	R_q , нм
(МАГ-ДМАЭМ)/Cu ⁰	100–150	1.0	1.4
(МАГ-ДМАЭМ)/Ag ⁰	80–150	2.4	4.3
(МАГ-ДМАЭМ)/Se ⁰	120–250	10.2	15.8

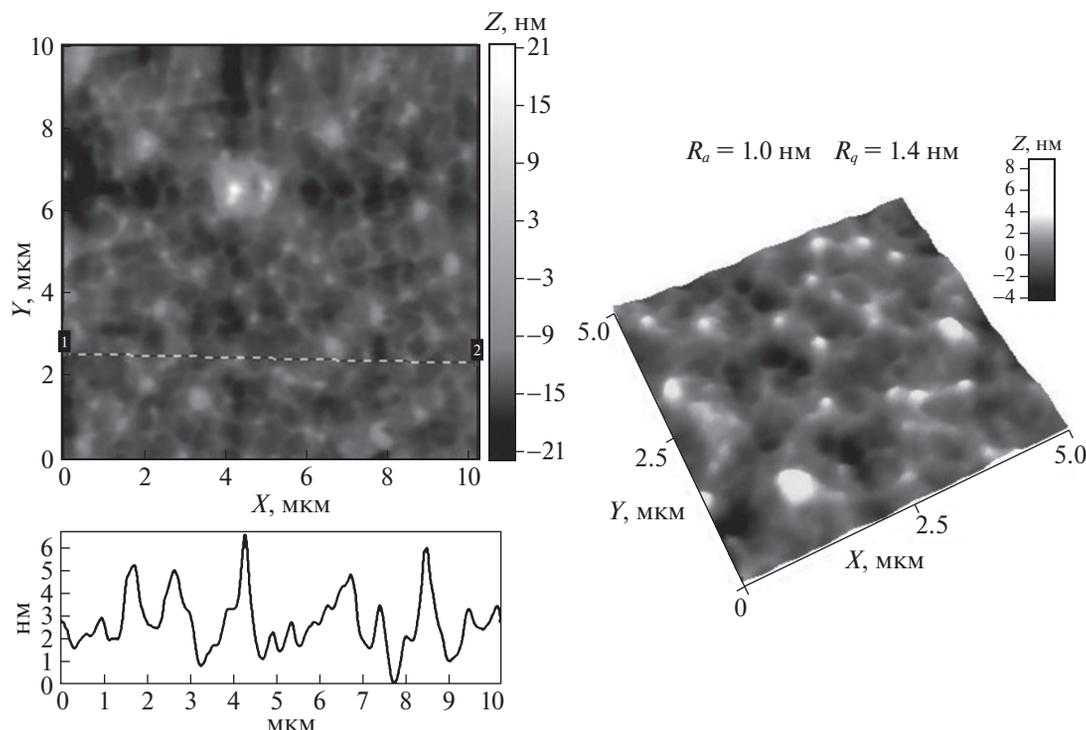


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности тонких пленок, полученных из водных растворов медь-содержащей наносистемы на основе сополимера МАГ-ДМАЭМ на слюде.

квадратичная шероховатость $R_q = 1.4$ нм (для матрицы сканирования 5×5 мкм) (табл. 1). Методом малоуглового рентгеновского рассеяния для медь-содержащей наносистемы (МАГ-ДМАЭМ)/ Cu^0 было показано, что в этой системе формируются наноструктуры диаметром до 100 нм, а также мелкие наночастицы меди от 1 до 5 нм (наблюдали унимодальное и узко дисперсное распределение с максимумом при 3.4 нм). Последний результат свидетельствует о достаточно хорошей экранировке сополимером НЧ меди.

Совсем иная морфологическая картина наблюдается для серебро-содержащей наносистемы (рис. 5). Поверхность пленки менее гладкая, чем в случае медь-содержащей наносистемы: параметры шероховатости составляют $R_a = 2.4$ нм и $R_q = 4.3$ нм (для матрицы сканирования 5×5 мкм) (табл. 1). На поверхности пленки наблюдаются преимущественно дискретные сферические серебро-содержащие наноструктуры диаметром 80–150 нм (табл. 1) и высотой над поверхностью подложки ~ 13 нм, а также их агрегаты размером ~ 200 – 400 нм и высотой над поверхностью подложки ~ 40 нм.

