



На правах рукописи

Пальшин Виктор Александрович

**«ПОЛИМЕР-ОПОСРЕДОВАННЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
ОРГАНО-КРЕМНИСТЫХ НАНОЧАСТИЦ»**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Черноголовка – 2012

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Органо-неорганические нанокompозитные частицы, получаемые конденсацией прекурсора неорганической фазы под контролем органического полимера известны достаточно давно. Гидролиз алкоксисиланов с последующей конденсацией силанольных групп в присутствии полимерных оснований позволяет получать новые материалы с ценными свойствами. В последние годы наблюдается рост интереса к подобным процессам в водной среде. Это связано, с одной стороны, с очевидными экономическими и экологическими преимуществами отказа от применения органических растворителей, а также возможностью использования неорганических силикатов. С другой стороны, с середины 90-х годов XX века существенно возросло внимание исследователей к биосилифицирующим растениям и животным, способным накапливать в своём организме значительное количество кремния и использовать его в виде кремнезема для построения важных элементов своих организмов. Это внимание связано как с их большим значением для экологии (диатомеи дают более 20% фотосинтетического кислорода) и экономики (рис), так и с собственно строением биокремнезема. Диатомеи представляют собой одноклеточные организмы, имеющие кремнистый экзоскелет, состоящий из микро- и наноупорядоченных створок (Рис. 1). Химическое строение и свойства створок ближе к плавленому аморфному кварцу, чем к кремнезему, осаждаемому в водной среде. В этой связи понятен интерес не только биологов, но и химиков, специалистов в области синтеза новых материалов к пониманию молекулярных механизмов биосилификации.

Несмотря на большое количество работ по исследованию самих диатомей и моделированию происходящих в них процессов, остаются непонятыми основные

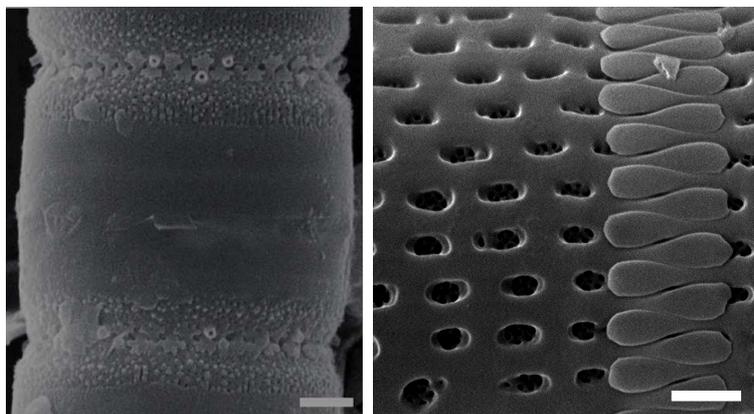


Рис. 1. Кремнистые створки диатомей озера Байкал. *Stephanodiscus meyeri* – слева, *Aulacoseira baicalensis* – справа. Шкала 2 мкм.

стадии построения кремнистых створок: захват кремниевой кислоты из окружающей среды, её хранение и транспорт в цитоплазме к везикуле отложения кремнезёма (SDV), образование микро- и наноструктурированных, видо-специфичных створок. К началу данной работы было известно, что важную роль в биосинтезе створок играют полимерные амфолиты – силаффины, представляющие собой белки с привитыми полиаминными (3-20

атомов азота) и фосфатными группами [N. Kröger et al., *Science*. 2002. **298**, 584]. Эти вещества ассоциированы с кремнистыми створками, но их роль не ясна. Полиамины обнаружены в диатомеях и в свободном виде, выделены они также из кремнистых губок. Данные работы стимулировали всплеск работ по синтезу органо-кремнистых композитов в водной среде, имевших две цели: моделирование процессов в живой природе и получение новых материалов. Подавляющее большинство этих исследований выполнено на органических

прекурсорах (тетраметоксисилан, тетракис(2-гидроксиэтил)ортосиликат, тетраэтоксисилан, катехолатные комплексы) и ограничивается получением композитных осадков с изучением их морфологии. В то же время, значительный интерес с фундаментальной и практической точек зрения представляет изучение начальных стадий конденсации, протекающих в растворе. Систематически исследовалось взаимодействие готовых кремнистых наночастиц с полимерными основаниями [Р.И. Калюжная и др., *ВМС*. 1994. **36, №2**, 257], но конденсация мономерной кремниевой кислоты (КК) под контролем полимерных оснований и амфолитов оставалась слабоизученной. Можно лишь отметить образование органо-кремнистых наночастиц (ОКН) в растворе при конденсации КК в присутствии полиаллиламина [M. Sumper, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004. **116**, 2301] и поли-1-винилимидазола [V.V. Annenkov et al., *J. Mater. Chem.* 2008. **18**, 553].

Таким образом, изучение конденсации КК в присутствии и под контролем водорастворимых полимерных оснований и амфолитов представляет интерес для понимания аналогичных процессов в живой природе. С другой стороны, подобные исследования могут привести к созданию новых биомиметических методов получения кремнистых и композиционных материалов.

Цель работы: синтез, изучение структуры и свойств органо-кремнистых наночастиц, образующихся при конденсации кремниевой кислоты в присутствии полимерных аминов и амфолитов. Для достижения поставленной цели предполагалось решение следующих задач:

- Исследовать процесс конденсации кремниевой кислоты в присутствии узких молекулярных фракций поливиниламина, установить закономерности влияния длины цепи на конденсацию кремниевой кислоты.
- Рассмотреть влияние полимеров на основе привитых пропиламинов, карбоксил и фосфат содержащих полиамфолитов, моделирующих структуру силаффинов, на конденсацию кремниевой кислоты.
- Исследовать поведение и свойства получаемых органо-кремнистых наночастиц на основе полимерных аминов для понимания возможной физиологической роли силаффинов.
- Оценить возможности использования растворимых органо-кремнистых наночастиц для получения кремнистых и композитных материалов.

Исследования, проведенные в рамках настоящей диссертации, выполнены в соответствии с планами НИР ЛИН СО РАН по теме "Контроль морфогенеза кремнистых структур на геномном и клеточном уровне", проект 6.1.1.10, номер гос. регистрации 01.2.00703351, междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 39, гранта ИНТАС – СО РАН № 06-1000013-8569

Объектами исследования послужили узкие молекулярные фракции поливиниламина (ПВА), привитые пропиламины (низко- и высокомолекулярные, ППА-нм и ППА-вм), сополимеры винилимидазола (ВИ) и акрилата натрия (АК) с разным содержанием ВИ, сополимеры этиленгликольметакрилатфосфата натрия и винилимидазола (МОЕФ-ВИ), поливинилимидазол (ПВИ).

Методы исследования. ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопия, ИК-спектроскопия, УФ-спектроскопия, метод динамического и статического светорассеяния (DLS, SLS соответственно), метод газовой порометрии, метод молибденовой сини для

определения свободной кремниевой кислоты в растворе, потенциометрическое титрование, сканирующая и просвечивающая электронные микроскопии (**SEM**, **TEM** соответственно), энергодисперсионная спектроскопия (**ЭДС**), метод лазерной абляции с диффузионным аэрозольной спектрометрией.

Новизна работы состоит в том, что исследования конденсации кремниевой кислоты в присутствии синтетических полимеров, структуры и свойств полученных органо-кремнистых наночастиц привели к следующим результатам:

- обнаружено образование в растворе органо-кремнистых частиц, содержащих кремнистые наночастицы, стабилизированные ионными и/или водородными связями с основными группами органического полимера;
- на примере ПВА показано, что органо-кремнистые наночастицы имеют ядро, состоящее преимущественно из кремнезема, и органическую оболочку. Способность органического полимера стабилизировать кремнистые наночастицы существенно зависит от длины полимерной цепи: низкомолекулярные фракции либо не способны препятствовать дальнейшей конденсации, либо образуют агрегаты с участием нескольких полимерных цепей;
- при исследовании полиамфолитов на основе ВИ установлено, что введение в полимерную цепь до $\approx 30\%$ кислотных звеньев не сказывается существенно на способности полимера к образованию органо-кремнистых наночастиц в растворе;
- высказана и обоснована гипотеза об участии силаффинов в цитоплазматическом транспорте олигосиликатных частиц в клетках диатомей;

Практическая значимость.

Установлено, что синтезированные в данной работе ОКН могут служить в качестве прекурсоров кремнезема при синтезе нанокомпозитов. Показана возможность получения следующих материалов на основе стабилизированных кремнистых наночастиц:

- композитов на основе органо-кремнистых наночастиц, а также силикагелей с иммобилизованными на их поверхность полиаминами. Использование их в качестве сорбентов ионов меди позволяет понижать её концентрацию до 2.4 мкг/л;
- кремнистых матриц с повышенной удельной поверхностью на основе диатомита – доступной осадочной породы;
- амино-функционализированных нанорельефных покрытий и плёнок с повышенной (более 40 nm^{-2}) поверхностной плотностью аминогрупп.

Личный вклад

Личный вклад автора в работах, выполненных в соавторстве и включенных в диссертацию, заключается в сборе и анализе литературных данных, проведении экспериментальной работы, обработке, интерпретации и обобщении полученных результатов. Привитые пропиламины и сополимеры винилимидазола и акриловой кислоты предоставлены к.х.н. Е. Н. Даниловцевой (ЛИН СО РАН). Эксперименты по лазерной абляции выполнены в Сибирском центре фотохимических реакций СО РАН к.х.н. А. С. Козловым под руководством проф. А. К. Петрова. Часть экспериментов по светорассеянию

выполнена в Лаборатории химии полимеров, Университет Хельсинки, Финляндия и в научной группе неорганической химии в Nottingham Trent University, Великобритания проф. В. В. Анненковым (ЛИН СО РАН).

Апробация работы. Результаты настоящей работы обсуждались на научной конференции «Химическая биология – Фундаментальные проблемы бионанотехнологии» (Новосибирск, 2009 г.), 6-ой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2010 г.).

По теме диссертационной работы опубликовано 7 печатных работ, из них 1 патент, 3 научные статьи.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов, библиографии, изложена на 168 страницах машинописного текста, включая 17 таблиц, 55 рисунков, 3 схемы и 221 литературную ссылку.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и аргументирована научная новизна работы, показана ее практическая значимость.

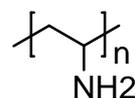
В первой главе (литературном обзор) рассмотрены основные принципы конденсации КК в водной среде и её особенности в присутствии полимерных оснований. Обсуждаются различия в морфологии получаемых материалов, механизмы конденсации и влияния органических полимеров. Представлен критический анализ существующих гипотез о цитоплазматическом транспорте КК в диатомеях и ее превращении в кремнистые панцири.

