

УДК 546.72+544.773.422+577.127:547.973

А. В. ПЕТКЕВИЧ¹, А. Н. ЕРЕМИН¹, академик В. Е. АГАБЕКОВ¹,
Т. В. СЕМАШКО², Р. В. МИХАЙЛОВА²

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТА, СОДЕРЖАЩЕГО ЖЕЛЕЗО И КАТИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

¹Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь
m_a_w1987@mail.ru; yan47@mail.ru; sekretar@ichnm.basnet.by

²Институт микробиологии НАН Беларуси, Минск, Беларусь
microbio@mbio.bas-net.by

Чайный экстракт (ЧЭ) и пермеат культуральной жидкости (ПКЖ) *Penicillium adametzii* ЛФ F-2044.1 использованы в процессе получения железосодержащего нанокompозита ПВП-Fe-ПЭИ, включающего поливинилпирролидон (ПВП; 24 кДа) и полиэтиленимин (ПЭИ; 1800 Да). ЧЭ или ПКЖ добавляли в реакционный раствор, или же полученный золь ПВП-Fe-ПЭИ вводили в их среду. Композит ПВП-Fe-ПЭИ образуется в присутствии ЧЭ, в то время как ПКЖ связывает Fe³⁺, а не восстанавливает его. Нуль-валентное железо можно получить при уменьшении концентрации ПКЖ и увеличении концентрации NaBH₄. Композит ПВП-Fe-ПЭИ конъюгирован с периодат-окисленным декстраном T20.

Ключевые слова: наночастицы железа, синтез нанокompозитов, поливинилпирролидон, полиэтиленимин, чайный экстракт, пермеат культуральной жидкости.

A. V. PETKEVICH¹, A. N. ERYOMIN¹, V. E. AGABEKOV¹, T. V. SEMASHKO², R. V. MIKHAYILOVA²

FORMATION OF NANOCOMPOSITE, CONTAINING IRON AND CATIONIC POLYMERS

¹Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
m_a_w1987@mail.ru; yan47@mail.ru; sekretar@ichnm.basnet.by

²Institute of Microbiology of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
microbio@mbio.bas-net.by

Tea extracts (TE) and permeate of culture liquid (PCL) of *Penicillium adametzii* LF F-2044.1 were used in forming of iron-containing nanocomposite PVP-Fe-PEI including polyvinylpyrrolidone (PVP; 24 kDa) and polyethyleneimine (PEI; 1800 Da). Either TE or PCL were added to the reaction mixture or PVP-Fe-PEI was introduced into TE or PCL. PVP-Fe-PEI composite is formed with TE. PCL was associated with Fe³⁺ but don't reduce its. Zero-valent iron can be produced in decreasing PCL concentration and increasing NaBH₄ concentration. PVP-Fe-PEI composite was conjugated to periodate-oxidized dextran T20.

Keywords: iron nanoparticles, nanocomposites synthesis, polyvinylpyrrolidone, polyethyleneimine, tea extract, permeate of the culture liquid.

Введение. В последнее время активно развиваются методы «зеленой химии» с целью получения металлических наночастиц (НЧ) золота, серебра, палладия, меди, железа, магнетита, оксидов цинка и индия [1–6]. Часто в синтезах применяют растительные экстракты (чая, дуба, граната, кофе, бананов, винограда и т. д.), так как известно [1], что они в наибольшей степени подходят для крупномасштабного биосинтеза НЧ, которые отличаются высокой стабильностью, разнообразием форм и размера. Скорость их синтеза выше, чем в случае использования продуктов жизнедеятельности микроорганизмов. Показано [6], что экстракты дуба, граната и зеленого чая наиболее эффективны в методах «зеленой химии».

Нуль-валентные НЧ железа перспективны в качестве магнитных жидкостей, носителей информации и систем доставки лекарств, а также эффективны при очистке почв и грунтовых вод от органических и неорганических загрязнителей [4; 5; 7; 8]. НЧ железа, полученные в среде поли-

фенолов чая, даже при высокой концентрации (100 мг/мл) нетоксичны для человеческих кератиноцитов, в отличие от частиц, синтезированных с применением NaBH_4 [3]. Показано, что железо увеличивает антиоксидантную активность полифенолов зеленого чая, что позволяет при 40 °С восстанавливать окись графена [9].

