

КРОТИКОВА ОЛЬГА АЛЕКСЕЕВНА

**КОМПЛЕКСЫ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ С ЧАСТИЦАМИ
ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ,
СВОЙСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ**

02.00.06 – Высокмолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Волгоград – 2017

Работа выполнена на кафедре «Аналитическая, физическая химия и физико-химия полимеров» Волгоградского государственного технического университета.

Научный руководитель	доктор химических наук, доцент Радченко Филипп Станиславович.
Научный консультант	академик РАН, доктор химических наук Новаков Иван Александрович.
Официальные оппоненты:	Зайцев Сергей Дмитриевич доктор химических наук, доцент, кафедра высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, заведующий кафедрой; Шилова Светлана Владимировна доктор химических наук, доцент, кафедра физической и коллоидной химии, Казанский национальный исследовательский технологический университет, профессор.
Ведущая организация	Московский государственный университет им М.В. Ломоносова, г. Москва

Защита состоится «22» июня 2017 года в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.028.01, созданного на базе Волгоградского государственного технического университета по адресу: 400005, г. Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, 28, ауд. 209.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Волгоградского государственного технического университета и на официальном сайте по ссылке <http://www.vstu.ru>

Автореферат разослан «21» апреля 2017 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

Дрябина Светлана Сергеевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Создание нанокомпозитных материалов на основе полимерной матрицы с включенными в нее наночастицами твердой дисперсной фазы является новым перспективным научным направлением. Композиты полимеров с наноразмерными частицами твердой фазы обладают уникальными свойствами, не присущими индивидуальным компонентам, и находят широкое применение как высокоселективные катализаторы, мембраны, сенсоры, материалы с нелинейно-оптическими, фотолюминесцентными и электрическими свойствами, а также материалы для медицины и биотехнологии. В большинстве случаев уникальные свойства таких композитов определяются именно свойствами твердой дисперсной фазы, причем, у нанокомпозитов с меньшими размерами частиц и более узким распределением частиц по размерам эти свойства выражены, как правило, сильнее.

Поэтому разработка принципов получения нанокомпозитов на основе полимеров и наночастиц с малыми размерами и узким распределением по размерам является актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования. Получению различных полимерных нанокомпозитов с частицами твердой фазы посвящено достаточно большое количество работ, что связано с разнообразием методов синтеза таких нанокомпозитов: золь-гель синтез, различные варианты смесительных, восстановительных и электрохимических способов формирования нанокомпозитов, получение наночастиц *in situ* в процессе полимеризации, синтез частиц в присутствии макромолекул полимеров. Синтез наночастиц в присутствии полимеров получил название псевдоматричный синтез, по аналогии с матричной полимеризацией. Суть его состоит в том, что по мере роста частиц увеличивается суммарная энергия взаимодействия частиц с макромолекулами полимера и при достижении некоего критического размера данной энергии становится достаточно для образования устойчивого комплекса полимер-частица. После чего макромолекула адсорбируется на поверхности частицы, образуя защитный экран, и рост частиц прекращается. Термодинамические закономерности данного процесса хорошо изучены. Однако размер и распределение частиц по размерам зависят не только от термодинамики, но также и от кинетики процесса, под которой в данном случае следует понимать

соотношения скоростей трех протекающих параллельно процессов: роста частиц за счет конденсации ионов, роста частиц за счет агрегации при их столкновении и взаимодействия частиц и макромолекул с образованием защитного экрана. Влияние данных закономерностей на процесс формирования нанокомпозитов ранее не изучалось.

Цель работы¹. Исследование закономерностей получения композиций полимеров с наночастицами твердой фазы с узким распределением частиц по размерам с использованием в качестве прекурсоров комплексов полимера с одним из компонентов будущей твердой фазы для получения нанокомпозитов с улучшенными специальными свойствами.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- Изучить условия образования комплексов полиэлектролитов (ПЭ) с одним из компонентов будущей твердой фазы.
- Определить размерные характеристики макромолекулярных клубков ПЭ для установления взаимосвязи между концентрацией ПЭ и его объемной долей в растворе.
- Исследовать закономерности адсорбции ПЭ на поверхности твердой фазы галогенидов серебра.
- Сравнить размеры и распределение по размерам частиц, полученных в присутствии ПЭ, двумя различными способами: когда макромолекулы полимера образуют устойчивый комплекс с одним из компонентов будущей твердой фазы и рост частиц происходит преимущественно внутри макромолекулярного клубка, а также в случае, когда такой комплекс не образуется и рост частиц происходит во всем объеме раствора.
- Исследовать возможность применения композита на основе ПЭ и частиц галогенидов серебра в качестве антибактериального препарата.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые исследовано влияние комплексов ПЭ с ионами серебра на размеры и распределение по размерам частиц галогенидов серебра, получаемых в присутствии ПЭ.

¹ Автор выражает глубокую признательность и благодарность доценту, к.х.н. Озерину А.С. за участие в постановке задач и обсуждении результатов.

Исследованы закономерности комплексообразования полиакриловой кислоты (ПАК) и полиэтиленimina (ПЭИ) с ионами серебра в водных растворах, определены предельные составы комплексов, константы их диссоциации, принципы образования комплексов.

Проведено сравнение двух способов получения наночастиц йодида серебра в присутствии ПЭ: в случае, когда ион серебра образует комплекс с макромолекулой ПЭ, и в случае, когда ионы серебра равномерно распределены в объеме раствора и определены размерные характеристики получаемых частиц.

Исследована возможность использования композитов ПЭИ с частицами йодида серебра, полученного с использованием комплекса ПЭ с ионами серебра, в качестве препаратов, обладающих бактерицидной активностью.

Личный вклад автора заключается в выборе направления исследования, анализе и обобщении литературных данных по теме исследования, постановке задач, выполнении экспериментальных исследований, анализе и обобщении полученных результатов, в подготовке и написании научных публикаций, рукописи диссертации и представлении материала на конференциях.

Теоретическая и практическая значимость. Выполненная работа вносит вклад в развитие теоретических закономерностей псевдоматричного синтеза частиц твердой фазы в присутствии полимеров. Исследовано влияние комплекса ПЭ с одним из компонентов будущей твердой фазы на размерные характеристики наночастиц. Полученные результаты показали, что использование в качестве прекурсора комплекса ПЭ с одним из компонентов будущей твердой фазы позволяет получать нанокомпозиты с частицами твердой фазы с узким распределением частиц по размерам. Полученный антибактериальный нанокомпозит на основе ПЭИ и AgI превосходит по антибактериальной активности индивидуальные компоненты и не уступает современным антибактериальным препаратам на основе серебра.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №13-03-00122а), совета по грантам Президента Российской Федерации по поддержке ведущих научных школ и молодых ученых - кандидатов наук (гранты НШ-1981.2014.3, МК-2693.2013.3), со стороны Министерства образования и науки РФ (в рамках базовой части гос.

задания № 2014/16, Проект № 1949), в рамках проектной части госзадания Минобрнауки РФ № 4.3230.2017/ПЧ.