Во второй главе представлены результаты исследования влияния полиаминов и полиамфолитов на конденсацию КК в водной среде, изучены свойства ОКН и продуктов их конденсации. Обсуждаются возможные механизмы конденсации КК в присутствии полиаминов. Рассмотрены перспективы применения ОКН в качестве биомиметических прекурсоров кремнезема при синтезе новых композиционных материалов.

В третьей главе описаны объекты и методы исследования.

Список сокращений

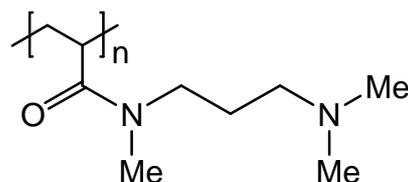
ПВА Поливиниламин



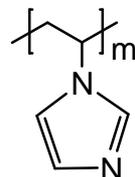
ППА Привитые пропиламины

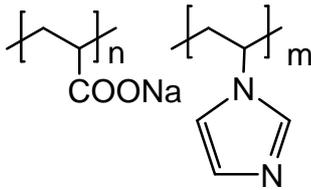
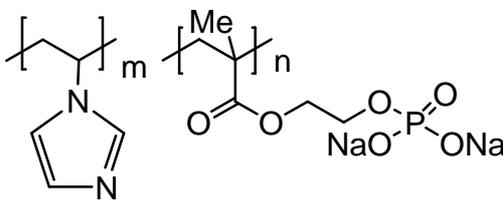
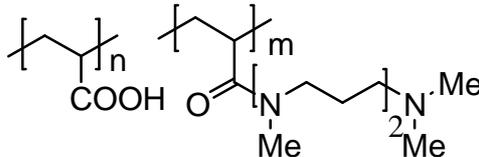
ППА-нм – P=220

ППА-вм – P=6500



ПВИ Поли-1-винилимидазол



ВИ- АК(XX)	Сополимер винилимидазола и акрилата натрия, XX – содержание звеньев ВИ, мол.%	
МОЕФ- ВИ	Сополимер этиленгликольметакрилат-фосфата натрия и винилимидазола (m: n = 71:29)	
ПАЗ- АК	Сополимер привитого пропиламина и акриловой кислоты (m: n = 11:89)	
КК	Кремниевая кислота	Si(OH) ₄
ПКК	Поликремниевая кислота	
ТМОС	Тетраметоксисилан	Si(OMe) ₄
R _g	Радиус инерции	
R _h	Гидродинамический радиус	
ОКН	Органо-кремнистые наночастицы	

Влияние водорастворимых полимерных аминов на конденсацию кремниевой кислоты

В данном разделе приводятся результаты исследования конденсации КК в присутствии водорастворимых полиаминов – узких молекулярных фракций поливиниламина (ПВА, степень полимеризации $P = 238, 1000, 3250$ и 11000) и привитых пропиламинов (ППА-нм и ППА-вм). ПВА синтезирован щелочным гидролизом фракционированного поливинилформамида, полученного радикальной полимеризацией N-винилформамида. ППА-нм синтезировали присоединением пропиламинов к хлорангидриду полиакриловой кислоты, ППА-вм – радикальной полимеризацией мономера, полученного в ЛИН СО РАН. В качестве прекурсора кремниевой кислоты (КК) использовали силикат натрия.

По данным потенциометрического титрования полиаминов (в 0.02 М растворе NaCl) вычисляли зависимость рК сопряженной кислоты от степени ионизации α (Рис. 2) и степени протонирования от рН. Значение рК₀ (при $\alpha \rightarrow 1$) для ПВА составляет 9.3, для ППА-нм и ППА-вм 8.7, что закономерно, так как рК замещенных аминов падает с ростом числа радикалов при азоте. Сравнение кривых рК=f(α) для ППА и ПВА показало значительно меньшее изменение рК для ППА, связанное, вероятно, с незначительным электростатическим влиянием удаленных в пространстве соседних аминогрупп. В случае ПВА при присоединении следующего протона требуется преодолеть электростатический эффект соседней протонированной аминогруппы, в ППА вследствие

пространственной удаленности соседних аминогрупп, электростатический эффект минимизируется.

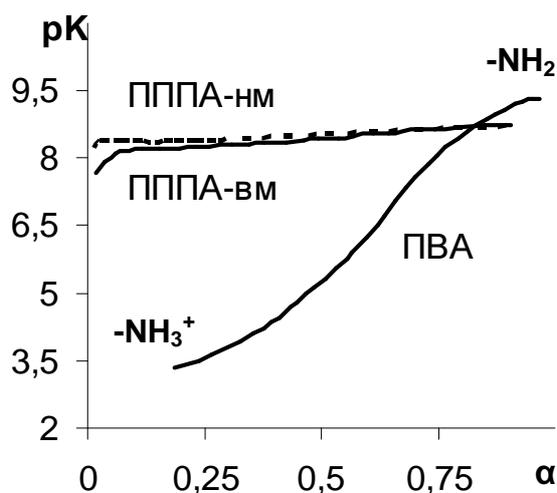


Рис. 2. Зависимость pK от α для сопряженных кислот ППА-нм, ППА-вм и ПВА.

Именно поэтому в области нейтральных pH ППА протонирован на 93-96%, а ПВА лишь на 36%. Значение ζ -потенциала при pH 7 для ПВА составляет 14.5 мВ, при pH 10 он также остается положительным (6.12 мВ, степень протонирования 10%). Динамическое светорассеяние (DLS) растворов ПВА в 0,1 М NaCl показало бимодальное распределение по размерам, в растворе присутствуют единичные клубки радиусом 5-20 нм и агрегаты 50-300 нм, кроме ПВА-11000 с $R_h=37$ нм. Для ППА-вм в растворе присутствуют как отдельные мономолекулярные клубки 6-11 нм, так и агрегаты, низкомолекулярный же

образец в растворе существует только в виде агрегатов 250-265 нм.

В ходе титрования системы ПВА-силикат при соотношении $Si(OH)_4$: ПВА $\geq 1.5 : 1$ (концентрация ПВА в исходной смеси – 6.8 мМ) по достижении pH 9.7-9.5 образуется осадок. При дальнейшем титровании происходит частичное растворение осадка, наиболее значительное понижение массы осадка наблюдается при pH 9-8, а также 5-4, при pH 8-5 количество осадка изменяется незначительно. В целом, при переходе из слабощелочной в слабокислую область растворяется более половины осадка. Содержание кремнезема в виде поликремниевой кислоты (ПКК) в осадке составляет в среднем $60 \pm 6\%$. Образующийся осадок, состоящий из первичных наночастиц ПКК и ПВА, при переходе в более кислую область растворяется за счет разрушения агрегатов ПКК-ПВА и перехода в раствор наночастиц ПКК индивидуально или в комплексе с ПВА. На ИК-спектрах композитных осадков ПВА-ПКК наблюдается сдвиг полосы валентного колебания группы Si-O-Si связи от 1095 до 1060 cm^{-1} . Кроме

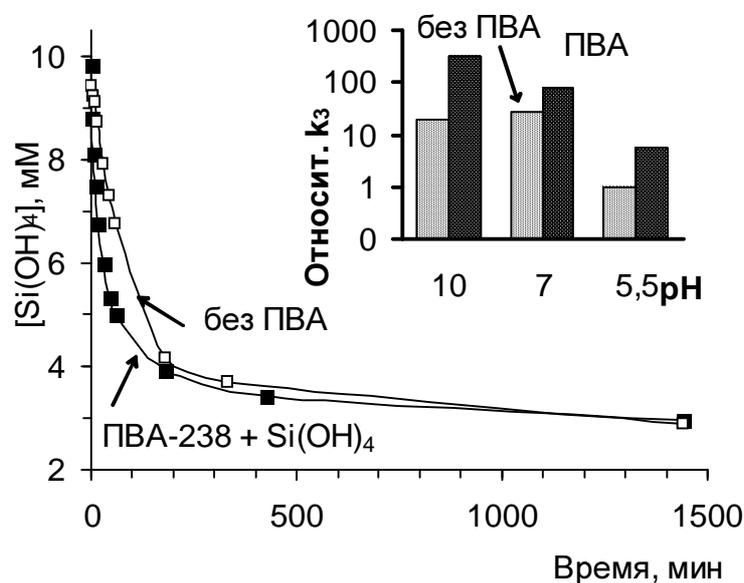


Рис. 3. Зависимость константы 3-го порядка k_3 скорости реакции конденсации и изменение концентрации КК во времени в присутствии ПВА-238 при pH 7. Все константы приведены относительно k_3 конденсации КК при pH 5.5. $[ПВА] = [Si(OH)_4] = 10$ мМ в исходном растворе.

того, увеличение относительной интенсивности полосы при 955 см^{-1} показывает, что содержание силанольных групп в композите больше, чем в кремнеземе,

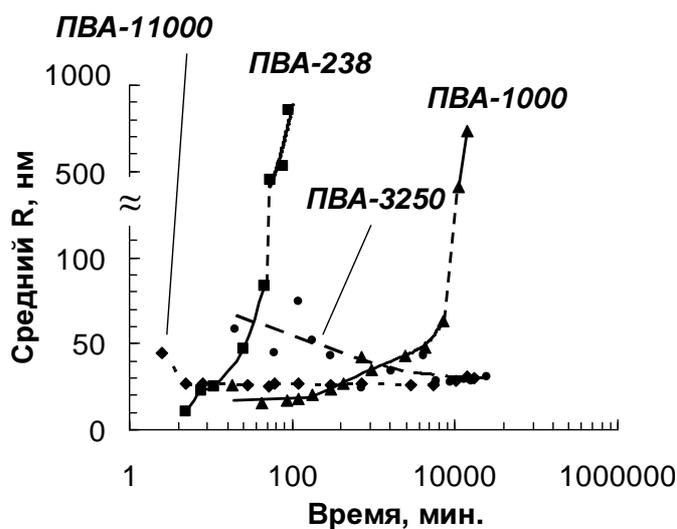


Рис. 4. Данные динамического светорассеяния для систем ПВА – КК при pH 10. $[\text{ПВА}] = [\text{Si}(\text{OH})_4] = \text{мМ}$.

кислой pH присутствует достаточное количество отдельных наночастиц. В итоге в результате конденсации КК в присутствии ПВА при избытке КК более чем в 1.5 раза образуются композитные осадки, состоящие из спаянных (склеенных) сферических наночастиц.