Описан «зеленый» одностадийный синтез НЧ железа при комнатной температуре с использованием нитрата железа и полифенолов чая (*Camellia sinensis*), который не требует присутствия поверхностно-активных веществ и полимеров, используемых в качестве покрытий и/или восстанавливающих агентов [7]. Полученные НЧ железа имели зеленовато-черный цвет, что указывает на присутствие в образцах не только Fe^0 , но и $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Показано, что НЧ железа, синтезированные в присутствии экстракта зеленого чая, содержат главным образом оксид и оксогидроксид железа [4]. Следовательно, растительные полифенолы, обеспечивая эффективный синтез НЧ железа, все же не могут полностью предотвратить их окисление. Поэтому остается актуальной разработка методов синтеза НЧ ноль-валентного железа, стабильных в водной среде.

Цель исследования – получение методом «зеленой химии» железосодержащего нанокompозита, включающего поликатионные полимеры.

Материалы и методы исследования. В работе применяли NaBH_4 (Carl Roth GmbH, Германия), (мета)NaIO₄ (Fluka, Швейцария), декстран Т20 (Ferak, Германия), поливинилпирролидон (ПВП; молекулярный вес 24 кДа; Sigma-Aldrich, США), полиэтиленимин (ПЭИ; 1800 Да; Aldrich, Германия). Остальные реактивы были производства «Реахим» (Россия).

Чайный экстракт (ЧЭ) получали из китайского чая зеленого, байхового «Принцесса Ява. Бест». К 50 мл дистиллированной воды, нагретой в кипящей водяной бане, добавляли 1,0 г сухого чая и выдерживали 2 мин. Экстракт осветляли центрифугированием при 5 °С и 5000 об/мин в течение 6 мин. В работе использовали свежеприготовленный экстракт.

Продуцент внеклеточной глюкозооксидазы мицелиальный гриб *Penicillium adametzii* ЛФ F2044.1 выращивали глубинно в колбах Эрленмейера (250 мл), содержащих 50 мл питательной среды, в течение 96 ч при 24–26 °С, перемешивая на качалке (180–200 об/мин). Питательная среда, pH 5,0, включала (мас. %): глюкоза – 6,0; KNO_3 – 0,8; KH_2PO_4 – 0,1; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,05; KCl – 0,05; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,00005; $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,00017; экстракт солодовых ростков – 2,0. Посевным материалом служила водная суспензия $(4-6) \cdot 10^4$ спор/мл, полученная после выращивания гриба на агаризованной среде Чапека при 24–26 °С в течение 7 сут при плотности посева $(1,0-1,5) \cdot 10^6$ спор/мл. По окончании культивирования гриба удаляли его биомассу, а фильтрат культуральной жидкости пропускали через половолоконный мембранный разделительный элемент МПВЭ ПС-10М-0,2 (Беларусь) для получения концентрата ферментного препарата глюкозооксидазы и пермеата культуральной жидкости (ПКЖ).

Периодат-активированный декстран Т20 (102,2 мг) получали в водном растворе (20 мл) 50 мМ NaIO₄, который выдерживали 30 мин в темноте при комнатной температуре, а затем диализовали в дистиллированной воде (550 мл x5). Активированный декстран Т20 (Т20*) хранили при 6 °С.

Композит, включающий НЧ железа, ПВП и ПЭИ (ПВП-Fe-ПЭИ), синтезировали при 2–6 °С различными способами, отличающимися порядком смешивания компонентов реакционной среды (схемы 1–5). После добавления NaBH_4 реакционный раствор интенсивно перемешивали 20 с и образовавшийся золь выдерживали в ледяной бане 30 мин, а затем вносили аликвоту ЧЭ или ПКЖ, если это было предусмотрено схемой синтеза композита. Начальные концентрации компонентов в реакционной среде при получении ПВП-Fe-ПЭИ были равны: 0,03 мг/мл ПВП, 0,02 мг/мл ПЭИ, 10 мМ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 35 (или 60) мМ NaBH_4 .