Методология и методы исследования. Методология работы заключается в изучении закономерностей комплексообразования ионов серебра с макромолекулами водорастворимых ПЭ, определении размерных характеристик макромолекулярных клубков ПЭ и установлении влияния использования прекурсоров на основе комплексов ПЭ - ион серебра в процессе синтеза частиц галогенидов серебра на размерные характеристики образующихся частиц. В работе использовались следующие методы исследования: просвечивающая электронная микроскопия, динамическое светорассеяние, капиллярная вискозиметрия, кондуктометрия, потенциометрия, спектрофотометрия, микробиологические методы исследования бактерицидной активности композитов.

Положения, выносимые на защиту:

– Использование комплекса ПЭ - ион серебра в условиях псевдоматричного синтеза частиц AgI в разбавленных растворах ПЭ в качестве прекурсора позволяет получать частицы AgI с меньшими размерами и более узким распределением по размерам, чем в случае, когда ионы серебра равномерно распределены в растворе ПЭ. Существенное различие в ширине распределения по размерам частиц, полученных с использованием комплексов полиэлектролит - ион серебра в качестве прекурсоров и при равномерном распределении ионов серебра в растворе, сохраняется даже при достаточно высоких концентрациях ПЭ, близких к концентрациям кроссовера.

– pH среды оказывает существенное влияние на процесс комплексообразования слабых ПЭ с ионами серебра, потому что в комплексообразовании участвуют только продиссоциировавшие функциональные группы слабых поликислот или непротонированные функциональные группы ПЭИ. Изменяя pH среды можно варьировать составы комплексов ПЭ – ион серебра в широком интервале мольных соотношений реагентов.

– Композит ПЭИ-AgI с малым размером частиц AgI и узким распределением частиц по размерам, полученный с использованием комплекса ПЭ-Ag⁺, обладает

антибактериальными свойствами, сравнимыми по эффективности с коммерческими препаратами.

Достоверность полученных результатов обусловлена широкой апробацией результатов и надежностью использованных экспериментальных методов исследования; взаимной согласованностью полученных экспериментальных данных.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на VII научной конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Инновации в химии: достижения и перспективы – 2016» (в рамках международного молодёжного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016») (г. Москва, 11-15 апр. 2016 г.), на X Конкурсе проектов молодых учёных в рамках выставки «Химия. Химическая промышленность и наука – 2016» (г. Москва, 20 сент. 2016 г.), на XIX и XX региональная конференция молодых исследователей Волгоградской области (г. Волгоград, 11-14 нояб. 2014 г., 8-11 дек. 2015 г.), на внутривузовских конференциях Волгоградского государственного технического университета (Волгоград, 2016г., 2017г.).

Публикация результатов. Результаты проведенных исследований опубликованы в 7 статьях в научных журналах, включенных в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций и 12 тезисах докладов конференций.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 137 страницах машинописного текста, включает 19 таблиц и 40 рисунков, состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы из 182 наименований. Первая глава (литературный обзор) посвящена анализу закономерностей синтеза нанокомпозитов полимеров с частицами твердой фазы, рассмотрены основные методы синтеза лиофобных дисперсных систем, закономерности адсорбции полимеров на твердой поверхности, особенности механизма псевдоматричного синтеза частиц в присутствии полимеров, а также основные области применения таких нанокомпозитов. Во второй главе приведены результаты исследования закономерностей взаимодействия ПЭ с частицами галогенидов серебра и возможности практического применения нанокомпозитов ПЭИ-AgI в качестве антибактериальных препаратов. В третьей главе описаны характеристики применяемых исходных

веществ, методики синтеза и исследования физико-химических свойств комплексов ПЭ с ионами серебра и с частицами галогенидов серебра.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Синтез наночастиц в присутствии полимеров, способных адсорбироваться на поверхности образующихся частиц, происходит по псевдоматричному механизму, который заключается в том, что по мере роста частицы увеличивается ее поверхность и, следовательно, увеличивается суммарная энергия взаимодействия частиц с макромолекулой полимера, и при достижении некоего критического размера, при котором суммарная энергия взаимодействия частиц с макромолекулой достигнет значения, превышающего энергию теплового движения kT , макромолекула адсорбируется на поверхности частицы, образуя защитный экран, и рост частиц прекращается. Как следует из приведенного механизма для получения частиц с узким распределением по размерам необходимо, чтобы встреча макромолекулы с растущей частицей происходила в момент времени, когда размер частицы будет соответствовать вышеуказанному условию образования устойчивого комплекса между макромолекулой и частицей. Однако в разбавленных растворах полимеров и при невысоких концентрациях компонентов образующих твердую фазу данное условие выполнить весьма затруднительно.

Чтобы максимально снизить время встречи макромолекулы с растущей частицей, нами было предложено проводить псевдоматричный синтез частиц в условиях, когда частицы твердой фазы будут образовываться преимущественно внутри макромолекулярных клубков, а не во всем объеме раствора. Этого можно добиться в том случае, если один из компонентов будущей твердой фазы предварительно связан в комплекс со звеньями макромолекулы.

Для оценки влияния предварительного комплексообразования полимера с одним из компонентов твердой фазы на размер и распределение по размерам частиц, необходимо провести синтез частиц двумя способами: когда образование и рост частиц происходит преимущественно внутри макромолекулярных клубков и когда образование и рост частиц происходит в объеме раствора.

Для осуществления этого необходимо выбрать модельную систему «полимер – твердая дисперсная фаза», которая удовлетворяла бы следующим условиям: во-первых, макромолекулы полимера, в присутствии которого будет происходить синтез частиц, должны быть способны к комплексообразованию с одним из компонентов будущей твердой фазы в растворе; во-вторых, необходимо, чтобы способность к комплексообразованию полимера с одним из компонентов твердой фазы зависела от какого-либо параметра системы, при этом данный параметр не должен влиять на равновесие химической реакции образования твердой фазы; в-третьих, реакция образования твердой фазы должна проходить быстро, так как уменьшение скорости химической конденсации способствует получению полимер-коллоидных комплексов, частицы которых характеризуются узким распределением частиц по размерам, независимо от способа получения частиц.

Этим требованиям отвечают слабые ПЭ, например ПЭИ ($N_{\text{ПЭИ}}=580$), ПАК ($N_{\text{ПАК}}=3500$), способные в водных растворах как к присоединению ионов гидроксония, так и к комплексообразованию с ионами металлов, имеющими незаполненную d-орбиталь. Параметром, влияющим на способность к комплексообразованию макромолекул полимера с ионами металлов, в данном случае будет pH среды.

Из элементов, способных к комплексообразованию с макромолекулами ПЭ, указанным требованиям хорошо соответствует реакция взаимодействия ионов Ag^+ с галоген-анионами (Cl^- , Br^- , I^-), с образованием малорастворимых осадков. Кроме очевидных достоинств с точки зрения изучения фундаментальных закономерностей взаимодействия ПЭ с наночастицами твердой фазы, выбранные модельные системы могут найти применение в качестве функциональных композитов в различных областях, например, как материалы, обладающие бактерицидными свойствами.