Морфологическая картина для селен-содержащей наносистемы (рис. 6) похожа на таковую для серебро-содержащей наносистемы (рис. 5). Однако, размерные характеристики и величины параметров шероховатости имеют существенно

большие значения: диаметр изолированных сферических структур составляет $D_{\text{АСМ}} = 120$ – 250 нм, а параметры шероховатости – $R_a = 10.2$ нм и $R_q = 15.8$ нм (табл. 1); высота над поверхностью подложки ~ 20 нм (для матрицы сканирования 5×5 мкм). На поверхности пленки, которая имеет рыхлую структуру наблюдаются так же агрегаты размером ~ 300 – 500 нм и высотой над поверхностью подложки ~ 55 нм.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы новые органо-неорганические наносистемы на основе высокомолекулярного водорастворимого стабилизатора – сополимера 2-деокси-2-метакриламида-D-глюкозы с 2-диметиламиноэтилметакрилатом и биогенных элементов меди, серебра и селена, которые продемонстрировали достаточно хорошую экранировку макромолекулами сополимера НЧ в нульвалентном состоянии (Cu^0 , Ag^0 и Se^0).

2. Установлено, что в водном растворе изученных наносистем формируются сферические наноструктуры. Показано, что размеры ($D_{\text{АСМ}}$) и параметры шероховатости (R_a и R_q) наносистем существенно зависят от природы наночастицы: медь- и серебро-содержащие наносистемы имеют меньшие значения $D_{\text{АСМ}}$, R_a и R_q , чем селен-содержащие наносистемы.

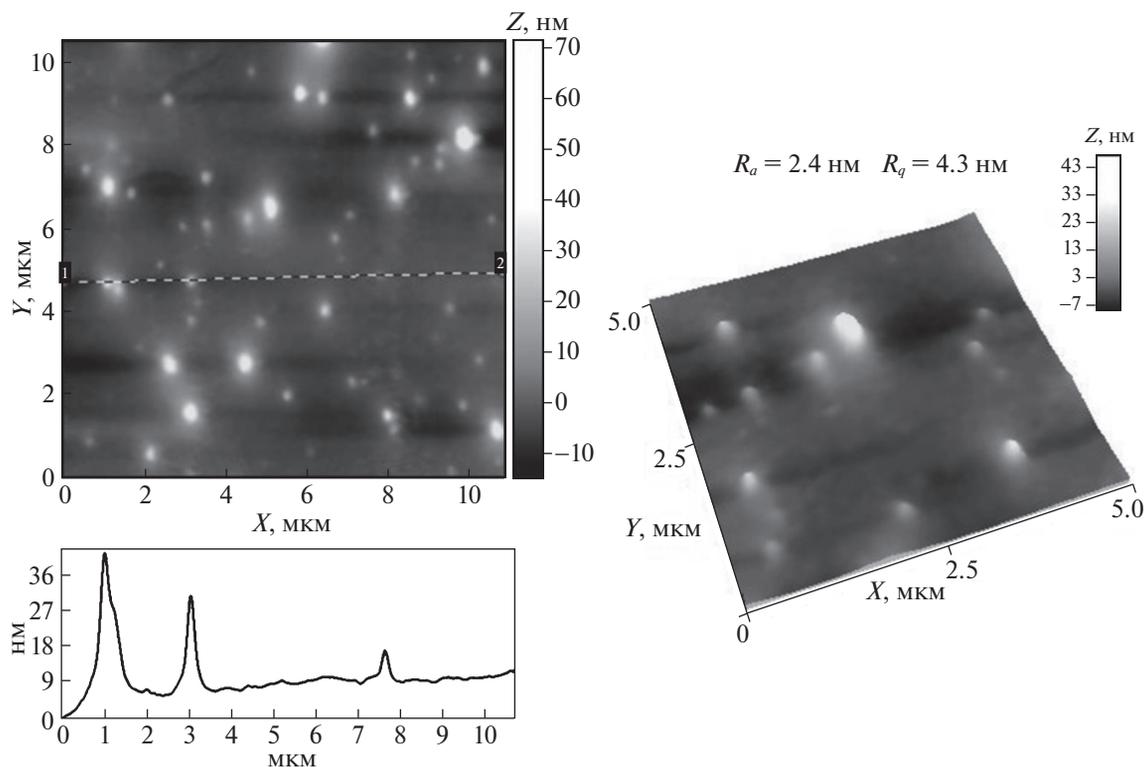


Рис. 5. АСМ-изображения поверхности тонких пленок, полученных из водных растворов серебро-содержащей наносистемы на основе сополимера МАГ-ДМАЭМ на слюде.