Спектры поглощения образцов регистрировали на спектрофлуориметре CM 2203 (Solar, Беларусь). Дзета-потенциал и гидродинамический диаметр частиц определяли с помощью прибора Zetasizer Nano (Malvern Instruments, Великобритания).

Результаты и их обсуждение. Сравнена эффективность получения композита ПВП-Fe-ПЭИ с добавкой ЧЭ. Способы отличаются порядком внесения ЧЭ в уже полученный золь композита (1) или же в среду его формирования (2):

- 1) $[\text{ПВП} + \text{ПЭИ} + \text{FeCl}_3] + \text{NaBH}_4 \rightarrow \text{ПВП-Fe-ПЭИ} + \text{ЧЭ}$;
- 2) $[\text{ЧЭ} + \text{ПВП} + \text{ПЭИ} + \text{FeCl}_3] + \text{NaBH}_4 \rightarrow \text{ПВП-Fe-ПЭИ}$.

Независимо от порядка смешивания компонентов реакционной среды с ЧЭ (способ 2), сразу же после добавки FeCl_3 образуется мелкодисперсный золь черного цвета. Последующее внесение аликвоты NaBH_4 инициирует лишь сильное вспенивание реакционной среды, но ее цвет не меняется. По-видимому, полифенолы чайного экстракта эффективно восстанавливают Fe^{3+} до Fe^0 , а NaBH_4 – окисленные полифенолы.

В спектре поглощения ЧЭ обнаруживаются два максимума при 273 и 320 нм (рис. 1, спектр 1). В золе композита ПВП-Fe-ПЭИ, полученного способом 1, длинноволновой максимум ЧЭ сдвигается к 317 нм при его разведении в 4,2 раза, а в случае разведения в 2,5 раза – до 303 нм (рис. 1, спектры 2 и 3). Сдвиг максимума поглощения экстракта к 303–304 нм обнаруживается и в случае композита ПВП-Fe-ПЭИ, сформированного способом 2. Скорее всего, эти изменения отражают связывание полифенолов экстракта с композитом.

Через трое суток хранения при $\sim 6^\circ\text{C}$ в образце, полученном способом 1 и содержащем более разведенный ЧЭ (в 4,2 раза), обнаруживается прозрачная надосадочная жидкость и черный осадок, не реагирующий на действие постоянного магнита (85 мТл). Однако со временем (через 7 сут) осадок начинает перемещаться в магнитном поле. В образце, содержащем большее количество ЧЭ (разведение в 2,5 раза), через трое суток в осадок выпадает лишь часть частиц. Следовательно, увеличение концентрации ЧЭ существенно повышает агрегативную устойчивость золя без видимого изменения его цвета. Однако частицы как в золе, так и в осадке не реагируют на магнитное воздействие.

Компоненты ЧЭ в реакционном растворе (способ 2) эффективно препятствуют агломерации композита ПВП-Fe-ПЭИ, и агрегативная устойчивость золя, образуемого в этих условиях, выше, чем в случае его получения способом 1. Сравнение показывает, что способ 2 является более эффективным, если ЧЭ добавлен в раствор, уже содержащий полимеры и FeCl_3 , так как ионы Fe^{3+} беспрепятственно связываются с полимерами и последующее внесение ЧЭ не влияет на эту связь. Полифенолы ЧЭ восстанавливают Fe^{3+} до Fe^0 , эффективно диспергируют композит ПВП-Fe-ПЭИ и обеспечивают его агрегативную устойчивость.

Раствор FeCl_3 в полимер-содержащей среде с ПКЖ имеет ярко-желтый цвет. Добавка аликвоты NaBH_4 (35 мМ) не влияет на окраску реакционного раствора и частицы в нем не обнаруживаются. Можно предположить, что Fe^{3+} образует комплексы с компонентами ПКЖ, но не восстанавливается ими до Fe^0 . Для того чтобы выяснить, возможно ли образование НЧ железа в присутствии ПКЖ, ее содержание уменьшили в 30 раз, а концентрацию NaBH_4 увеличили (35–257 мМ). Оказывается, что скорость образования НЧ железа зависит от количества NaBH_4 в реакционной среде: чем больше было восстановителя, тем быстрее формировался осадок ПВП-Fe-ПЭИ. Наибольший выход композита отмечен в среде, содержащей 60 мМ NaBH_4 .