1 Закономерности комплексообразования ионов серебра с полиэлектролитами в водных растворах

Исходя из поставленной цели, прежде всего, необходимо было изучить условия образования комплексов ПЭ с ионами серебра. Закономерности взаимодействия ПАК- Na и ПЭИ с ионами Ag^+ (рисунки 1-2) и H^+ исследовали методом потенциометрического титрования.

Как видно из рисунков 1 и 2, слабые полиэлектролиты ПАК-Na и ПЭИ вступают во взаимодействие с ионами Ag^+ . Точки эквивалентности при титровании растворов полиэлектролитов ПАК-Na и ПЭИ раствором AgNO_3 соответствуют составу смесей $Z_{\text{пред}} = [\text{Ag}^+]/[\text{звено ПЭ}]$, при котором катионы и макромолекулы образуют комплекс максимального состава $\phi_{\text{пред}}$ и концентрация несвязанных катионов Ag^+ ничтожно мала. Под предельным составом комплекса $\phi_{\text{пред}}$ следует понимать отношение $[\text{Ag}^+]/[\text{звено ПЭ}]$ в макромолекулах комплекса и для ПАК-Na $\phi_{\text{пред}} = [\text{Ag}^+]/[\text{звено ПАК-Na}] = 0,8$, для ПЭИ $\phi_{\text{пред}} = [\text{Ag}^+]/[\text{звено ПЭИ}] = 0,36$.

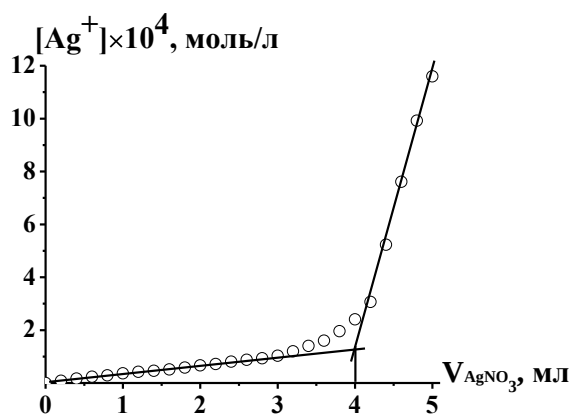


Рисунок 1 – Зависимость концентрации ионов серебра от объема титранта, полученная титрованием 50 мл растворов ПАК-Na концентрацией 0,01 осново-моль/л 0,1 н раствором AgNO_3

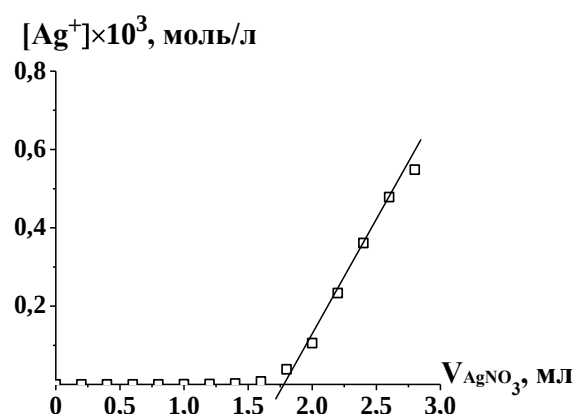


Рисунок 2 – Зависимость концентрации ионов серебра от объема титранта, полученная титрованием 50 мл растворов ПЭИ концентрацией 0,01 осново-моль/л 0,1 н раствором AgNO_3

Из данных потенциометрических титрований для слабых кислот ПАК, ПЭИ- H^+ и комплексов ПАК- Ag^+ , ПЭИ- Ag^+ были рассчитаны значения характеристических показателей констант диссоциации: для ПАК $\text{pK}_a^{\text{хар}} = 4,45$; для ПЭИ- H^+ $\text{pK}_a^{\text{хар}} = 6,5$; для комплекса ПАК- Ag^+ $\text{pK}_{\text{дис}}^{\text{хар}} = 4,33$; для комплекса ПАК- Ag^+ $\text{pK}_{\text{дис}}^{\text{хар}} = 5,8$.

Для каждой пары поликислота – комплекс поликислоты с ионами серебра при любом значении степени диссоциации полиэлектролита значение показателя константы диссоциации кислоты pK_a больше значения показателя константы диссоциации комплекса $\text{pK}_{\text{дис}}$. Следовательно, при одновременном присутствии катионов H^+ и Ag^+ в растворе образование слабых кислот ПАК и ПЭИ- H^+ более термодинамически выгодно, чем комплексов ПАК- Ag^+ , ПЭИ- Ag^+ .

Для определения значения pH среды, при котором в макромолекулах ионы Ag^+ будут полностью замещены ионами H^+ , было проведено потенциметрическое титрование водных растворов комплексов предельного состава азотной кислотой, результаты которого представлены на рисунках 3 и 4.

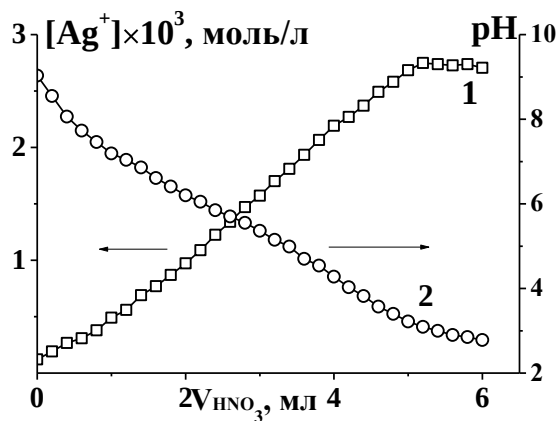


Рисунок 3 – Зависимости концентрации ионов серебра в растворе (1) и pH среды (2) от объема добавленного титранта, полученные при титровании 100 мл 0,01 осново-моль/л комплекса ПАК- Ag^+ предельного состава 0,1 н HNO_3

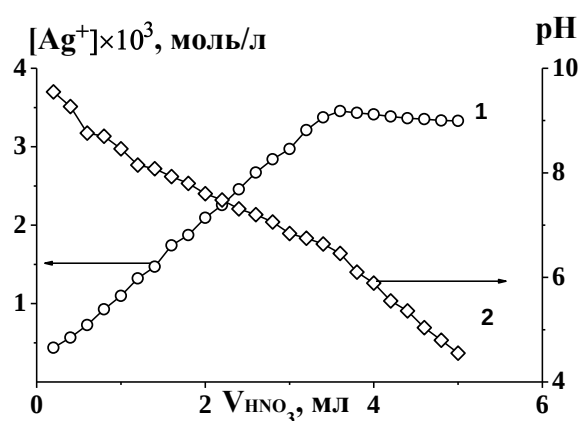


Рисунок 4 – Зависимости концентрации ионов серебра в растворе (1) и pH среды (2) от объема добавленного титранта, полученные при титровании 100 мл 0,01 осново-моль/л комплекса ПЭИ- Ag^+ предельного состава 0,1 н HNO_3

Из рисунков 3 и 4 видно, что максимальная концентрация ионов Ag^+ в растворах достигается для комплексов ПАК- Ag^+ и ПЭИ- Ag^+ при pH=3 и pH=6,5, соответственно. Следует отметить, что при данных значениях pH среды концентрация Ag^+ в растворах соответствует исходным концентрациям Ag^+ в комплексах. Следовательно, при данных значениях pH происходит полное замещение Ag^+ на H^+ в макромолекулах полиэлектролитов.