Анализ кинетики конденсации КК в присутствии ПВА при помощи метода молибденовой сини (определение содержания монокремниевой кислоты) показывает значительное ускорение конденсации при всех pH (Рис. 3) по сравнению с отсутствием полимера. Расчет констант 3-го порядка скоростей конденсации k_3 проводили для начальных стадий реакции. Равновесная концентрация КК – 2.8-3 мМ в растворе наблюдалась для всех фракций после 2 дней.

При титровании КК в присутствии ПВА в соотношении 1:1 ($C=10\text{ мМ}$) растворы остаются гомогенными. По информации из литературных источников и предварительным опытам замечено, что при понижении pH до 10 начинается активный процесс конденсации КК. По данным DLS для низкомолекулярных фракций ПВА наблюдается экспоненциальное увеличение размера наночастиц с быстрой их агрегацией и осаждением в течение 75 мин для ПВА-238 и 10 дней для ПВА-1000 (Рис. 4). С высокомолекулярными фракциями ПВА ($P \geq 3250$) получают наночастицы радиусом $\approx 30\text{ нм}$, но в первые дни после начала конденсации присутствуют

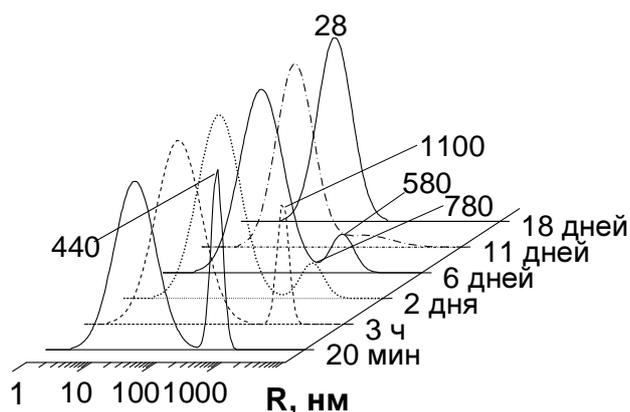


Рис. 5. Распределение частиц по размеру, полученных при конденсации КК в присутствии ПВА-3250 при pH 10.

С высокомолекулярными фракциями ПВА ($P \geq 3250$) получают наночастицы радиусом $\approx 30\text{ нм}$, но в первые дни после начала конденсации присутствуют

довольно крупные частицы размером несколько сотен нм, которые потом переходят в более мелкие стабильные частицы (Рис. 5), давая в итоге мономодальное распределение.

Таблица 2. Радиусы R (нм) композитных частиц ПВА – ПКК для фракций ПВА после 10 дней реакции (угол 173, 633 нм)

P	pH 10	pH 7	pH 5,5
11000	29	29	48
3250	33	28	96
1000	-	28	54
238	-	17	47

Таблица 3. Данные многоугольного DLS и SLS для стабильных наночастиц ПВА – кремниевая кислота.

P	pH	r_g	r_h	r_g/r_h
11000	5.5	22.2	101.0	0.22
11000	7.0	26.5	52.9	0.50
11000	10.0	30.0	79.5	0.38
238	7.0	23.0	22.2	1.03
1000*	10.0	23.8	23.8	1.00

* 72 часа после конденсации, осаждение после 10 дней

высокоразветвленных полимеров.

В целом, подобные отношения (r_g/r_h) характерны для систем, построенных по принципу ядра и оболочки. Данные, полученные при лазерной абляции (выбивание частиц вещества с поверхности, источник терагерцевого излучения – лазер на свободных электронах – $\lambda=128-131$ μm) лиофильно высушенных растворов ОКН и фракций ПВА с дальнейшим анализом частиц по размеру с помощью диффузионного аэрозольного спектрометра, хорошо согласуются с результатами светорассеяния.

Для ПВА обнаружено наличие частиц 2-х типов – относительно небольших (5-15 нм) и крупнее (20-60 нм). Для ПВА-11000 наблюдаются, в основном, мелкие частицы, а для ПВА-238 - крупные. В соответствии с данными DLS, маленькие частицы можно отнести к единичным молекулам, а крупные к агрегатам. Для композитных наночастиц в результате абляции обнаружено присутствие частиц 3-6 нм в диаметре, особенно для ОКН с высокомолекулярным ПВА. Их отсутствие при абляции ПВА без КК позволяет отнести эти частицы к первичным частицам кремнезема в ядрах ОКН.

По данным SEM (Рис. 6), сушка растворов наночастиц сопровождается образованием сетчатых структур при pH 10 или сглаженных субмикронных частиц (несколько микрометров) при pH 7. Образцы с высокомолекулярными ПВА образуют агрегаты из частиц до 100 нм. Во всех случаях, увеличение

Конденсация КК при pH 5.5 (pH в везикуле отложения кремнезема диатомей) и 7 в присутствии эквимольного количества ПВА идет с образованием гомогенных растворов. Данные DLS растворов после нескольких дней реакции показывают мономодальное распределение по размерам, как и при pH 10. При pH 5.5 наблюдаются частицы большего размера по сравнению с более высокими pH (Табл. 2).

Для растворов стабильных наночастиц проводили многоугольное динамическое и статическое светорассеяние. Отношение радиуса инерции к гидродинамическому (r_g/r_h), характеризующее структуру частиц в растворе, главным образом зависит от степени полимеризации ПВА, чем от pH (Табл. 3): для органо-кремнистых наночастиц (ОКН) с высокомолекулярным ПВА отношение близко к значениям для микрогелей (0.3-0.6), для короткоцепочечных фракций ПВА отношение, близкое к 1, свойственно для дендримеров и

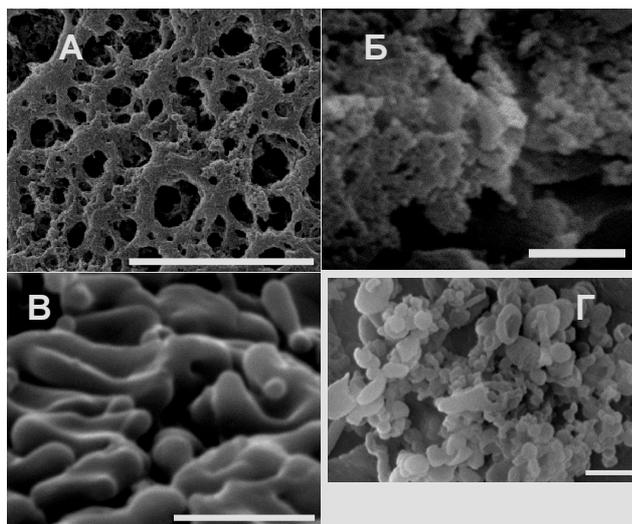


Рис. 6. SEM фотографии лиофильно высушенных растворов частиц с ПВА-1000 (В), 3250 (А) и 11000 (Б), 238 (Г). рН = 10 (А, Б), рН 7 (В, Г). [ПВА] = [Si(OH)₄] = 10 мМ. Шкала 10 μм (А), 1 μм (Б-Г).

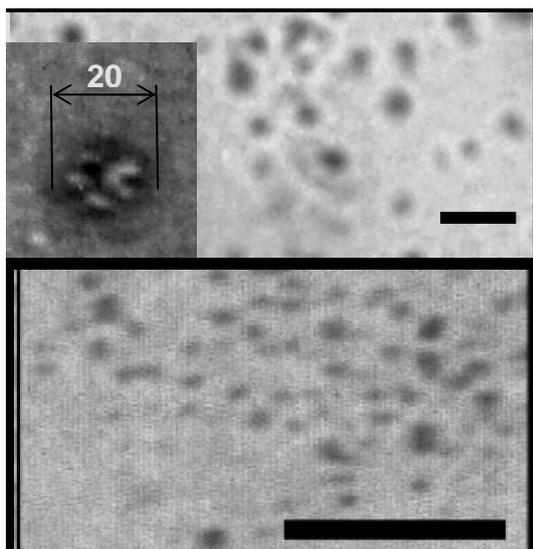


Рис. 7. ТЕМ фотографии лиофильно высушенных растворов наночастиц с ПВА-238 рН7(верх) и ПВА-11000 рН 5.5(низ). [ПВА] = [Si(OH)₄] = 10 мМ. Шкала 50 нм.

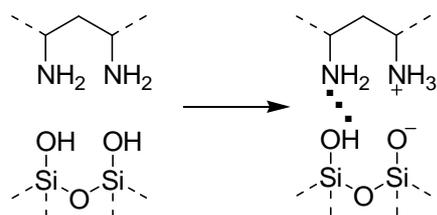


Схема 1. Взаимодействие ПВА и КК

содержания КК по отношению к ПВА приводит к большим частицам (порядка 1 мкм) неопределенной формы. ТЕМ показывает наличие электронно-плотных частиц 5-30 нм в диаметре (Рис. 7) – наночастиц ПКК, удерживаемых полимерной оболочкой, также видимой в микроскоп (Рис. 7-вставка), что сопоставимо с выводами из светорассеяния о построении частиц по принципу ядра и оболочки.

Кремнеземные наночастицы способны реагировать с полимерными основаниями и катионами посредством поверхностных силанольных групп. Данная реакция подчиняется правилам кооперативных интерполимерных взаимодействий и сопровождается выпадением осадка или образованием стабильных растворов в зависимости от характера и длины цепи полимера, ионной силы и т.д. На основе изложенного выше, мы предлагаем следующую последовательность процесса конденсации:

На начальном этапе реакции в растворе присутствуют димеры и тримеры КК, способные к взаимодействию с ПВА за счет ионных и водородных связей (Схема 1). Такое взаимодействие увеличивает концентрацию $\equiv\text{Si-O}^-$ групп, наиболее активных в конденсации, так как реакция идет по нуклеофильному механизму с атакой $\equiv\text{Si-O}^-$ на группу $\equiv\text{Si-OH}$.

Этот процесс объясняет наблюдаемое ускорение конденсации. Рост частиц кремнезема сопровождается сильным кооперативным взаимодействием с цепями ПВА. Учитывая, что на силанольную группу приходится поверхность площадью $\sim 0.2 \text{ нм}^2$, мы подсчитали, что частицы кремнезема 1-2

нм в диаметре содержит 15-60 силанольных групп, что достаточно для взаимодействия. Способность ПВА к взаимодействию с наночастицами кремнезема зависит от рН. Так, при высоких рН, вследствие ионизации ПКК и малой степени протонирования ПВА, образование водородных и ионных связей ограничено. Но высокомолекулярные фракции

ПВА за счет длинных цепей образуют достаточно центров взаимодействия для комплексообразования с одной или несколькими частицами ПКК (Схема 2 - А).