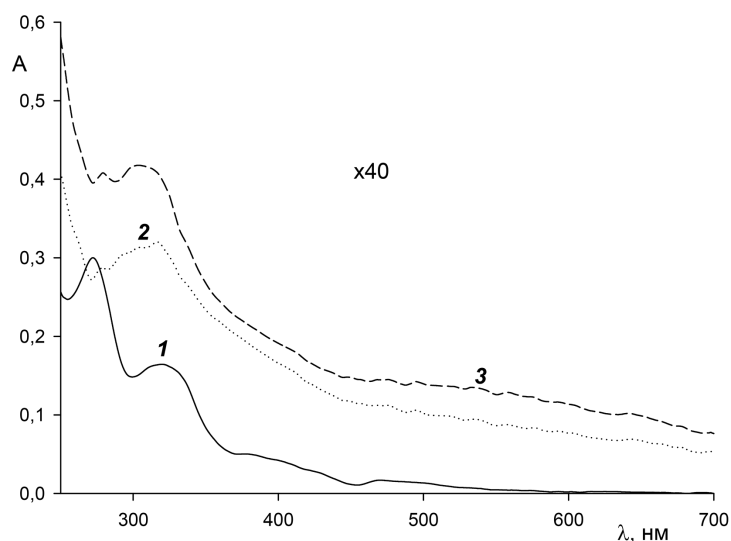


Рис. 1. Спектры поглощения ЧЭ (1), разведенного в 2 раза дистиллированной водой, и композита ПВП-Fe-ПЭИ (2, 3), сформированного способом 1 и содержащего ЧЭ в разведении 4,2 (2) и 2,5 (3) раза

Обнаружено, что избыток NaBH_4 эффективно защищает железную компоненту композита от окисления. Если композит получен в среде с 35 и 60 мМ NaBH_4 , то надосадочная жидкость имеет желтый цвет разной интенсивности, а в случае 120–257 мМ NaBH_4 – остается бесцветной. Очевидно, борная кислота, как продукт реакции



является эффективным ингибитором окисления НЧ железа. Борсодержащие ингибиторы коррозии железа отличаются высокой эффективностью и широким спектром действия по отношению к атмосферной, сероводородной, водно-солевой и атмосферной коррозии [10]. Скорее всего, H_3BO_3 образует в водной среде устойчивые аминокоборатные комплексы с ПВП и ПЭИ, которые формируют на поверхности НЧ железа защитное ферроаминокоборатное покрытие.

Для выяснения эффективности ПКЖ как диспергирующего агента, композит ПВП-Fe-ПЭИ формировали способом 3:



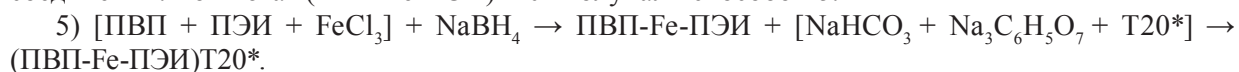
В этом случае 10 мМ FeCl_3 восстанавливали 35 мМ NaBH_4 в среде без ПКЖ, которую добавляли в уже сформированный золь до ее конечного разведения в 2,5 раза. В этих условиях осадок композита практически полностью растворяется, раствор приобретает серый цвет. После нескольких секунд УЗ обработки его цвет меняется на бледно-желтый. Следовательно, ПКЖ в разведении 2,5 раза эффективно разрушает агломераты ПВП-Fe-ПЭИ. Это облегчает доступ окислителей к ноль-валентному железу, которое быстро окисляется из-за низкой концентрации аминокоборатных комплексов.

Если ПКЖ, разведенный в 30 раз, присутствует в реакционной среде:



то он не мешает образованию композита. ПКЖ в этом разведении предотвращает агрегирование композита. Следовательно, ПКЖ можно использовать в качестве диспергирующего агента.