Таким образом, были определены условия существования и предельные составы комплексов ПЭ с ионами серебра, которые в дальнейшем будут использованы в качестве прекурсоров для синтеза нанокомпозитов с частицами галогенидов серебра.

2 Изучение влияния pH растворов на размерные характеристики макромолекулярных клубков полиэлектролитов и их комплексов с ионами серебра

В условиях синтеза частиц, когда один из компонентов будущей твердой фазы находится преимущественно внутри макромолекулярных клубков полимера в виде

комплекса, зародыши частиц будут образовываться внутри макромолекулярных клубков полимера и, следовательно, размер и концентрация макромолекулярных клубков полимера не будут оказывать существенного влияния на скорость взаимодействия макромолекулы с образовавшейся частицей.

В случае же, когда компоненты будущей твердой фазы равномерно распределены в растворе полимера, следует ожидать, что зародыши частиц также будут образовываться равномерно во всем объеме. В этом случае на скорость взаимодействия образовавшейся и растущей частицы с макромолекулой полимера будет оказывать влияние размер и концентрация макромолекулярных клубков.

Размер и концентрация макромолекулярных клубков в растворе характеризуется таким параметром, как объемная доля полимера.

Легко заметить, что чем меньше объемная доля полимера, тем сильнее следует ожидать различия в размерах и распределении по размерам частиц, полученных двумя различными способами: с использованием комплекса полимера с одним из компонентов будущей твердой фазы и в случае, когда все компоненты будущей твердой фазы равномерно распределены во всем объеме раствора полимера. В разделе 1 показано, что для ПАК и ПЭИ комплексы с ионами Ag^+ не образуются при $\text{pH}=3$ и $\text{pH}=6,5$, соответственно. Учитывая вышесказанное, объемные доли ПАК и ПЭИ в растворе определяли при данных значениях pH среды методами капиллярной вискозиметрии и динамического светорассеяния. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Концентрации кроссовера c^* и радиусы ПЭ клубков, вычисленные на основе данных вискозиметрии R и статического светорассеяния R_h

Полимер	c^* , осново- моль/л	R , нм (вискозиметрия)	R_h , нм (светорассеяние)
ПЭИ, $\text{pH}=6,5$	1,30	12	17
ПАК, $\text{pH}=3$	0,25	43	58

Полученные результаты показывают хорошую сходимость значений размеров макромолекулярных клубков исследуемых полиэлектролитов, измеренных двумя разными методами.

Исходя из определённых размерных характеристик макромолекулярных клубков ПАК и ПЭИ, концентрацию полиэлектролитов для синтеза частиц

галогенидов серебра в случае, когда частицы образуются во всем объеме раствора полимера и в случае, когда один из компонентов системы находится внутри макромолекулярных клубков выбрали равной 0,005 осново-моль/л. При этой концентрации объемная доля макромолекул полимерных клубков ПАК при $\text{pH}=3$ и ПЭИ при $\text{pH}=6,5$ составляет около 0,289 и 0,038, соответственно.

3 Исследование закономерностей взаимодействия полиэлектролитов с твердой поверхностью галогенидов серебра

Так как в процессе псевдоматричного синтеза частиц галогенидов серебра в присутствии макромолекул полимеров адсорбция макромолекулы полимера на растущей частице является одним из ключевых этапов, в результате которого прекращается рост частицы, то представляется обоснованным предварительное изучение закономерностей адсорбции ПАК и ПЭИ на твердой поверхности галогенидов серебра (AgCl , AgBr и AgI).

При изучении адсорбции ПАК и ПЭИ на поверхности AgCl и AgBr и AgI наблюдали изменение окраски раствора и осадка. Этот процесс можно объяснить фотолизом кристаллов галогенидов серебра, находящихся в контакте с водной средой, протекающим с участием гидратированных поверхностных ионов Ag^+ и ионов, перешедших в раствор. При этом раствор и осадок AgCl начинал темнеть через 5-15 мин после добавления полиэлектролита (в зависимости от концентрации полиэлектролита), AgBr – через несколько часов, а AgI не изменял окраску в течение десяти суток. Наблюдаемое увеличение устойчивости к фотовосстановлению в ряду $\text{AgCl} - \text{AgBr} - \text{AgI}$ хорошо согласуется с литературными данными и связано с уменьшением подвижности галоген-аниона. Так как при изучении адсорбции состав и структура твердой поверхности имеет решающее значение, то дальнейшие исследования адсорбции ПАК проводили на поверхности частиц AgI .

При изучении адсорбции ПЭИ на поверхности AgCl и AgBr также не удалось получить зависимость количества адсорбированного ПЭИ от его концентрации в растворе, так как при добавлении раствора ПЭИ к дисперсии осадков AgCl и AgBr наблюдалась пептизация осадков. На рисунке 5 представлены зависимости оптической плотности дисперсий AgCl и AgBr от концентрации добавленного ПЭИ.

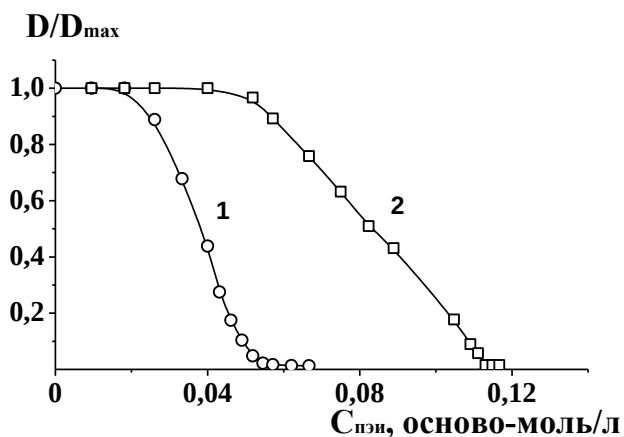


Рисунок 5 – Зависимость приведенной оптической плотности дисперсий AgCl (1) и AgBr (2) от концентрации добавленного ПЭИ. Концентрация AgCl и AgBr 0,01 моль/л, V=20 мл

Из рисунка 5 видно, что для пептизации осадка AgBr необходима существенно большая концентрация ПЭИ, чем для пептизации осадка AgCl. Следует отметить, что пептизация осадка AgI не происходит даже при достижении концентрации ПЭИ, близкой к концентрации кроссовера. Это, по-видимому, связано с различной плотностью ионной решетки указанных галогенидов серебра, что следует из значений их произведений растворимости ($PP(\text{AgI}) = 1,1 \cdot 10^{-16} \gg PP(\text{AgBr}) = 6 \cdot 10^{-13} \gg PP(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$).