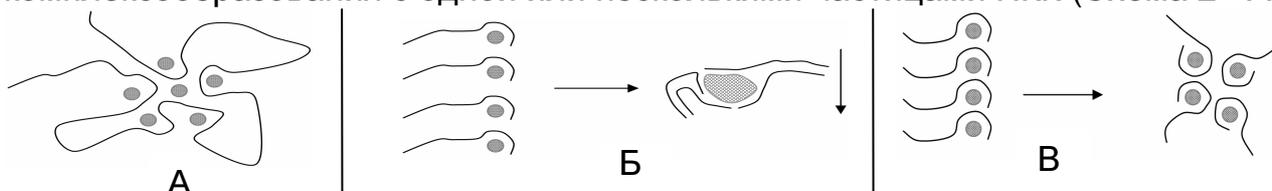


Схема 2. Структуры композитных частиц, образованных высокомолекулярным (А) и низкомолекулярным ПВА (Б, В) при pH 10 (А и Б) и 5–7 (В).

Получаемые комплексы относительно стабильны за счет защитного действия полимера, звенья которого обволакивают ядро из скопления частиц ПКК. Короткие цепи ПВА не способны полностью инкапсулировать частицу ПКК при pH 10, вследствие чего при дальнейшей конденсации возможна агрегация комплексов за счет взаимодействия некапсулированными участками частиц ПКК с выпадением в осадок (Схема 2 - Б). При pH 5–7 для высокомолекулярного ПВА схема реакции схожа с полученной при pH 10. Короткоцепные полимеры дают стабильные наночастицы при тех же pH, а их размер (Табл. 2) говорит о нескольких макромолекулах ПВА, ассоциированных вместе в одну частицу (Схема 2 - В). ОКН, образованные в присутствии длинных и коротких цепей ПВА отличаются по величине R_g/R_h (Табл. 3). В целом, подобные значения свойственны структурам, построенным по принципу ядро-оболочка, где ядро – скопление первичных наночастиц ПКК. Разница между ОКН с короткими и длинными цепями ПВА заметна на фотографиях ТЕМ (Рис. 7) – маленькие частицы, образованные в присутствии ПВА-11000 и более крупные агрегаты примерно 30 нм в диаметре в случае с ПВА-238.

Для растворов ППА при pH 7 и 8 с помощью DLS измеряли гидродинамические радиусы полимерных клубков ($C=10$ мМ). Показано, что размеры частиц для ППА-нм зависят от pH в меньшей степени, чем для ППА-вм (Табл. 4). Исходя из размеров молекулярных клубков, следует, что ППА образует агрегаты, как и ПВА. Об этом может свидетельствовать и то, что перед измерением растворы пропускали через фильтры с диаметром пор 0.4 мкм, а размеры по DLS превышают размер пор. Следовательно, при фильтровании происходит разрушение агрегатов,

Таблица 4. Степень протонирования Pr (%) и гидродинамический радиус R (нм) для ППА и их композитов, в скобках интенсивность, угол 36° .

полимер	pH	Pr	полимер	композит
ППА-нм	8	72	264	13(12) 166(88)
	7	96	250	9(19) 157(81)
ППА-вм	8	67	6(3) 210(97)	6(11) 33(25) 338(64)
	7	93	11(5) 338(95)	15(19) 263(81)

после чего они снова образуются. Для изучения влияния ППА на конденсацию КК, готовили растворы с соотношением ППА– $\text{Si}(\text{OH})_4$ 1:1 ($C=10$ мМ). В результате реакции конденсации образуются стабильные растворы ОКН, в которых есть как отдельные частицы, так и агрегаты. В отличие от ПВА, для которого характерно мономодальное распределение частиц, в результате конденсации агрегация частиц ППА сохраняется (Табл. 4), причем агрегаты обратимо разрушаемы при

фильтрации.

На фотографиях SEM ОКН с ППА-нм, выделенных из раствора, видны как структуры, образованные из спаянных частиц размером порядка 700-800 нм, так и отдельные частицы 300-800 нм (Рис. 8). Наличие отдельных частиц подтвердили фотографии ОКН прошедших гель-фильтрацию (Рис. 8-В). Мы предполагаем, что формирование композитных наночастиц с ППА идет по механизму, аналогичному тому, что представлен для ОКН с ПВА. Но, вероятно, из-за большей пространственной затрудненности аминогрупп в ППА, полимер не

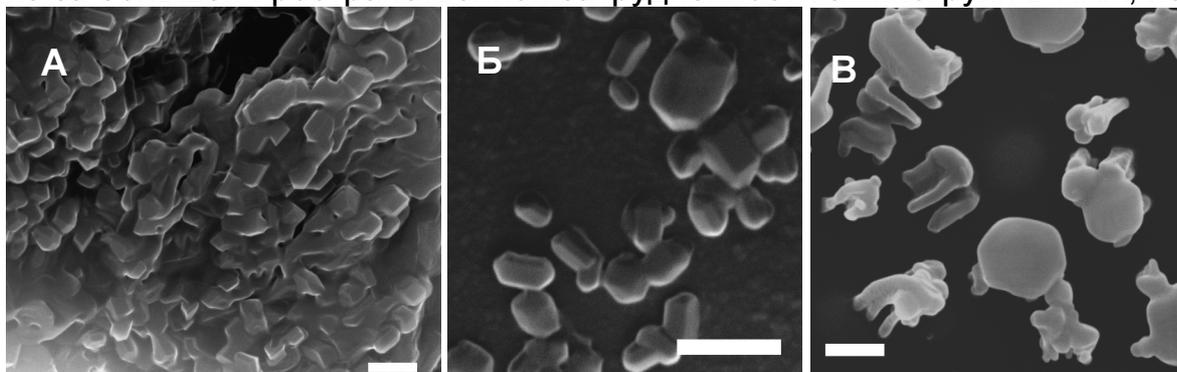


Рис. 8. Фотографии SEM лиофильно высушенных ОКН ППА-нм до гель-фильтрации (А, Б) и после (В) при рН 7. Шкала 2.5 мкм (А), 1 мкм (Б, В).

способен полностью капсулировать первичные частицы ПКК. Вследствие этого мы наблюдаем как единичные частицы, так и агрегаты.

Влияние водорастворимых полиамфолитов на конденсацию кремниевой кислоты

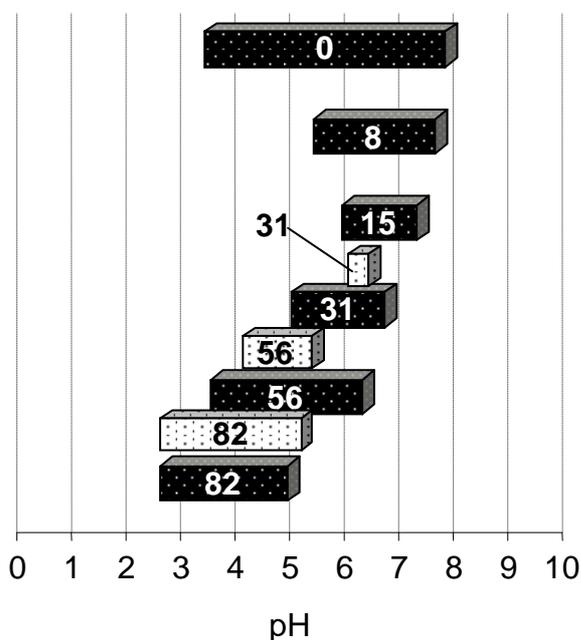


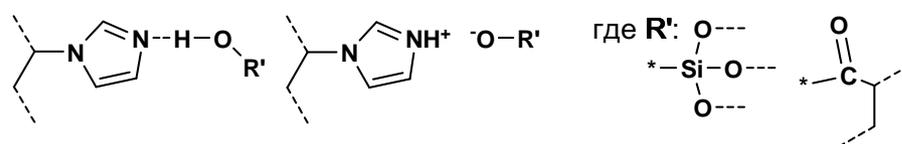
Рис. 9. Области гетерогенности: – сополимера, – смеси сополимер – силикат натрия. Цифры соответствуют содержанию звеньев АК в сополимере. Исходная концентрация сополимеров – 7.5 мМ, силиката натрия – 11.25 мМ

Для изучения процесса конденсации в присутствии полиамфолитов использовали сополимеры 1-винилимидазола и акрилата натрия (ВИ-АК) с разным содержанием звеньев ВИ (мол. % ВИ 0-100, степень полимеризации $P=500-1500$), и сополимер метакрилоксиэтилфосфата и винилимидазола (МОЕФ-ВИ, 71% ВИ). Полимеры получали радикальной полимеризацией. При титровании растворов сополимеров ВИ-АК с содержанием звеньев АК более 31% образуются осадки (Рис. 9). Значения изоэлектрических точек (ИЭТ) составляют: 7.2, 6.2 и 4.1 для ВИ-АК с содержанием 85, 69 и 44% ВИ соответственно. Титрование МОЕФ-ВИ идет с образованием осадка при рН 6,8, но осадок растворяется при рН~4, ИЭТ=6,4. Введение силиката в

раствор приводит к расширению области гетерогенности для систем с ВИ-АК (Рис. 9), с увеличением содержания звеньев АК области гетерогенности смещаются в кислую область.

В случае сополимеров с небольшим (до 31%) количеством звеньев АК осадки, образующиеся в нейтральной области рН, обогащаются кремнеземом при увеличении доли кислотных звеньев в сополимере (Табл. 5). Возрастание содержания силиката в исходной смеси приводит к повышению количества кремния в осадке. По-видимому, в данной системе протекают параллельные реакции – конденсации КК и взаимодействия образующихся кремнеземных наночастиц с органическими макромолекулами, как и в случае с ПВА. Уменьшение активности полимера при введении в него звеньев АК или повышение доли силиката в исходной смеси увеличивает долю первой реакции, что и приводит к обогащению осадков кремнеземом.

Взаимодействие между имидазольными и кислотными группами (карбоксильными или силанольными) может протекать с образованием как водородных, так и ионных связей:



Протонирование имидазольного цикла приводит к значительным изменениям его полос поглощения. В ИК-спектрах композитов на основе сополимеров ВИ-АК полосы колебаний азольного цикла сохраняются, что свидетельствует о преимущественном взаимодействии посредством водородных связей. Интенсивность полосы силанольной группы Si–OH при 980 см⁻¹ возрастает, что согласуется с образованием водородных связей между ПКК и сополимером.

Таблица 5. Композитные осадки, полученные в растворе сополимеров ВИ-АК и силиката натрия.