Композит ПВП-Fe-ПЭИ модифицировали периодат-окисленным декстраном T20 (T20*) с целью введения альдегидных групп, способных в слабощелочных условиях образовывать азометиновые связи с доступными NH_2 -группами как ПЭИ, так и других соединений. Конъюгат (ПВП-Fe-ПЭИ)T20* можно использовать в процессах иммобилизации белков и биологически активных соединений. Конъюгат (ПВП-Fe-ПЭИ)T20* получали способом 5:



Композит ПВП-Fe-ПЭИ после его образования центрифугировали (5 °С, 5000 об/мин, 4 мин), удаляли реакционную среду, осадок диспергировали в водном активационном растворе, содержащем 50 мМ NaHCO_3 , 1,0 мМ цитрат натрия и 0,03 мг/мл T20*. Через 2 ч удаляли активационный раствор, а конъюгат (ПВП-Fe-ПЭИ)T20* диспергировали в ЧЭ, разведенном в 1,1–6,7 раз. В спектре поглощения конъюгата (ПВП-Fe-ПЭИ)T20* в растворе ЧЭ (рис. 2, а, спектр 1), разведенном в 6,7 раз, отсутствуют максимумы при 273 и 320 нм, принадлежащие экстракту (рис. 1, спектр 1). Золь конъюгата не отличается агрегативной устойчивостью. В течение ночи в образце формируется коричневый осадок, а надосадочная жидкость разделяется на две части – верхнюю, прозрачную и нижнюю, мутно-желтую. Следовательно, при этом разведении ЧЭ не обеспечивается коллоидная стабильность золя и устойчивость конъюгата к окислению его железной компоненты. Наибольшую агрегативную устойчивость проявили образцы конъюгата (ПВП-Fe-ПЭИ)T20*, диспергированного в растворе ЧЭ, разведенного в 1,1 и 1,4 раза. Образцы имели черный цвет и не расслаивались при хранении. В их спектре (4 и 5) обнаруживаются максимумы при 295, 359–364 и 538 нм (рис. 2, а), которые отличаются положением и количеством от водного раствора ЧЭ (рис. 1, спектр 1). Спектральные изменения свидетельствуют о связывании полифенолов чая с конъюгатом (ПВП-Fe-ПЭИ)T20* (рис. 2, б, кривая 2). Следует отметить, что конъюгат (ПВП-Fe-ПЭИ)T20* во всех образцах не осаждается постоянным магнитом (85 мТл).

Гидродинамические характеристики композита ПВП-Fe-ПЭИ определяли в реакционной среде (РС), ЧЭ и ПКЖ (таблица). В РС композит ПВП-Fe-ПЭИ сильно агрегирован (таблица, система 1). При разведении золя агрегаты композита диссоциируют, образуя частицы с меньшим гидродинамическим диаметром (рис. 3, а, кривая 1, рис. 3, б).

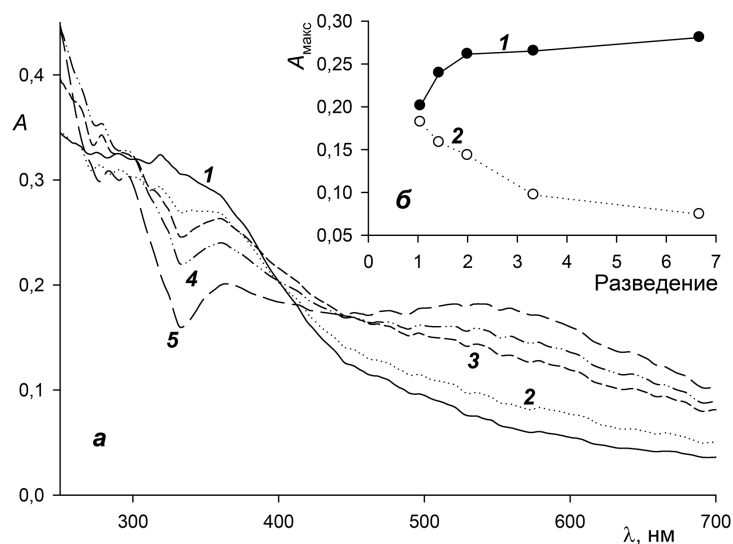


Рис. 2. Спектры поглощения (а) конъюгата (ПВП-Fe-ПЭИ)T20* в водном растворе ЧЭ в разведении 6,7 (1), 3,3 (2), 2,0 (3), 1,4 (4), 1,1 (5) раза, и изменение интенсивности поглощения (б) при 363 (1) и 538 (2) нм в зависимости от степени разведения экстракта