Дисперсии, образовавшиеся в результате пептизации соответствующих осадков раствором ПЭИ, исследовали методом ПЭМ. На рисунках 6 и 7 представлены гистограммы численного распределения частиц по размерам. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что в результате пептизации осадков AgCl и AgBr образуются частицы, сильно отличающиеся по размерам. Следовательно, данный способ не позволяет поучать нанокмозиты полимеров с наночастицами галогенидов серебра с узким распределением частиц по размерам.

На рисунках 8 и 9 представлены изотермы адсорбции ПЭИ и ПАК на поверхности AgI, соответственно. Из рисунков 8 и 9 видно, что графики зависимости $A=f(C_p)$ для ПАК и ПЭИ имеют классический вид изотермы адсорбции Ленгмюра. Из кривых адсорбции были рассчитаны константы адсорбции, которые составили для ПЭИ $K_{\text{ад}}=13,22$, для ПАК $K_{\text{ад}}=34,45$.

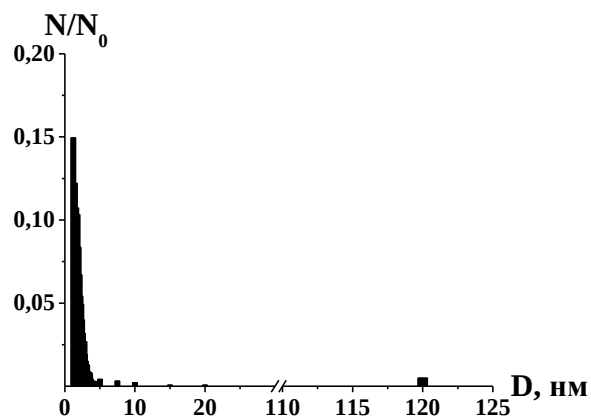


Рисунок 6 – Численное распределение по размерам частиц AgCl, полученных методом пептизации осадка раствором ПЭИ

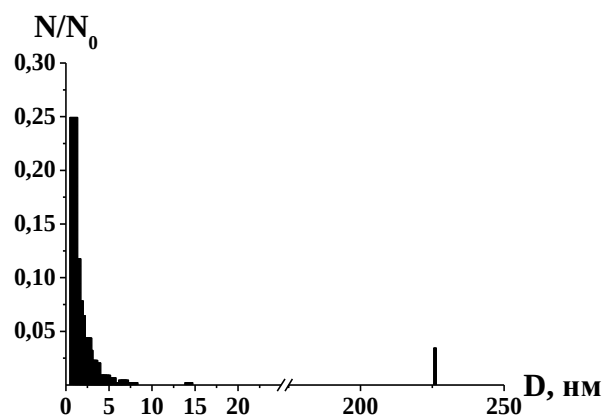


Рисунок 7 – Численное распределение по размерам частиц AgBr, полученных методом пептизации осадка раствором ПЭИ

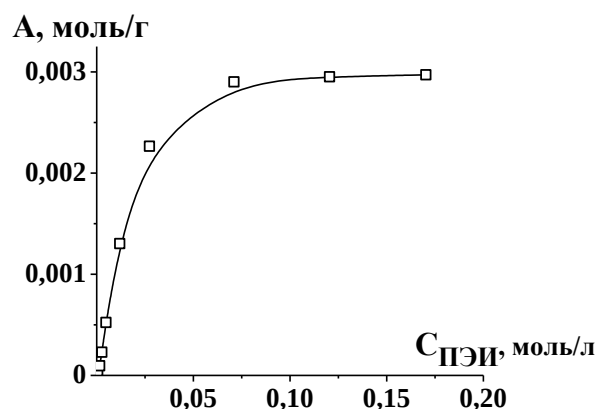


Рисунок 8 – Изотерма адсорбции ПЭИ на поверхности AgI

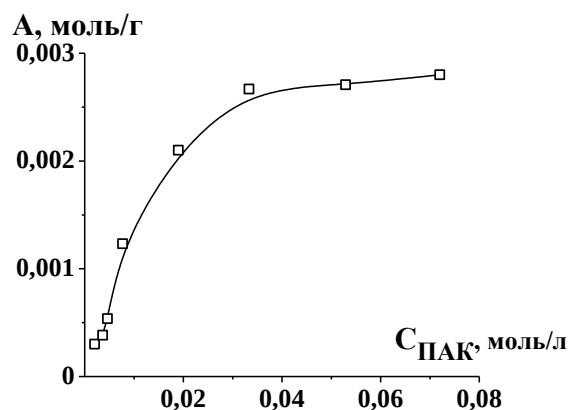


Рисунок 9 – Изотерма адсорбции ПАК на поверхности AgI

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы. При исследовании адсорбции полимеров на твёрдой поверхности неорганических частиц, как и при изучении закономерностей синтеза частиц твердой фазы в присутствии макромолекул полимеров, необходимо сохранять постоянство величины удельной поверхности, геометрических параметров твердой фазы и ее химического состава. Указанным требованиям среди перечисленных галогенидов серебра наиболее полно соответствует AgI. Следовательно, в качестве твердой фазы при изучении закономерностей синтеза наночастиц в присутствии макромолекул полимеров будет использоваться только AgI.

4 Исследование влияния использования комплексов полиэлектролит- Ag^+ на размерные характеристики наночастиц AgI методом просвечивающей электронной микроскопии

Наноконпозиты ПАК- AgI и ПЭИ- AgI , полученные с использованием в качестве прекурсоров комплексов ПЭ- Ag^+ и в случае равномерного распределения ионов Ag^+ в растворах ПЭ, исследовали методом ПЭМ. Из полученных микрофотографий с использованием программного комплекса ImageJ были получены кривые численного распределения частиц по размерам, представленные на рисунках 10 и 11.

Кривые распределения частиц по размерам для частиц, полученных с использованием комплексов ПЭИ- Ag^+ (рисунок 10, кривая а) и ПАК- Ag^+ (рисунок 11, кривая а) характеризуются одним узким пиком со средними диаметрами $1,2 \pm 0,2$ нм и $1,5 \pm 0,2$ нм, соответственно. В то же время кривые распределения частиц по размерам при синтезе частиц в присутствии ПЭИ (рисунок 10, кривая б) и ПАК (рисунок 11, кривая б) в случае равномерного распределения ионов Ag^+ в растворе характеризуются наличием нескольких широких пиков со средними диаметрами частиц $4 \pm 0,2$ и $8 \pm 0,2$ нм для ПЭИ и $3,4 \pm 0,2$; $7,4 \pm 0,2$; $8,8 \pm 0,2$ нм для ПАК. Размеры частиц, соответствующие максимумам вторичных пиков, кратны размеру частиц, отвечающих первому максимуму, следовательно, большие частицы могут являться продуктами процесса агрегации более мелких.