№	ВИ в сополимере, мол. %	рН осаднения	Выходы по компонентам, %		Молярное соотношение Si:сополимер в осадке
			Кремний	Сополимер	
Начальное молярное соотношение Si : сополимер 1,5:1					
1	100	7,0	22,1	70,5	0,47
2	92	6,5	23,2	78,4	0,44
3	85	6,7	29,2	55,9	0,78
4	69	6,3	52,8	65,6	1,21
5	44	4,0	40,8	65,1	0,94
6	44	4,9	43,8	76,1	0,87
7	18	3,4	12,1	52,0	0,35
Начальное молярное соотношение Si : сополимер 3:1					
8	18	3,9	13,4	71,8	0,56
9	69	5,9	75,5	99,5	2,29
Начальное молярное соотношение Si : сополимер 15:1					
10	92	6,4	7,3	100,0	1,09
11	92	5,3	6,9	100,0	1,03

Кинетику конденсации КК в присутствии сополимеров изучали с использованием метода молибденовой сини. Реакция на начальных стадиях описывается константой скорости 3-го порядка k_3 . При этом наблюдается ингибирующее действие ВИ на конденсацию, особенно при pH 7-8. С увеличением доли звеньев ВИ в сополимере падает значение k_3 (Рис. 10). Уменьшение концентрации свободной КК через 24 ч после начала конденсации в присутствии полимера (Рис. 11) свидетельствует об уменьшении скорости конденсации в присутствии ПВИ и сополимеров с высоким содержанием ВИ при pH 6-8. Полиакриловая кислота и сополимеры с 18% ВИ не влияют на эту реакцию. Сополимер, содержащий 44% ВИ, является промежуточным случаем и подавляет конденсацию только при pH 6. Такое поведение имидазол-содержащих полимеров объясняется тем, что силосановая связь образуется с максимальной скоростью за счет взаимодействия нейтральных и ионизованных силанольных групп, потому что реакция протекает по принципу нуклеофильной

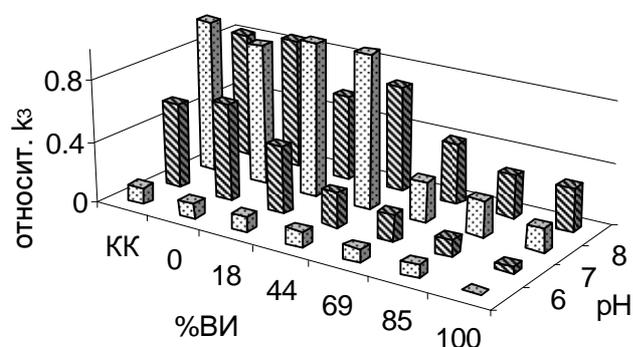


Рис. 10. Зависимость константы 3-го порядка скорости конденсации МКК от содержания ВИ в сополимере при разных pH. $[VI-АК]=6,7$ мМ и $[Si(OH)_4]=10$ мМ.

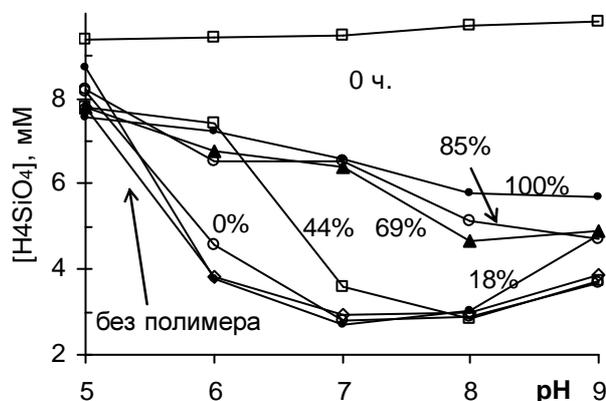


Рис. 11. Зависимость концентрации свободной КК от pH через 24 ч в присутствии сополимеров ВИ-АК. Подписи у кривых соответствуют мол. % звеньев ВИ, верхняя кривая – начальная концентрация КК.

атаки атомом кислорода по кремнию.

Основываясь на рК МКК (9,8) и её олигомеров (6-7), можно сделать предположение, что конденсация при нейтральном pH происходит за счет взаимодействия ионизованных мономеров и отрицательно заряженных олигомеров КК. Первичные частицы кремнезема могут взаимодействовать с имидазолсодержащими полимерами за счет водородных связей, но для их образования необходимы Si-OH группы на поверхности частиц. Следовательно, водородные связи между имидазольными звеньями и силанольными группами подавляют конденсацию $Si(OH)_4$. Введение в сополимер звеньев акриловой кислоты (АК) снижает вероятность комплексообразования за счет конкурентного взаимодействия $-COOH$ с имидазольным кольцом.

По данным DLS, сополимеры ВИ-АК склонны к ассоциации в крупные частицы для образцов с 69 и 85% ВИ в отличие от сополимера с 44% ВИ, для которого характерны размеры порядка 17 нм. Низкая агрегационная активность этого сополимера связана, вероятно, с его высокой ионизацией в связи с низкой ИЭТ (4,8). Конденсация кремниевой кислотой в присутствии сополимера с 85%

ВИ ведет к быстрому разрушению агрегатов и образованию частиц размером 20-30 нм.

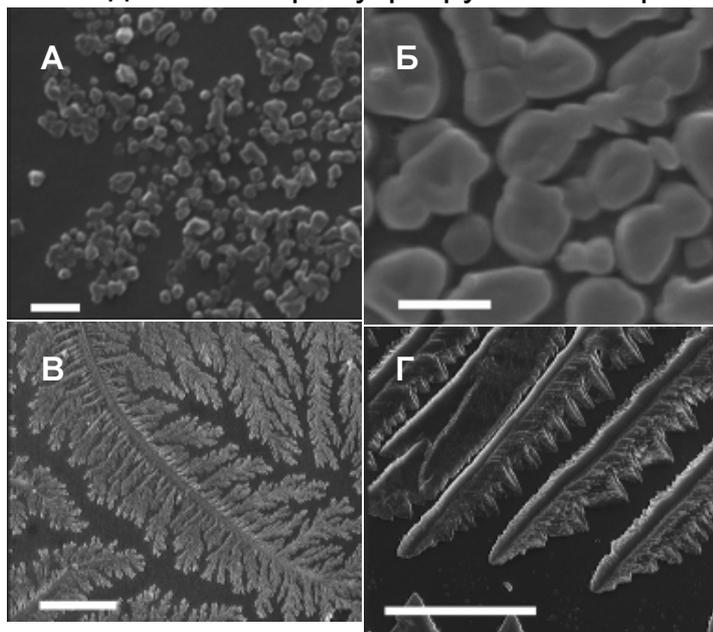


Рис. 12. Фотографии SEM композитных осадков в системе ВИ-АК – Si(OH)₄. Образцы получены лиофильной сушкой (А, Б) и высушиванием на воздухе (Б, Г). Содержание ВИ в сополимере, мол. % - 85 (А, Б), 69 (Б, Г), Шкала: 1 мкм (А, Б), 100 мкм (Б, В).

Поведение системы с 69% ВИ аналогично, но мономодальные распределения частиц 20-30 нм достигается только через несколько часов. Дальнейшее уменьшение содержания ВИ в сополимере приводит к формированию больших частиц во время первого дня реакции, и после недели система постепенно приходит к равновесию с мономодальным распределением по размерам с частицами 20-30 нм. Повышение содержания АК в сополимере снижает активность сополимера при взаимодействии с имидазольными звеньями и формирования окончательной наночастицы занимает больше времени. Эти системы проходят через область бимодального распределения на пути к равновесному состоянию, где

частицы большого размера соответствуют составным агрегатам, которые перестраиваются в стабильные маленькие частицы. При этом стоит отметить, что наночастицы с ВИ-АК имеют отрицательный ζ-потенциал (Табл. 6), так как исследуемые рН выше изоэлектрических точек ВИ-АК и рК ПКК.

Изучение морфологии композитных осадков с ВИ-АК показало (Рис. 12), что с увеличением содержания звеньев АК увеличивается размер частиц (с 0,2 до 1 мкм) и появляется тенденция к их ассоциации и сращиванию. Высушивание взвесей на воздухе приводит к самоорганизации частиц в древовидные структуры, аналогичные наблюдаемым при высыхании растворов некоторых белков и комплексов органических полимеров. При этом в случае ПВИ полного слияния первичных частиц не происходит, но введение 15-30% АК вызывает образование ветвей из однородного материала.

В некоторых работах описывают формирование упорядоченных на микроуровне кремнеземных осадков, полученных в присутствии полимерных оснований. Образцы для SEM при этом готовят высушиванием осадков на воздухе. Полученные фотографии послужили основой для гипотез о формировании створок диатомей на самоорганизующейся биополимерной матрице. Но к подобным выводам нужно относиться осторожно, так как наши

Таблица 6. ζ-потенциалы ОКН (ВИ-АК)-КК 1:1 (10 мМ).

% ВИ в сополимере	рН	ζ-потенциал, мВ
44	7	-39.4
69	7	-22.6
69	8	-30.8
85	8	-10.7

данные показывают, что ОКН способны к значительным преобразованиям в процессе сушки при комнатной температуре.

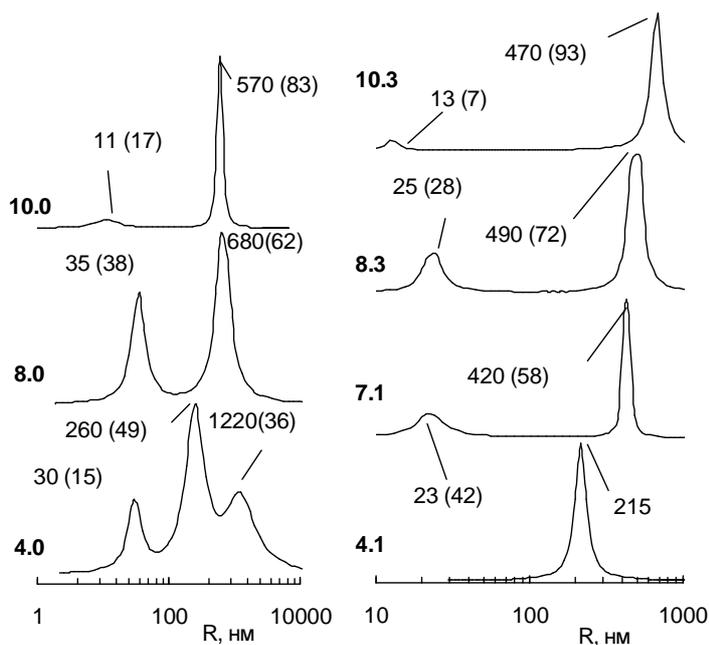


Рис. 13. Гидродинамические радиусы R частиц сополимера (справа) и композитов (слева) при разных pH. Цифрами обозначены значения R , в скобках относительная интенсивность (угол измерения 54°)

Для изучения влияния сополимера МОЭФ-ВИ (71% ВИ) на конденсацию КК мы готовили смесь с концентрациями 5.3 мМ силиката натрия и 7.8 мМ по сополимеру. Титрование системы МОЭФ-ВИ – $\text{Si}(\text{OH})_4$ из щелочной области ведет к образованию осадка при pH 6.4, как и для чистого сополимера, и его растворению при pH 4. В отдельных точках отбирали пробы на DLS (Рис. 13).