Гидродинамические характеристики золя ПВП-Fe-ПЭИ в реакционной среде (РС), чайном экстракте (ЧЭ) и пермеате культуральной жидкости (ПКЖ)

Система	Способ получения золя/среда	Разведение золя	Диаметр частиц, нм	Дзета-потенциал, мВ	Полидисперсность
1*	[ПВП + ПЭИ + FeCl ₃] + NaBH ₄ → ПВП-Fe-ПЭИ / РС	10	2936		0,097
		40	3465	7,8	0,872
		100	627	-8,7	0,890
2	[ПВП + ПЭИ + FeCl ₃ + ЧЭ] + NaBH ₄ → ПВП-Fe-ПЭИ / РС	10	2830		0,056
		40	1760	-21,2	0,717
		100	907	-22,0	0,831
3	[ПВП + ПЭИ + FeCl ₃ + ПКЖ] + NaBH ₄ → ПВП-Fe-ПЭИ / РС	10	1715		0,333
		40	1485	-32,1	0,045
		100	1435	-32,3	0,045
4	[Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + ПВП + ПЭИ + FeCl ₃] + NaBH ₄ → ПВП-Fe-ПЭИ / ЧЭ	10	504		0,662
		40	313	-52,7	0,557
		100	366	-34,8	0,573
5	[Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + ПВП + ПЭИ + FeCl ₃] + NaBH ₄ → ПВП-Fe-ПЭИ / ПКЖ	10	1056		0,232
		40	857	6,7	0,774
		100	524	3,9	0,678

Примечание. * – при синтезе ПВП-Fe-ПЭИ использован 35 мМ NaBH₄, в остальных случаях – 60 мМ.

В случае концентрированного золя эффективным диспергирующим агентом являются ЧЭ (таблица, система 2, рис. 3, а, кривая 2) и ПКЖ (таблица, система 3, рис. 3, а, кривая 3). Однако эти золи отличаются высокой полидисперсностью (рис. 4, а, кривые 1 и 3). При разбавлении золь (таблица, системы 2 и 3) ЧЭ и ПКЖ быстро теряют свою антиагрегативную активность из-за слишком большой степени разведения (рис. 4, а, кривые 2 и 4). В полной мере антиагрегативная эффективность ЧЭ и ПКЖ проявляется, если композит ПВП-Fe-ПЭИ перевести в их среду (таблица, системы 4 и 5, рис. 3, а, зависимости 4 и 5, рис. 4, б).

В разведенной реакционной среде, содержащей ЧЭ и ПКЖ, дзета-потенциал композита ПВП-Fe-ПЭИ является отрицательным (таблица, системы 2 и 3). Величина дзета-потенциала меньше, если в качестве добавки использован ЧЭ (таблица, система 2). Очевидно, в этих образцах (таблица, системы 2 и 3) в формировании потенциалоопределяющего слоя на поверхности

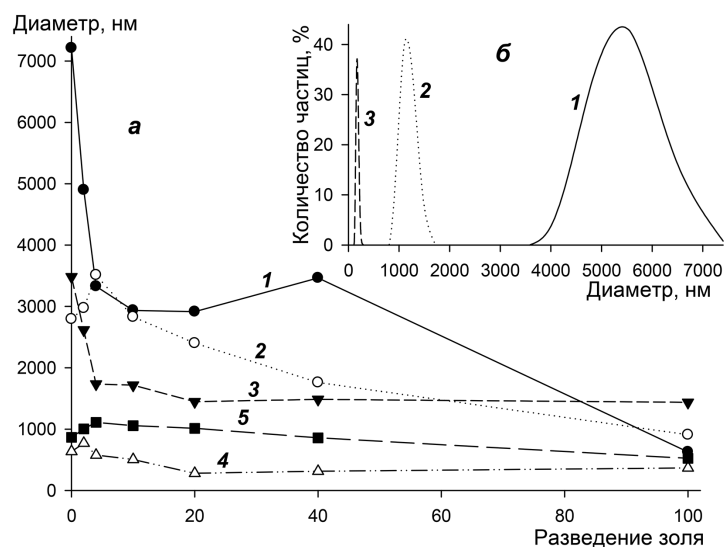


Рис. 3. Зависимости максимального гидродинамического диаметра композита ПВП-Fe-ПЭИ от степени разведения его золя, полученного в системе (см. таблица) 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5); кривые распределения количества частиц (б) композита ПВП-Fe-ПЭИ (таблица, система 1) в зависимости от диаметра в концентрированном золе (1), разведенном в 40 (2) и 100 (3) раз