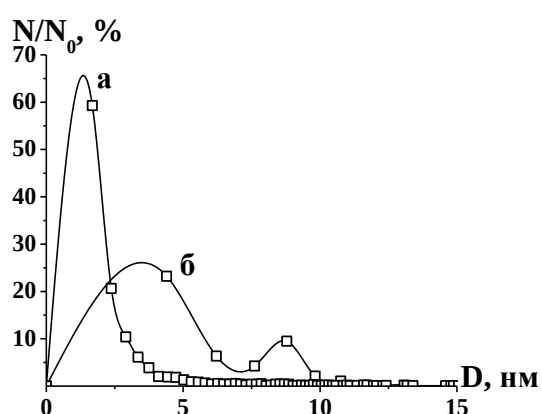


Рисунок 10 - Численные функции распределения по размерам частиц йодида серебра полученных с использованием комплекса ПЭИ- Ag^+ (а) и в условиях, когда комплекс не образуется (б)

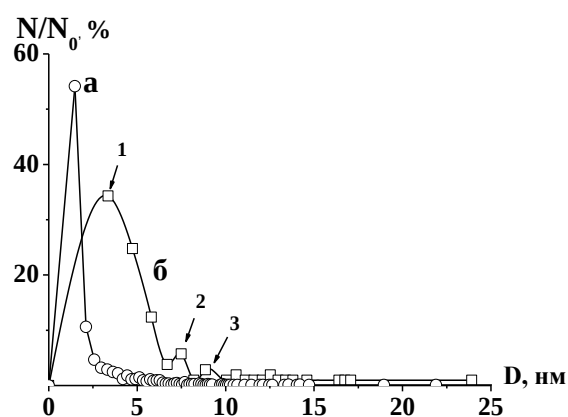


Рисунок 11 – Численные функции распределения по размерам частиц йодида серебра полученных с использованием комплекса ПАК- Ag^+ (а) и в условиях, когда комплекс не образуется (б)

Известно, что в водных растворах галогениды серебра подвержены реакции фотолиза. Применение метода ПЭМ при изучении дисперсий частиц AgI также может привести к изменению химического состава синтезируемых частиц. Для того, чтобы определить состав получаемых частиц и проверить их устойчивость во времени под действием света и электронного пучка, образцы композитов ПАК-AgI и ПЭИ-AgI, исследовали методом темнопольной просвечивающей растровой электронной микроскопии с регистрацией высокоугловых рассеянных электронов (ПРЭМ, HAADF-метод), а также методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС, EDXS). Анализ данных ЭДС показал, что содержание йода в частицах AgI, полученных в присутствии ПАК, составляет 33 % (атомных), а серебра – 67%, а в частицах AgI, полученных в присутствии ПЭИ, содержание йода – 23 % (атомных), а серебра – 73%. Такой состав частиц хорошо коррелирует с составом исходной смеси компонентов, образующих твердую фазу.

Из кривых численного распределения частиц по размеру для средних диаметров частиц AgI, полученных с использованием в качестве прекурсоров комплексов ПАК-Ag⁺ и ПЭИ-Ag⁺, по уравнению (1) были рассчитаны величины свободной энергии образования комплекса «макромолекула – частица», приходящаяся на единицу поверхности частицы, которые составили для комплекса ПЭИ-AgI $\Delta G_s = -8,47 \times 10^{-3}$ Дж/м², а для комплекса ПАК-AgI $\Delta G_s = -5,42 \times 10^{-3}$ Дж/м²:

$$\Delta G_s = \frac{kT \ln c}{\pi D_{cp}^2}, \quad (1)$$

где ΔG_s – энергия образования комплекса «макромолекула-частица», приходящаяся на единицу поверхности частицы, Дж/м²; k – постоянная Больцмана Дж/К; T – температура, К; c – равновесная концентрация свободных макромолекул полимера, выраженная в мольных долях мономерных звеньев, при избытке полимера может быть принята равной его начальной концентрации c^0 , D_{cp} – средний диаметр образующихся частиц твердой фазы, м.

Полученные значения свободной энергии образования комплексов «макромолекула – частица», приходящиеся на единицу поверхности частицы, показывают насколько слабые взаимодействия лежат в основе образования устойчивых комплексов ПЭ-AgI.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что при синтезе частиц AgI в присутствии ПЭ, использование комплекса ПЭ-Ag⁺ позволяет получать частицы с меньшими размерами и более узким распределением по размерам, чем в случае, когда ионы серебра равномерно распределены в растворе. Следует отметить, что существенные различия в распределении по размерам частиц, полученных двумя методами, наблюдаются и при высоких объемных долях (порядка 30 % для ПАК) полимера в растворе.

5 Оценка возможности практического применения композита ПЭИ-AgI в качестве препарата с бактерицидными свойствами

Препараты, содержащие серебро в различной форме, находят применение в медицине как агенты с выраженными бактерицидными свойствами. Для оценки влияния размера и распределения по размерам частиц AgI на бактерицидную активность было проведено сравнение бактерицидных свойств композитов ПЭИ-AgI, полученных с использованием в качестве прекурсора комплекса ПЭИ-Ag⁺ и при равномерном распределении ионов серебра в растворе, водной дисперсии AgI, а также раствора ПЭИ. Концентрации всех растворов, содержащих Ag, были подобраны таким образом, чтобы массовая концентрация Ag в них была равна концентрации Ag в фармацевтическом препарате «Сиалор», она составила 1,5106 г/л или 0,014 моль/л. Бактерицидную активность растворов оценивали путем сравнения диаметров зон угнетения роста тест-культуры, засеянной «сплошным газоном» на чашки Петри с питательной средой, в центре которых в лунки помещены перечисленные образцы.

Результаты измерения диаметров зон угнетения роста бактерий *E. Coli* данными реагентами в результате трех параллельных экспериментов представлены в таблице 2.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что раствор ПЭИ не обладает бактерицидной активностью в отношении бактерий кишечной палочки. В ряду композит ПЭИ-AgI, полученный с использованием комплекса ПЭИ-Ag⁺, композит ПЭИ-AgI, полученной при равномерном распределении Ag⁺ в растворе и водная дисперсия AgI бактерицидная активность убывает с ростом как размеров частиц, так и неравномерности их распределения по размерам. Вероятно, это связано с тем, что

величина бактерицидной активности частиц AgI связана с их суммарной площадью поверхности, которая в свою очередь зависит от размера частиц и от ширины распределения частиц по размерам.

Таблица 2 - Диаметры зон угнетения роста бактерий E.coli раствором ПЭИ, дисперсией AgI, композитами ПЭИ-AgI, полученными в случае равномерного распределения ионов серебра в растворе и в случае использования комплекса ПЭИ-Ag⁺ в качестве прекурсора, при анализе методом диффузии в агар

№ пробы	Диаметры зон задержки роста, мм			
	AgI	ПЭИ	ПЭИ-AgI (с прекурсором)	ПЭИ-AgI (без прекурсора)
1	13,0	0	22,7	12,3
2	10,4	0	13,6	17
3	12,2	0	12,6	15
Среднее значение	11,87	0	16,3	14,7

Для оценки перспективности применения композита ПЭИ-AgI в качестве антибактериального препарата было проведено сравнение его бактерицидных свойств с широко известным фармацевтическим препаратом «Сиалор». Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Диаметры зон угнетения роста бактерий E.coli композитом ПЭИ-AgI, полученным с использованием комплекса ПЭИ-Ag⁺ в качестве прекурсора, и препаратом "Сиалор" при анализе методом диффузии в агар

№ пробы	Диаметры зон задержки роста, мм	
	ПЭИ-AgI (с прекурсором)	«Сиалор»
1	22,7	14,6
2	13,6	15,0
3	12,6	11,0
Среднее значение	16,3	13,5

Сравнительный анализ бактерицидного действия исследуемого композита и фармацевтического препарата «Сиалор» методом диффузии в агар показал, что активность композита ПЭИ-AgI, полученного с использованием комплекса ПЭИ-Ag⁺ в качестве прекурсора, приблизительно на 20% выше, чем фармацевтического препарата «Сиалор».