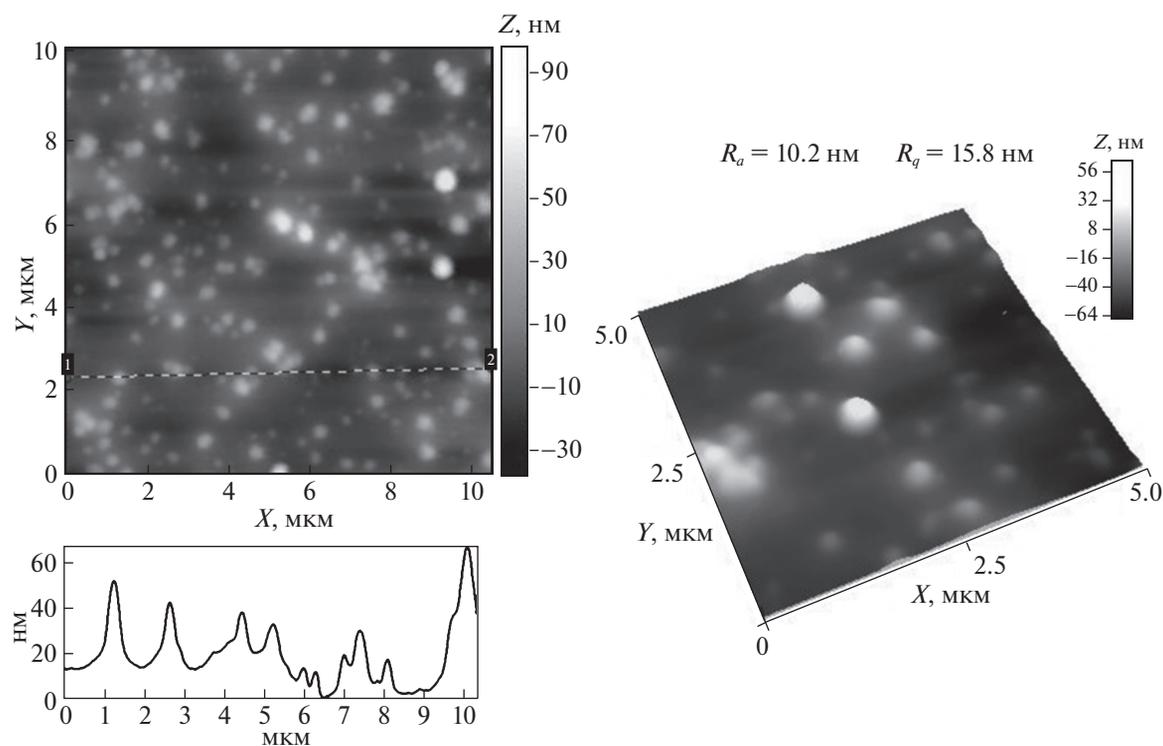


Рис. 6. АСМ-изображения поверхности тонких пленок, полученных из водных растворов селен-содержащей наносистемы на основе сополимера МАГ-ДМАЭМ на слюде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панарин Е.Ф. // Изв. АН. Сер. химическая. 2017. № 10. С. 1812.
2. Borkow G., Gabbay J. // Current Chemical Biology. 2009. V. 3. № 3. P. 272. <https://doi.org/10.2174/2212796810903030272>
3. Lansdown A.B.G., Sampson B., Rowe A. // J. Anat. 1999. V. 195. P. 375. <https://doi.org/10.1046/j.1469-7580.1999.19530375.x>
4. Shende S., Ingle A.P., Gade A., Rai M. // World J. of Microbiology and Biotechnology. 2015. V. 31. № 6. P. 865. <https://doi.org/10.1007/s11274-015-1840-3>
5. Halevas E.G., Pantazaki A.A. // Nanomed Nanotechnol J. 2018. V. 2. № 1. P. 119.
6. Saharan V., Sharma G., Yadav M. et al. // J. Biol. Macromol. 2015. V. 75. P. 346. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.01.027>
7. Cioffi N., Torsi L., Ditaranto N. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. № 12. P. 2417. <https://doi.org/10.1063/1.1794381>
8. Abd-El salam K.A., Vasil'kov A.Y., Said-Galiev E.E. et al. // Eur. J. Plant Pathol. 2018. V. 151. P. 57. <https://doi.org/10.1007/s10658-017-1349-8>
9. Mekahlia S., Buzid B. // Physics Procedia. 2009. V. 2. P. 1045. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2009.11.061>
10. Афиногенов Г.Е., Панарин Е.Ф. Антимикробные полимеры. СПб.: Гиппократ, 1993. 264 с.
11. Водорастворимая серебросодержащая бактерицидная композиция и способ ее получения: Пат. 2128047 РФ, МПК ⁵¹А 61 К 31/79, А 61 К 33/38 / Афиногенов Г.Е., Копейкин В.В., Панарин Е.Ф.; заявитель и патентообладатель Афиногенов Геннадий Евгеньевич. № 95119636/14; заявл. 21.06.1995; опубл. 27.03.1999. 4 с.
12. Yoshizawa K., Willett W.C., Morris S.J. // J. Natl. Cancer Inst. 1998. V. 90. № 16. P. 1219. <https://doi.org/10.1093/jnci/90.16.1219>
13. Kok F.J., Hofman A., Witteman J.C.M. et al. // JAMA. 1989. V. 261. № 10. P. 1161. <https://doi.org/10.1093/ajcn/45.2.462>
14. Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Коренева В.В. и др. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 1. С. 1329. ISSN: 0044-4537.
15. Валуева С.В., Азизбекян С.Г., Кучинский М.П. и др. // Журн. "Нанотехника". 2012. № 4(32). С. 53.