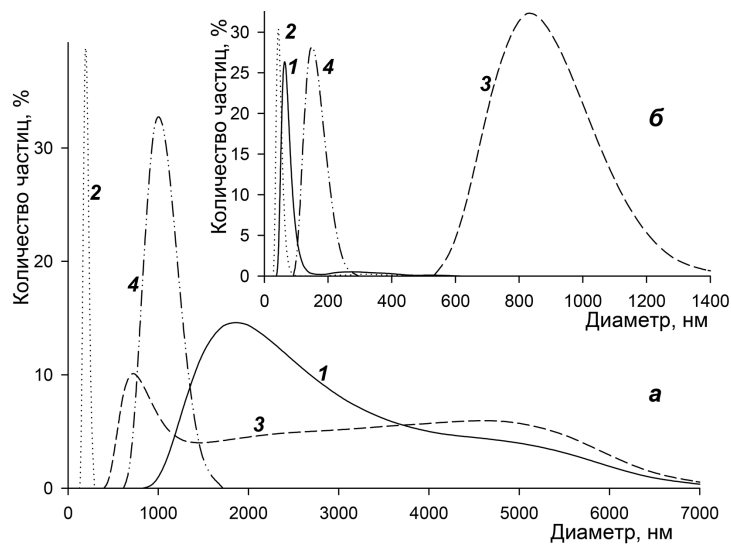


Рис. 4. Кривые распределения количества частиц композита ПВП-Fe-ПЭИ в зависимости от его гидродинамического диаметра: 1 и 3 – концентрированный золь, 2 и 4 – золь, разбавленный дистиллированной водой в 100 раз. Композит получен (таблица): системы 2, 3 (а) и 4, 5 (б)

агрегатов ПВП-Fe-ПЭИ участвуют катионные фрагменты полимеров и Na^+ , а противоионного – OH^- , Cl^- , $\text{B}(\text{OH})_4^-$ и анионные компоненты ПКЖ. Проводимость золя ПВП-Fe-ПЭИ в ЧЭ меньше, чем в ПКЖ. Следовательно, ЧЭ имеет низкую концентрацию ионных продуктов. Композит ПВП-Fe-ПЭИ, полученный в среде с меньшим содержанием NaBH_4 (таблица, система 1) или переведенный в ПКЖ (система 5), отличается малой величиной дзета-потенциала, а следовательно, низкой агрегативной устойчивостью. В то же время композит ПВП-Fe-ПЭИ в ЧЭ характеризуется наибольшей отрицательной величиной дзета-потенциала (таблица, система 4) и минимальной проводимостью золя, а следовательно, его высокой агрегативной устойчивостью.

Разведение золя ПВП-Fe-ПЭИ (таблица, системы 2 и 3) не изменяет величину дзета-потенциала, следовательно, в этих условиях десорбция потенциалопределяющих ионов с поверхности дисперсной фазы является минимальной. Значительное уменьшение дзета-потенциала наблю-

дается при разведении золя ПВП-Fe-ПЭИ, сформированного в среде с цитратом натрия и переведенного в ЧЭ (таблица, система 4) или ПКЖ (система 5), что указывает на непрочное связывание потенциалопределяющих ионов с частицами композита. Однако в основе механизма изменения величины и знака дзета-потенциала при разведении золя может быть разная степень прочности агрегатов ПВП-Fe-ПЭИ, содержащих частицы внутри и на поверхности агрегата с разными поверхностными характеристиками. Это предположение является наиболее вероятным для композита ПВП-Fe-ПЭИ в РС без добавок (таблица, система 1), так как в этом случае наблюдаются наиболее существенные изменения агрегатов при разведении, приводящие к перезарядке поверхности частиц.