Совместно с ФКУЗ «Волгоградский научно-исследовательский противочумный институт Роспотребнадзора» были проведены испытания бактерицидной активности композита ПЭИ-AgI диско-диффузионным методом в отношении как грамотрицательных бактерий Escherichia coli ATCC 25922 (кишечная палочка), так и

грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus* Cowan (золотистый стафилококк), а также фунгицидная активность в отношении дрожжеподобного грибка *Candida albicans* 624. В отношении грамотрицательных бактерий *E.coli* и грибов *Candida albicans* минимальная подавляющая концентрация (МПК) композита ПЭИ-AgI составляет 0,0004374 моль/л (47 мг/л) по Ag^+ , в отношении *St. aureus* МПК 0,00175 моль/л (188 мг/л) по Ag^+ . Следовательно, композит ПЭИ-AgI стабильно обладает умеренно выраженной бактерицидной активностью. Следует отметить, что для препарата «Сиалор» в зависимости от типа микроорганизмов значения МПК лежат в пределах от 300 до 20000 мг/л по Ag^+ .

Заключение

В результате проведения диссертационного исследования были установлены закономерности образования нанокомпозитов полиэлектrolитов с наночастицами AgI с использованием в качестве прекурсоров комплексов полиэлектrolит – ион серебра. Совокупность полученных результатов позволяет сделать следующие выводы:

1. Впервые установлено, что использование комплексов полиэлектrolитов с ионами Ag^+ в качестве прекурсоров в процессе синтеза твердой фазы методом химической конденсации позволяет получать композиты полиэлектrolитов с наночастицами AgI с узким распределением по размерам, которые могут быть рекомендованы для дальнейших исследований с целью использования в качестве антибактериальной системы для подавления роста патогенной микрофлоры.

2. Показано, что ПАК и ПЭИ в водных растворах образуют комплексы с ионами серебра. При этом комплексы максимального состава образуются при таком значении pH, при котором функциональные группы слабых поликислот находятся в продиссоциировавшем состоянии, а функциональные группы ПЭИ – в непротонированном. Таким образом, pH среды оказывает существенное влияние на процесс комплексообразования и позволяет изменять составы комплексов полиэлектrolит – ион серебра в широком интервале мольных соотношений реагентов.

3. В результате изучения адсорбции полиэлектrolитов на поверхности AgI было установлено, что изотермы адсорбции имеют классический вид, характерный для адсорбции полиэлектrolитов на твердой поверхности. На основании полученных

значений констант адсорбции ПАК и ПЭИ на твердой поверхности AgI нельзя сделать однозначный вывод о том, что размер частиц AgI, получаемых в присутствии ПАК, будет меньше, чем в присутствии ПЭИ, несмотря на одинаковую природу взаимодействия полимера с твердой поверхностью в случае адсорбции на плоской поверхности и на поверхности наноразмерной частицы, и, вероятно, величина константы адсорбции в первом случае определяется степенью полимеризации макромолекул полимера, а во втором – площадью поверхности частицы.

4. Установлено, что использование комплекса полиэлектролит- Ag^+ в качестве прекурсора при синтезе частиц AgI позволяет получать частицы AgI преимущественно внутри макромолекулярных клубков ПЭ, что значительно сокращает время взаимодействия макромолекулы с растущей частицей и ее последующей стабилизации. Это приводит к получению нанокомпозитов ПЭ с частицами AgI с меньшими размерами и более узким распределением по размерам, чем в случае, когда ионы серебра не связаны в комплекс с ПЭ и равномерно распределены в растворе.

5. Показано, что при достаточно высоких объемных долях ПЭ в растворе сохраняется существенное различие в ширине распределения по размерам частиц AgI, полученных двумя вышеназванными методами, а размер получаемых частиц в большей степени зависит не от объемной доли полимера, а от свободной энергии (в расчете на единицу поверхности частицы) образования комплекса «полимер – частица».

6. Выявлено, что композит ПЭИ-AgI, полученный с использованием в качестве прекурсора комплекса ПЭИ- Ag^+ , обладает умеренно выраженной бактерицидной активностью в отношении как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий, а также фунгицидной активностью в отношении дрожжеподобных грибов рода *Candida*. Величина бактерицидной активности прямо пропорциональна величине поверхности частиц AgI. Композит ПЭИ-AgI, синтезированный с использованием комплекса ПЭИ- Ag^+ в качестве прекурсора, обладает наилучшими антибактериальными свойствами, так как размер частиц AgI в нем минимален и распределение частиц по размерам наиболее узкое. Эффективность антибактериального действия композита ПЭИ-AgI, полученного с использованием комплекса ПЭИ- Ag^+ в качестве прекурсора, сравнима с эффективностью

коммерческого препарата «Сиалор», а значения МПК для композита существенно меньше значений МПК фармацевтического препарата. Композит ПЭИ-AgI может быть рекомендован для проведения расширенных лабораторных исследований с целью использования в качестве антибактериальной системы.

Содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Aqueous phase synthesis of silver iodide nanoparticles from a polyacrylic acid–silver complex / О.А. Кротова, А.С. Озерин, Ф.С. Радченко, С.С. Абрамчук, И.А. Новаков // *Colloid and Polymer Science*. - 2017. - Vol. 295, No. 1. - С. 99-105.
2. Комплексы полиэтиленimina с ионами серебра в водных растворах как прекурсоры для синтеза монодисперсных частиц йодида серебра / О.А. Кротова, А.С. Озерин, Ф.С. Радченко, И.А. Новаков // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2017. – Т.59, № 3. – С.245-221.
3. Закономерности взаимодействия натриевой соли полиакриловой кислоты с ионами серебра в водных растворах / С.С. Радченко, Ф.С. Радченко, А.С. Озерин, О.А. Кротова, Е.В. Колесниченко // *Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов*. - Волгоград, 2015. - № 4 (159). - С. 70-72.
4. Закономерности взаимодействия натриевой соли полиметакриловой кислоты с ионами серебра в водных растворах / Ф.С. Радченко, А.С. Озерин, О.А. Кротова, Е.В. Колесниченко // *Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»*. Вып. 13 : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2014. - № 22 (149). - С. 71-74.
5. Закономерности взаимодействия полиэтиленimina с ионами серебра в водных растворах / Ф.С. Радченко, А.С. Озерин, О.А. Кротова, Е.В. Колесниченко // *Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»*. Вып. 12 : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2014. - № 7 (134). - С. 133-137.
6. Радченко, Ф.С. Определение размерных характеристик макромолекулярных клубков полиакриловой кислоты, полиэтиленimina и их комплексов с ионами серебра в водных растворах / Ф.С. Радченко, А.С. Озерин, О.А. Кротова // *Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов*. - Волгоград, 2015. - № 7 (164). - С. 121-125.
7. Закономерности образования заряженных частиц хлорида серебра и взаимодействие их с полимерами в водных растворах / И.А. Новаков, А.С. Озерин, С.С. Радченко, О.А. Манойлина (Кротова), Е.В. Колесниченко // *Известия ВолгГТУ. Серия "Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов"*. Вып. 11 : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2013. - № 19 (122). - С. 113-116.