При медленной нейтрализации МОЭФ-ВИ наблюдаем бимодальное распределение частиц при понижении pH от 10,3 до 7,1. В растворе присутствуют как отдельные мономолекулярные клубки, так довольно крупные агрегаты, которые могут указывать на формирование микрогелевых частиц, особенно если брать во

внимание способность МОЭФ к сшиванию. С другой стороны растворы фильтровали перед DLS через фильтры с радиусом пор 225 нм. Агрегаты, вероятно, стабилизированы за счет водородных связей в кислой среде и натриевых мостиков аналогично изученным ранее имидазолсодержащим системам. С понижением pH увеличивается доля незаряженных кислотных групп, вследствие чего по достижении определенного значения происходит слипание полимера с его выпадением в осадок. После растворения осадка в растворе отсутствуют мономолекулярные клубки, а размеры частиц агрегатов ниже, чем при более высоких pH. Мономодальное распределение после растворения осадка с радиусом частиц 215 нм, вероятно, характеризует состояние агрегатов в осадке.

При медленной нейтрализации системы МОЭФ-ВИ – силикат натрия (концентрации 5,3 и 7,8 мМ соответственно) отбирали пробы на DLS. В результате реакции МОЭФ-ВИ с $\text{Si}(\text{OH})_4$ происходит образование первичных наночастиц кремнезема, способных проникать в клубки сополимера. Наночастицы стабилизируются водородными связями между силанольными группами и азотами имидазольного кольца. Данные DLS для растворов до выпадения осадка при pH 6,4 характеризуются бимодальным распределением частиц по размеру, схожим с системой с чистым сополимером. Распределение частиц по размерам резко меняется после растворения осадка при pH 4. Тримодальное распределение для ОКН в отличие от мономодального для сополимера, характеризуется наличием больших агрегатов, как и в растворе при $\text{pH} > 7$, частиц радиусом 260 нм, близким к компактным агрегатам для систем с

сополимером, и неагрегированными наночастицами (Рис. 13).

Анализ структуры осадка при pH 4,5 показал наличие субмикронных и

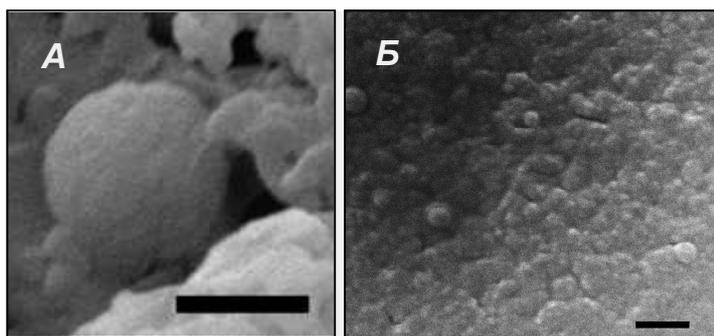


Рис. 14. Фотографии SEM композитных осадков МОЕФ-ВИ – $\text{Si}(\text{OH})_4$, полученных при pH 4.5. Шкала 2 μm (А) и 200 нм (Б).

крупных (1-2 мкм) частиц. Детальное рассмотрение позволило различить частицы <50 нм, которые образуют крупные агрегаты (Рис. 14). Согласно анализу с использованием энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), осадки, полученные с МОЕФ-ВИ при pH 4.5, содержат кремний и углерод в мольном соотношении 1: 7.2, что соответствует соотношению SiO_2 : полимер 1:1. Подобное соотноше-

ние близко к данным, полученным для поливинилимидазола (ПВИ) и сополимеров ВИ-АК, для которых введение до $\approx 30\%$ кислотных групп не снижает активности к взаимодействию с ПКК.

Влияние полимерных аминов и амфолитов на наночастицы поликремниевой кислоты

В рассмотренных ранее системах происходит конденсация МКК в присутствии полимера, таким образом, полимер непосредственно влияет на конденсацию на начальных этапах. Также интересны системы, в которых полимер взаимодействует с конденсированной КК (наночастицы ПКК). Для ПВА-238, ППА-нм, ПВИ и ВИ-АК(69) мы исследовали взаимодействие полимеров с ПКК, соотношение исходных компонентов систем варьировалось от 1:2 до 1:25 (избыток по ПКК). ПКК получали следующим способом: к раствору силиката натрия добавляли катионит КУ-2 в течение 6-14 мин до pH 4,5–5,5 при перемешивании. При добавлении катионита pH раствора понижается постепенно, начинается процесс конденсации. Большая часть КК переходит в полимерные формы – частицы радиусом 350-400 нм по данным DLS, при этом концентрация свободной КК в растворе ПКК по данным молибдатного метода снижается до 8.4 мМ от 33.3 мМ в исходном растворе до внесения катионита.

Замечено, что при взаимодействии ППА-вм с первичными наночастицами ПКК при pH 7 растворы остаются стабильными при большем избытке КК (шестикратный) по отношению к полимеру, чем в случае с ППА-нм (четырёхкратный). При смешении силиката и полимера с дальнейшим установлением pH соляной кислотой, осадки с ППА начинают выпадать при трехкратном избытке КК, а с использованием катионита система остаётся стабильной при шестикратном избытке КК. Для стабильных систем ПКК-полимер растворы испаряли при 10-15 мм рт. ст., в результате концентрация растворов составляла до 140 мМ (по КК), растворы стабильны в течение 1-2 недель, после чего в них наблюдали осадок.

Взаимодействие полимеров с ПКК при pH 5.5 в ряде случаев привело к образованию осадков, причем в случае ПВИ и сополимера ВИ-АК(69) наблюдается увеличение выходов осадков, по сравнению с системой ПВА–ПКК. По данным ИК-спектроскопии для ПВИ и ВИ-АК(69) содержание полимеров в композите падает с уменьшением их концентраций в исходном растворе.

Элементный анализ композитов с ПВА показал, что содержание органики в осадке падает с уменьшением концентрации ПВА в исходном растворе.

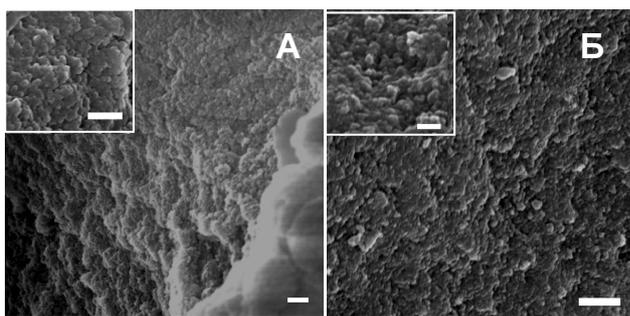


Рис. 15. Фотографии SEM осадка ПВА-ПКК (1:10) – А, ВИ-АК(69)-ПКК (1:10) - Б. Шкала 1 µм.

Массовое содержание азота составляет 1.9 мас. % для композита с 10-тикратным избытком по КК и 3.2 мас. % – при двукратном. Полученные осадки состоят из спекшихся частиц размером порядка 200 нм в случае с ПВА, и ≈ 250 нм с ВИ-АК (Рис. 15). С уменьшением содержания ПВА по отношению к КК падают выходы осадков, при соотношении ПВА:КК 1:25 раствор остается гомогенным, а в растворе присутствуют частицы с $R \approx 96$ нм, при этом же соотношении система с ВИ-АК содержит частицы с радиусом 98.

этом же соотношении система с ВИ-АК содержит частицы с радиусом 98.

Роль ОКН в понимании процессов биосилификации

Описанные выше полиамины и полиамфолиты можно рассматривать в качестве простых моделей полиаминсодержащих белков в диатомеях. Эти белки (силаффины) ассоциированы с кремнеземом створок, но их роль в построении кремнистой створки все еще не известна. Ранее элементный анализ створок диатомей показал низкое содержание органических веществ в панцирях диатомей, что противоречит гипотезе о матричной роли силаффинов в формировании специфических структур створок. Также найденные в цитоплазме специальные везикулы STV предположительно важны в формировании биокремнезема [А.-М. Schmid et al. *Protoplasma*. 1979, **100**, 267]. Размеры STV составляют порядка 20-50 нм, они не содержат электроноплотного кремнезема и само их существование остается дискуссионным [М. Hildebrand et al. *Prog. Mol. Subcellular Biology*. 2003. **33**. 11]. Мы показали, что полимерные амины и амфолиты способны стабилизировать конденсированную КК с образованием композитных наночастиц, размер которых сопоставим с гипотетическими STV. Кремний в таких частицах находится в форме первичных маленьких частиц, которые очень сложно обнаружить при помощи микроскопа, но которые, как мы предполагаем, могут легко транспортироваться внутри организма. Полимерные амины ускоряют начальную стадию конденсации КК, что может быть использовано клеткой для захвата КК из внешней среды. Исходя из наших и литературных данных наиболее вероятной формой существования КК в цитоплазме диатомей могут быть комплексы первичных кремнистых частиц с биогенными полимерными аминами, построенные по принципу ядра и оболочки. При помощи атомно-силовой микроскопии Hildebrand и др. обнаружили, что поверхность створок диатомей состоит из спаянных сферических частиц [М. Hildebrand et al. *J. Mater. Res*. 2006, **21**. 2689], что в свою очередь говорит в пользу существования кремнистых частиц, стабилизированных биополимерами и формировании новых створок из таких частиц.

По одной из гипотез [М.А. Grachev et al. *BioEssays*. 2008. **30**, 328] формирование кремнеземной створки идет в результате синергизма с быстрым выкачиванием из SDV воды аквапоринами. В результате этого происходит локальное увеличение концентрации КК с быстрым отвердеванием. В целях проверки этой гипотезы проводили осаждение композитов, помещая растворы

ОКН в сухой эфир. Быстрое высушивание растворов ОКН эфиром приводит к самоорганизации частиц с образованием наноструктурированного осадка, например как в случае с ОКН на основе ПА3-АК (Рис. 16). В створках диатомей

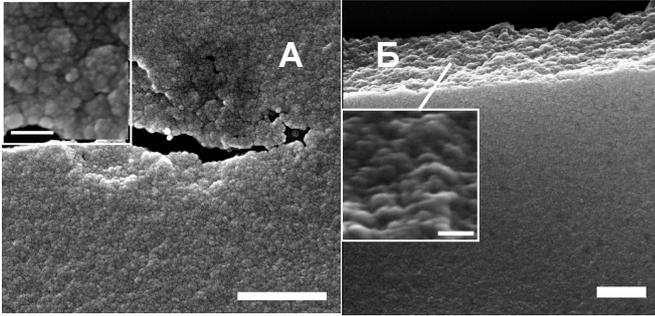


Рисунок 16. Фотографии SEM осадков ПА3-АК до обработки кислотой – А, и после – Б. Шкала 1 $\mu\text{м}$, вставки – 200 нм.