Заключение. Таким образом, ЧЭ является эффективным восстановителем Fe^{3+} (способ 2), не требующим наличия $NaBH_4$ в реакционной среде, но последний может восстанавливать окисленные компоненты экстракта, а образующаяся H_3BO_3 (реакция 1) ингибировать окисление НЧ железа. Так как композит ПВП-Fe-ПЭИ, полученный в присутствии ЧЭ, не реагирует на воздействие постоянного магнита (85 мТл), можно предположить, что образуются малоразмерные НЧ железа, прочно связанные с ПВП и ПЭИ. Эти полимеры и компоненты ЧЭ образуют вокруг НЧ железа изоляционный слой, который препятствует как дипольному взаимодействию частиц, так и агломерации композита ПВП-Fe-ПЭИ, что уменьшает его чувствительность к магнитному воздействию. ЧЭ можно использовать не только в процессе формирования ПВП-Fe-ПЭИ (способ 2; таблица, система 2), но и в качестве среды для солиubilизации как самого композита (таблица, система 4), так и его конъюгата с периодат-активированным декстраном Т20 (способ 5).

В отличие от ЧЭ, компоненты ПКЖ эффективно связывают катионы Fe^{3+} , но не восстанавливают их. Для получения ноль-валентного железа в присутствии разведенной в 30 раз ПКЖ, необходима примерно в 2 раза большая концентрация $NaBH_4$, чем в случае формирования ПВП-Fe-ПЭИ без добавки пермеата. Большого расхода $NaBH_4$ можно избежать, если ПКЖ добавлять к уже готовому золю ПВП-Fe-ПЭИ. В этом случае ПКЖ эффективно разрушает агломераты ПВП-Fe-ПЭИ, проявляя себя как активный диспергирующий агент.

Из сравнения гидродинамических характеристик композита можно заключить, что наиболее эффективными являются системы 3 и 4 (таблица). Очевидно, можно сочетать диспергирующую способность ПКЖ в среде формирования ПВП-Fe-ПЭИ и ЧЭ при хранении композита и/или его конъюгатов.

Список использованной литературы

1. *Iravani, S.* Green synthesis of metal nanoparticles using plants / S. Iravani // Green Chem. – 2011. – Vol. 13, N 8. – P. 2638–2650.
2. The greener synthesis of nanoparticles / O. V. Kharissova [et al.] // Trends in Biotechnology. – 2013. – Vol. 31, N 4. – P. 240–248.
3. *In vitro* biocompatibility of nanoscale zerovalent iron particles (NZVI) synthesized using tea polyphenols / M. N. Nadagouda [et al.] // Green Chem. – 2010. – Vol. 12, N 1. – P. 114–122.
4. Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes / T. Shahwana [et al.] // Chemical Engineering J. – 2011. – Vol. 172, N 1. – P. 258–266.
5. Application of green zero-valent iron nanoparticles to the remediation of soils contaminated with ibuprofen / S. Machado [et al.] // Science of the Total Environment. – 2013. – Vol. 461–462. – P. 323–329.
6. Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts / S. Machado [et al.] // Science of the Total Environment. – 2013. – Vol. 445–446. – P. 1–8.
7. Degradation of bromothymol blue by 'greener' nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols / G. E. Hoag [et al.] // J. Mater. Chem. – 2009. – Vol. 19, N 45. – P. 8671–8677.
8. *Li, X.-Q.* Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects / X.-Q. Li, D. W. Elliott, W.-X. Zhang // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2006. – Vol. 31, N 4. – P. 111–122.
9. Increasing the antioxidant activity of green tea polyphenols in the presence of iron for the reduction of graphene oxide / O. Akhavan [et al.] // Carbon. – 2012. – Vol. 50, N 8. – P. 3015–3025.
10. *Левашова, В. И.* Обзор ингибиторов коррозии на основе борорганических соединений / В. И. Левашова, И. В. Янгирова, Е. В. Казакова // Современные проблемы науки и образования. Технические науки. – 2014. – № 6. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.science-education.ru/120-15408.

Поступило в редакцию 21.10.2015