8. Закономерности образования комплексов-прекурсоров на основе водорастворимых полиэлектролитов и ионов серебра / Е.В. Колесниченко, Ф.С. Радченко, А.С. Озерин, О.А. Кротова // Современные проблемы науки о полимерах : прогр. и тез. докл. 10-й Санкт-Петербургской конференции молодых учёных (Санкт-Петербург, 10-13 нояб. 2014 г.) / Ин-т высокомолекулярных соединений РАН [и др.]. - СПб., 2014. - С. 74.

9. Колесниченко, Е.В. Изучение закономерностей образования полимер-коллоидных комплексов на основе частиц галогенидов серебра и полиэтиленimina в водных растворах [Электронный ресурс] / Е.В. Колесниченко, О.А. Кротова // Материалы международного молодёжного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2014» (Секция "Химия", подсекция "Высокомолекулярные соединения") / МГУ им. М.В. Ломоносова. - М., 2014. - 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).

10. Кротова, О.А. Влияние комплексообразования полиэлектролитов с ионами серебра на размерные характеристики частиц йодида серебра [Электронный ресурс] / О.А. Кротова // Материалы международного молодёжного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016» (г. Москва, 11-15 апр. 2016 г.) : [тез. докл.]. Секция «Инновации в химии: достижения и перспективы», подсекция «Высокомолекулярные соединения» / отв. ред. И.А. Алешковский [и др.] ; МГУ им. М.В. Ломоносова. - Москва, 2016. - 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).

11. Кротова, О.А. Изучение закономерностей образования зольей галогенидов серебра в присутствии водорастворимых полимеров / О.А. Кротова, А.С. Озерин // Третья междунар. конф. стран СНГ “Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем” «Золь-гель 2014». Междунар. молодёжная науч. школа «Золь-гель синтез функциональных наноматериалов» (г. Суздаль, 8-12 сент. 2014 г.) : тез. докл. / РАН, Ин-т химии растворов им. Г.А. Крестова, Федеральное агентство научных организаций [и др.]. - Иваново, 2014. - С. 61.

12. Использование комплексов полиэлектролит – ион серебра как прекурсоров в процессе синтеза наноразмерных частиц йодида серебра / О.А. Кротова, А.С. Озерин, Ф.С. Радченко, И.А. Новаков // X Конкурс проектов молодых учёных (г. Москва, 20 сент. 2016 г.) : в рамках выставки «Химия. Химическая промышленность и наука – 2016» : тез. докл. / РХТУ им. Д.И. Менделеева, , РХО им. Д.И. Менделеева, Рос. союз химиков. - Москва, 2016. - С. 20-21.

13. Кротова, О.А. Комплексы полиэлектролитов с ионами серебра. Закономерности образования и свойства / О.А. Кротова, И.А. Новаков // XIX региональная конференция молодых исследователей Волгоградской области (г. Волгоград, 11-14 нояб. 2014 г.) : тез. докл. / редкол.: А.В. Навроцкий (отв. ред.) [и др.] ; ВолгГТУ. - Волгоград, 2015. - С. 10-12.

14. Кротова, О.А. Получение наночастиц йодида серебра с использованием в качестве прекурсоров комплексов полиэлектролитов с ионами серебра / О.А. Кротова // XX региональная конференция молодых исследователей Волгоградской области (г. Волгоград, 8-11 дек. 2015 г.) : тез.

докл. / редкол.: А.В. Навроцкий (отв. ред.) [и др.] ; Комитет молодёжной политики Волгогр. обл., Совет ректоров вузов Волгогр. обл., ВолгГТУ. - Волгоград, 2016. - С. 8-10.

15. Complexes of polyacrylic acid with silver ions as precursors for silver iodide particles synthesis / А.С. Озерин, Ф.С. Радченко, О.А. Кротокова, И.А. Новаков // XX Mendeleev Congress on general and applied chemistry (Ekaterinburg, Russia, 26–30 September, 2016). Five-volumes book. Vol. 2b. Chemistry and technology of materials and nanomaterials : abstracts / Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. - Ekaterinburg, 2016. - С. 28.

16. Закономерности образования частиц галогенидов серебра на основе комплексов полиэлектролит – ион серебра в водных растворах / А.С. Озерин, Ф.С. Радченко, О.А. Кротокова, Е.В. Колесниченко // Современная химическая физика : сб. тез. докл. XXVI симпозиума (г. Туапсе, Пансионат "Маяк", 20 сент. – 1 окт. 2014 г.) / Ин-т химической физики им. Н.Н. Семенова РАН [и др.]. - [М.], 2014. - С. 104.

17. Изучение закономерностей образования заряженных коллоидных частиц в присутствии водорастворимых полимеров и свойств полимер-коллоидных комплексов на их основе / И.А. Новаков, Ф.С. Радченко, А.С. Озерин, О.А. Манойлина (Кротокова) // Полимеры – 2014 : сб. тез. шестой всерос. Каргинской конф. (27-31 янв. 2014 г.). В 2 т. Т. 2 (ч. 1) / Отд-ние химии и наук о материалах РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова [и др.]. - Москва, 2014. - С. 639.

18. Закономерности образования заряженных коллоидных частиц в присутствии водорастворимых полимеров / А.С. Озерин, Ф.С. Радченко, О.А. Манойлина (Кротокова), Е.В. Колесниченко // Менделеев – 2013 : тез. докл. VII всерос. конф. молодых учёных, аспирантов и студентов с междунар. участием по химии и наноматериалам (Санкт-Петербург, 2-5 апр. 2013 г.). Секция 1 : Нанохимия и наноматериалы / Санкт-Петербургский гос. ун-т, Рос. химическое общество им. Д.И. Менделеева, РФФИ. - СПб., 2013. - С. 66.

19. Озерин, А.С. Закономерности образования и роста заряженных неорганических частиц в присутствии полиэлектролитов различной природы / А.С. Озерин, О.А. Манойлина (Кротокова), Е.В. Колесниченко // Современная химическая физика : сб. аннот. XXV конф., 20 сент. – 1 окт. 2013 г., Пансионат "Маяк", г. Туапсе / Ин-т проблем химической физики РАН [и др.]. - [Туапсе], 2013. - С. 42.

Подписано в печать 2017 г. Заказ № . Тираж 100 экз. Усл. печ. л. 1,0

Формат 60 x 84 1/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Типография ИУНЛ

Волгоградского государственного технического университета.

400005, г. Волгоград, просп. им. В.И.Ленина, 28, корп. № 7