16. Wang Y., Hang H., Yan L. // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2016. V. 140. P. 297. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.02.025>
17. Mayer A.B.R. // Polym. Adv. Technol. 2001. V. 12. P. 96. [https://doi.org/10.1002/1099-1581\(200101/02\)12:1/2<96::AID-PAT943>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1099-1581(200101/02)12:1/2<96::AID-PAT943>3.0.CO;2-G)
18. Sun H., Gao Z., Yang L., Gao L. // Colloid Polym. Sci. 2010. V. 288. P. 1713.
19. Ishii T., Otsuka H., Kataoka K., Nagasaki Y. // Langmuir. 2004. V. 20. P. 561.
20. Yakout S.M., Mostafa A.A. // Int. J. Clin. Exp. Med. 2015. V. 8. № 3. P. 3538.
21. Некрасова Т.Н., Золотова Ю.И., Назарова О.В. и др. // Докл. АН. 2012. Т. 446. № 5. С. 527.
22. Korzhikov V., Diederichs S., Nazarova O.V. et al. // J. Appl. Polymer Sci. 2008. V. 108. № 4. P. 2386. <https://doi.org/10.1002/app.27292>
23. Nazarova O.V., Leontyeva E.A., Nekrasova T.N. et al. // J. Carbohydrate Chem. 2009. V. 28. № 1. P. 37.
24. Eskin V.E., Frenkel S.Ya. Structure of macromolecules in solutions, National Lending Library for Sci. and Technol., Boston Spa, Yorkshire, England, 1979, 750 p.
25. Андреева Л.Н., Безрукова М.А., Бушин С.В. и др. // ВМС. А. 2014. Т. 56. № 4. С. 372.
26. Tsvetkov V.N., Lavrenko P.N., Bushin S.V. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 11. P. 3447. <https://doi.org/10.1002/pol.1984.170221160>
27. AL-Thabaiti S.A., Obaid A.Y., Khan Z. // Colloid Polym Sci. 2015. P. 12. <https://doi.org/10.1007/s00396-015-3633-5>
28. Guzman A., Arroyoa J., Verdea L., Rengifo J. // Procedia Materials Science. 2015. V. 9. P. 298. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.038>
29. Sundaramurthy N., Parthiban C. // IRJET (International Research Journal of Engineering and Technology). 2015. V. 2. № 6. P. 332.
30. Rodriguez O.P., Pal. U. // J. Opt. Soc. Am. (B). 2008. V. 28. № 11. P. 2375.
31. Низамов Т.Р., Евстафьев И.В., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Коллоидный журнал. 2014. Т. 76. № 4. С. 513. <https://doi.org/10.7868/S0023291214040120>
32. Moores A., Goettmann F. // New J. Chem. 2006. V. 30. № 8. P. 1121. <https://doi.org/10.1039/B604038C>
33. Бусев А.И. Колориметрические (фотометрические) методы определения металлов. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. 467 с.