содержание азота не превышает 0,03 %, следовательно, если в процессе формирования створки участвуют биополимеры, то в процессе их участвует достаточно мало и/или большая их часть вытесняется из формируемой кремнеземной стенки. Обработка описанных ранее осадков кислотами при комнатной температуре и нагревании показала, что полимеры крепко связаны с кремнеземной матрицей и не вымываются из нее под действием сильных кислот (1М, 2М

HCl, HNO₃ и H₂SO₄). Вымыть полимер удалось только из композита с сополимером ПА3-АК, содержащего в боковой цепи 3 атома азота. Композит с ПА3-АК получали с использованием наночастиц ПКК при pH 7: готовили раствор ОКН, концентрировали его до 60 мМ по КК и помещали в избыток сухого эфира для быстрого отбора воды из системы и получали осадок. После обработки осадка 2М HCl произошло сглаживание поверхности композита с сохранением внутренней структуры (Рис. 16), ИК спектр показал снижение содержания сополимера с 30% до 4%, также замечено снижение поглощения для Si-OH групп. Таким образом, амфолит с привитыми пропиламинами способствует конденсации КК и стабилизации ОКН, и в тоже время может практически полностью вымываться из полученного материала.

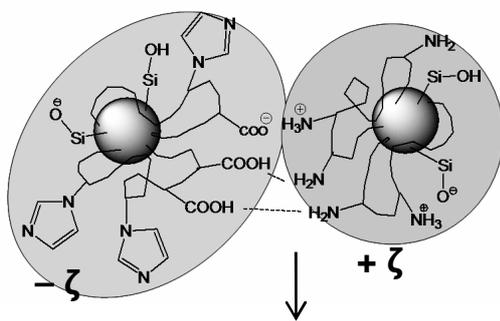
Органо-кремнистые наночастицы – прекурсоры нанокомпозитов

Обсуждаемые выше ОКН можно рассматривать не только как модели биологических объектов, но и как новые биомиметические прекурсоры для синтеза кремнистых и нанокомпозитных структур в мягких условиях (водные среды, температуры порядка 20°C). На данный момент в число прекурсоров для получения материалов на основе кремнезема из растворов входят силикат натрия, органические производные кремниевой кислоты (ТМОС, катехолат калия, тетракис(2-гидроксиэтил) ортосиликат) и кремнеземные наночастицы, полученные золь-гель методами. Эти прекурсоры имеют ряд недостатков, включающих быструю и неконтролируемую конденсацию КК, использование органического растворителя для гидролиза ТЭОС и загрязнение продуктами его неполного гидролиза. В случае ОКН со структурой по типу ядра и оболочки, они получены из водных растворов и содержат кремнистые наночастицы в оболочке из полимера, способного к интерполимерным взаимодействиям и построению сложных структур.

Как известно, взаимодействие разнозарядных полиэлектролитов в растворе может приводить к образованию компактных и нерастворимых комплексов. В результате взаимодействия сополимеров ВИ-АК с ПВА-12300 выпадают осадки, в состав которых по данным ИК-спектроскопии входят оба полимера. В случае смешения ВИ-АК с ППА в основном растворы остаются гомогенными (Табл. 8). По данным DLS для растворимых интерполимерных

систем размеры клубков меньше, чем для чистых полимеров, как и следовало ожидать вследствие полимер-полимерных взаимодействий.

При смешении растворов ОКН (Схема 3) на основе сополимеров ВИ-АК (отрицательные ζ -потенциалы) и полиаминов (положительные ζ -потенциалы), при pH 7 и 8 выпадают осадки, в состав которых входят оба полимера и ПКК (Табл. 8). Состав осадков находили по данным молибдатного метода и спектров ^{13}C и ^1H ЯМР. При этом в растворе остается значительное количество КК как в свободном состоянии, так и в виде растворимых олигомеров. Образование осадка, видимо, происходит вследствие взаимодействия полимерных оболочек ОКН. Для осадков с ПВА – ВИ-АК при pH 8 увеличение содержания звеньев ВИ в сополимере приводит к повышению выходов осадков, при pH 7 наблюдается обратная зависимость. В случае с ППА выходы по полимерам увеличиваются с ростом pH. Сопоставляя данные по содержанию КК в растворе над осадком и в осадке, содержащем ПВА при pH 8, замечено увеличение содержания КК в виде олигосиликатов при уменьшении содержания звеньев ВИ в сополимере. В системах с ППА при pH 7, КК в растворе над осадком находится предпочтительно в олигомерной растворимой форме. Вероятно, это связано с тем, что в этих условиях помимо взаимодействия разнозарядных ОКН с образованием массивных агрегатов, выпадающих в осадок, формируются стабильные растворимые комплексы, а в растворе остается часть исходных ОКН. С увеличением содержания звеньев ВИ в



Композитный осадок

Схема 3. Взаимодействие разнозарядных ОКН.

сополимере увеличивается и содержание ПКК в осадке. В композитных осадках ПВА по отношению к другим компонентам содержится больше, чем в случае осадков с ППА. Скорее всего, это обусловлено меньшей степенью протонирования ПВА при исследуемых pH, по сравнению с ППА, который при pH ниже 8 протонирован почти на 90%. Следовательно, для компенсации отрицательного заряда кремнистых наночастиц и сополимера ВИ-АК требуется меньшее количество ППА, чем ПВА.

Осадки, полученные при взаимодействии разнозарядных ОКН с ПВА и ВИ-АК, формируются в виде трехмерных сеток из волокнистых нитей и пористых пластинок (Рис. 17). При более длительном формировании осадок имеет структуру трехмерной матрицы, состоящей из скрепленных поясками пластинок (Рис. 17-Ж). На поверхности видны спекшиеся нанопластины размером 50-95 нм при pH 8 и 30-50 нм при pH 7. При взаимодействии сополимера ВИ-АК(69) с композитными частицами ПВА при pH 7 из раствора выпадает осадок в виде пористых пластинок различной формы (Рис. 17-Ж). В случае ППА-нм – ВИ-АК(69) образуются пористые пластинчатые осадки (Рис. 17-Е), размеры пор ~0.5-3 мкм. С ППА-вм образуются плоские (Рис. 17-З) или волокнистые удлиненные образования, при большом увеличении видно, что поверхность состоит из частиц размером порядка ~350 нм (Рис. 17-В). Для осадков с большим выходом проводили измерение удельной поверхности сорбцией-десорбцией азота на приборе Сорбометр-М.

Таблица 8.

Характеристика композитных осадков, полученных при смешении разнозарядных наночастиц сополимеров ВИ-АК, привитых пропиламинов (ППА-нм и вм), поливиниламина (ПВА).

система		выходы осадков, %		Si в остаточном растворе, % отн. исходного		состав осадка, масс.%			Соотношение ВИ-АК: пол-р: ПКК в осадке, моль	выход в контрольном опыте (без силиката)
% ВИ в сополимере	pH	по полимеру	по Si	Si в олигомерной форме	Si(OH) ₄	ВИ-АК	Полимер	КК		
ПВА										
85	8	74.5	65.6	4.3	30.1	20.4	30.1	49.5	1: 3.2: 3	44.5
69		52.9	53	17.9	29.1	20.2	27.1	52.7	1: 2.9: 3.2	97.8
44		5.3	10.1	62	27.9	32.1		67.9	-	74.7
69	7	72.3	47.5	29.5	23	30.5	27.3	42.2	1: 1.2: 1	8.8
44		100	42.3	34.7	23	33.1	37.5	29.4	1: 2.5: 1.1	46.2
ППА-нм										
85	8	83	86.2	0	13.8	26.1	20.3	53.6	2.3: 1: 5.9	—
69		94.5	57.8	19.3	23	32.6	26.9	40.5	2.2: 1: 3.4	—
69	7	29.8	28.2	45.8	26	33.1	15.6	51.3	3.8: 1: 7.3	—
44		12.2	6.1	70.2	23.7	64.2		35.8	—	—
ППА-вм										
85	8	90	62.3	13.5	24.2	38.9	22.8	38.3	3.1: 1: 3.8	—
69		100	64.7	11.3	24	36.3	27.4	36.3	2.4: 1: 3	—
69	7	6.8	2.3	73.7	24	77.2		22.8	—	18.3
44		17	13.3	60.5	26.2	58.8		41.2	—	—

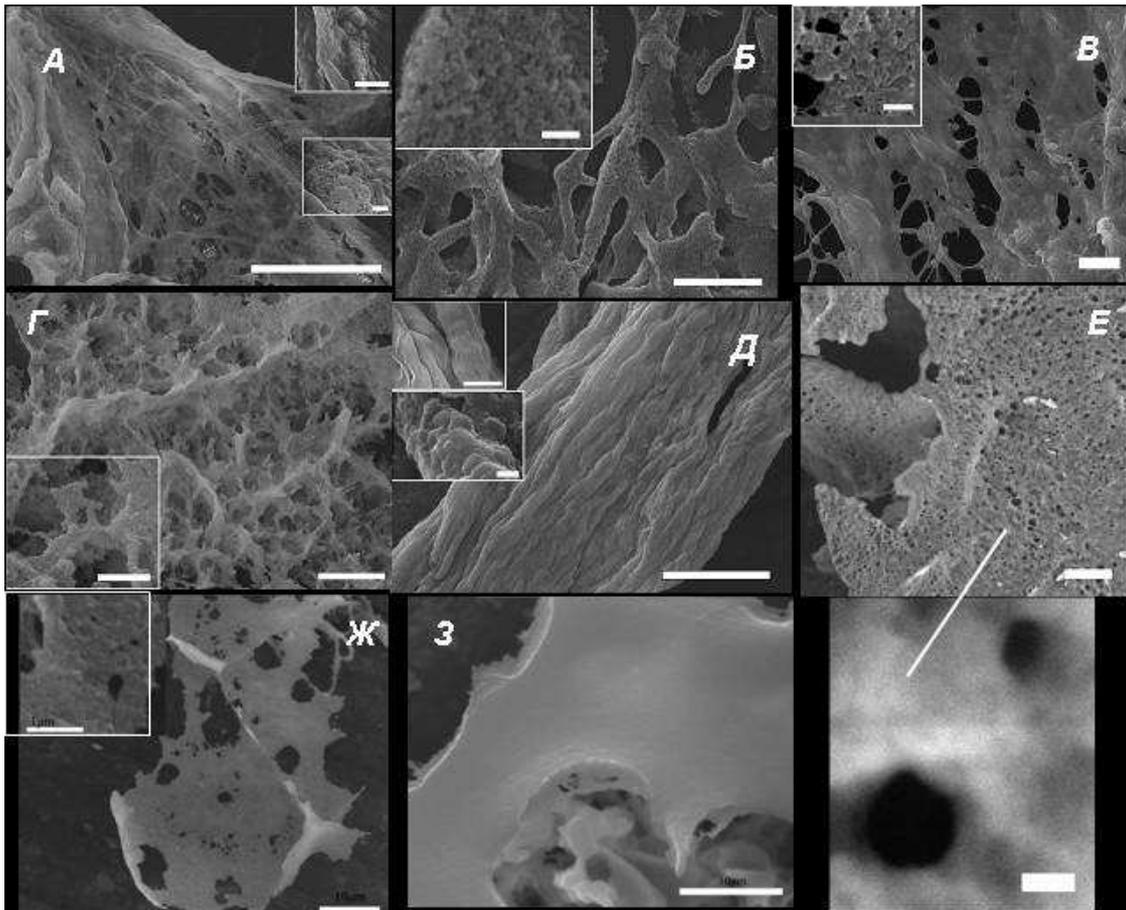


Рисунок 17. Результаты СЭМ осадков, полученных при смешении ОКН ПВА-11000 и ВИ-АК (44% ВИ- А, 69%- Б, Г и Ж, 85%- Д; ОКН ППА-вм и ВИ-АК (85% ВИ- З, 44%- В, 69%- В(вставка); ОКН ППА-нм и ВИ-АК (69% ВИ- Е). Начальные концентрации – 10 мМ, рН 7 (А, Б, В(вставка), Ж) и 8 (Д, Г-Е). Шкала 50 $\mu\text{м}$ (А, Д), 20 $\mu\text{м}$ (Е), 10 $\mu\text{м}$ (А(верх), В, Ж, З), 5 $\mu\text{м}$ (Д, Г, Б, Д(верх)), 3 $\mu\text{м}$ (Евставка), 1 $\mu\text{м}$ (В и Ж вставки) 0.5 $\mu\text{м}$ (А и Бниз, Д и Г вставки).

В результате получили, что при рН 8 для композитных осадков с ПВА (или ППА-нм)–ВИ-АК удельная поверхность составляет 18-29 $\text{м}^2/\text{г}$, в случае же с ПВА – ВИ-АК(85) при рН 7 удельная поверхность $\sim 55 \text{ м}^2/\text{г}$. Таким образом, эксперименты по взаимодействию разнозарядных ОКН показали, что в результате мы получаем осадки, в состав которых входит порядка 40-50% полимера. Полимеры в осадках прочно связаны с кремнеземом и при воздействии сильными кислотами не вымываются из него.

Перспективные области применения ОКН

Полученные нанокompозитные осадки на основе растворимых ОКН можно использовать в качестве сорбентов тяжелых металлов из водных сред. Это возможно за счет полимерной составляющей, прочно встроенной в кремнеземную матрицу. Сорбционные свойства полученных нами органо-кремнистых наноматериалов изучены на примере извлечения ионов Cu^{2+} из водных растворов с концентрациями $\text{C}(\text{Cu}^{2+})=3 \cdot 10^{-5} - 0.07 \text{ М}$. Содержание меди в сорбенте определяли с помощью ЭДС и ионселективного электрода «Элит». Показано, что предельная ёмкость композитного осадка, полученного в результате взаимодействия избытка КК (четырёхкратный) с привитым пропиламиноном – ППА-ПКК составила 34 мг/л, когда для чистого силикагеля – 2,3

мг/л. Для других композитных осадков, полученных при избытке КК в присутствии ПВА (двукратный избыток КК) и сополимера ВИ-АК с 85%-ым содержанием звеньев ВИ (трехкратный избыток КК) емкость составила 53.4 и 53.9 мг/г соответственно. Также мы получали сорбенты на основе силикагеля, на поверхности которых иммобилизовали ПВА и ПВИ посредством водородных и ионных связей. Согласно полученным данным, раствор после колонки с ПВА-силикагель содержал 3 мкг/л ионов меди, в случае с ПВИ-силикагель – 2.4 мкг/л при концентрации исходного раствора 2 мг/л. Значение для ПВА-силикагель значительно ниже предельно допустимой концентрации ионов меди для питьевой воды (0.1 мг/л), и близко по значениям к нормативам для рыбохозяйственных водоёмов (1 мкг/л).

Исследованные нами ОКН можно использовать для модификаций поверхностей кремнистых материалов с целью увеличения удельной поверхности. Так нами показано, что при модификации кизельгура ОКН удельная поверхность образца увеличилась примерно в 10 раз (21.6 м²/г). Модификация поверхности створок диатомей – *Synedra acus* привело к увеличению удельной поверхности с 30 м²/г до ≈65 м²/г.

ОКН на основе полиаминов, после выделения из растворов можно использовать для получения amino-функционализированных нанорельефных покрытий и плёнок на основе композиции поливинилбутираль-ТЭОС с повышенной поверхностной плотностью аминогрупп. Так при использовании ОКН с ПВА мы получили модифицированные стекла с поверхностной плотностью аминогрупп более 40 нм⁻².

Выводы

1. Установлено, что конденсация кремниевой кислоты в присутствии полимерных аминов (поливиниламин, привитые пропиламины) протекает с образованием стабильных органо-кремнистых наночастиц, состоящих из олигосиликатного ядра и полимерной оболочки и несущих положительный заряд. В случае полимерных амфолитов, содержащих звенья имидазола и карбоксильные или фосфатные группы происходит формирование отрицательно заряженных композитных наночастиц.
2. Показано, что органо-кремнистые наночастицы являются синтетической моделью везикул, ответственных за хранение и транспорт прекурсоров кремнезема в цитоплазме диатомей. Показано, что при варьировании состава стабилизирующего полимера и условий дальнейшей конденсации возможно получение кремнезема, близкого по составу к биогенному.
3. Установлена возможность использования органо-кремнистых наночастиц для синтеза новых композиционных материалов различной морфологии. Стабилизация получаемых надмолекулярных структур осуществляется за счет множественных водородных и/или ионных связей с участием силанольных групп и донорных атомов органических полимеров.
4. Показано, что использование композитных осадков в качестве сорбентов ионов меди из растворов снижает их концентрацию до уровня, близкого к ПДК для рыбохозяйственных водоёмов. Наибольшую активность проявляют системы на основе поливиниламина.
5. Установлено, что органо-кремнистые наночастицы, получаемые в водной среде, могут быть использованы для создания функционализированных покрытий и кремнистых материалов с развитой поверхностью.

Список публикаций по теме диссертации

1. Danilovtseva E.N., Pal'shin V.A., Likhoshway Y.V., Annenkov V.V. Condensation of Silicic Acid in the Presence of Co(1-Vinylimidazole–Acrylic Acid) // *Advanced Science Letters*. 2011. V. 4. P. 616–621.
2. Annenkov V.V., Danilovtseva E.N., Pal'shin V.A., Aseyev V.O., Petrov A.K., Kozlov A.S., Patwardhan S.V., Perry C.C. Poly(vinyl amine) – Silica Composite Nanoparticles: Models of the Silicic Acid Cytoplasmic Pool and as a Silica Precursor for Composite Materials Formation // *Biomacromolecules*. 2011. V. 12 (5). P. 1772–1780.
3. Annenkov V.V., Pal'shin V.A., Danilovtseva E.N. Water-soluble copolymers of 2-methacryloyloxyethyl phosphate: synthesis and properties // *e-Polymers*. 2012. N 024. <http://www.e-polymers.org>
4. Пат. 2424054 РФ, МПК В01J20/281. Способ получения кремнистой матрицы с высокой удельной поверхностью / Анненков В.В., Даниловцева Е.Н., Зелинский С.Н., Пальшин В.А., Лихошвай Е.В.; заявитель и патентообладатель ЛИН СО РАН. - 2009139885/05; заявл. 28.10.2009; опубл. 20.07.2011.
5. Пальшин В.А., Даниловцева Е.Н., Зелинский С.Н., Анненков В.В. Синтетические модели биосилификации органо-кремнистых наночастиц. Сборник трудов научной конференции «Химическая биология – Фундаментальные проблемы бионанотехнологии». «Издательство АРТА», Новосибирск, 2009.
6. Грачев М.А., Анненков В.В., Лихошвай Е.В., Сараев В.В., Горшков А.Г., Даниловцева Е.Н., Крайкивский П.Б., Захарова Ю.Р., Зелинский С.Н., Верещагин А.Л., Филиппова А.П., Чебыкин С.А., Любочка С.А., Беликова А.С., Корнева Е.С., Пальшин В.А., Никонова А.А., Ретивых В.В., Волокитина Н.А. Разработка метода получения иерархических микро- и наноструктурированных сорбентов для хроматографии и катализаторов на основе кремнистых створок диатомовых водорослей. Итоговая конф. по результатам выполнения мероприятий за 2009 год в рамках приоритетного направления «Живые системы». ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы». Сборник тезисов 25-27 ноября 2009 г, Москва, с. 22.
7. Пальшин В.А., Даниловцева Е.Н., Зелинский С.Н., Анненков В.В. Водорастворимые полимеры – модели агентов биосилификации. Тезисы докладов 6-ой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах», 2010.

Благодарности

Автор выражает благодарность проф. В. В. Анненкову, за постановку задачи, наставления и помощь при интерпретации результатов; к.х.н. Е. Н. Даниловцевой за помощь при синтезе и анализе полимеров, оформлении литературного обзора, за наставления и контроль в проводимых экспериментах; сотрудникам Сибирского центра фотохимических реакций СО РАН под руководством проф. А. К. Петрова за возможность проведения опытов по лазерной абляции; сотрудникам лаборатории химии полимеров Университета Хельсинки, Финляндия (проф. В. О. Асеев) и научной группы неорганической химии в Nottingham Trent University, Великобритания (Prof. C. C. Perry) за возможность проведения экспериментов по многоугловому светорассеянию. Благодарю сотрудников группы химии кремнистых наноструктур ЛИН СО РАН за поддержку в проведении экспериментов и обработке результатов.