

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр  
«Коми научный центр Уральского отделения РАН»

 На правах рукописи

СИТНИКОВ ПЁТР АЛЕКСАНДРОВИЧ

**КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ И  
ПОЛИСАХАРИДОВ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Научный консультант:  
Доктор химических наук, профессор, академик РАН  
Кучин Александр Васильевич

Сыктывкар–2024

## Содержание

	Введение	6
1	Обзор литературы	14
1.1	Кислотно-основные свойства поверхности оксидов	14
1.1.1	Виды кислотно-основных центров на поверхности оксидов	14
1.1.2	Кислотно-основные равновесия на поверхности оксидов в водно-солевых системах	18
1.2	Органо-неорганические гибриды на основе оксидов: актуальность, области применения, задачи	22
1.3	Органические кислоты и основания, как модификаторы поверхности оксидов	29
1.4	Наноструктурированные материалы на основе полисахаридов	35
1.4.1	Наноструктурированные производные целлюлозы	36
1.4.2	Коллоидно-химические свойства водных дисперсий НКЦ	40
1.4.3	Наноструктурированные производные хитина	44
1.4.4	Сорбция оксидов на поверхности полисахаридов	47
1.4.5	Эмульсии Пикеринга стабилизированные нанокристаллами полисахаридов	53
1.5	Эпоксиполимерные композиты, модифицированные наноксидами	57
1.5.1	Эпоксидные полимеры	57
1.5.2	Модификация эпоксидных полимеров наноксидами	58
1.5.2.1	Моделирование прочностных характеристик и расчет поверхностных взаимодействий	59
1.5.2.2	Полимерные композиты в системе эпоксидный олигомер/наноксид	64
1.5.2.3	Формирование адгезионных контактов между эпоксидным олигомером и металлическим субстратом	69
1.6	Заключение по главе	77
2	Объекты и методы исследования	80
2.1	Исходные образцы	80
2.2	Методы исследования	81
2.2.1	Потенциометрическое титрование	81

2.2.2	Измерение дзета-потенциала и гидродинамического диаметра наночастиц	82
2.2.3	Рентгенофазовый анализ образцов	82
2.2.4	Определение микроструктуры образцов	83
2.2.5	Инфракрасная спектроскопия	84
2.2.6	ЯМР-спектроскопия	84
2.2.7	Синхронный термический анализ	84
2.2.8	Физико-механические испытания эпоксидных полимерных композиционных материалов	84
3	Кислотно-основные свойства оксидов в водно-солевых равновесиях	85
3.1	Оксид алюминия	85
3.1.1	Оксид алюминия полученный электровзрывом	85
3.1.2	Оксид алюминия полученный золь-гель методом из $AlCl_3$	91
3.1.3	Оксид алюминия, полученный термическим разложением $AlOOH$	93
3.1.4	Оксид алюминия полученный золь-гель методом из изопропилата алюминия	101
3.2	Магнетит	103
3.3	Композитный материал в системе $\gamma-AlOOH/Fe_3O_4$	112
3.4	Оксид кремния	117
3.4.1	Аэросил-380	117
3.4.2	Таркосил	121
3.4.3	Биоморфный оксид кремния	123
3.4.4	Оксид кремния, полученный по золь-гель методу из ТЭОСа	125
3.5	Оксид титана	127
3.6	Оксид тантала (V)	130
3.7	Заключение по главе	133
4	Кислотно-основные взаимодействия, протекающие при формировании гибридных частиц и композитов, содержащих органические кислоты и основания	136
4.1	Расчет констант ионизации с использованием метода «рК-спектроскопии»	137
4.1.1	Соединения, имеющие одну группу, способную к ионизации	137
4.1.2	Соединения, имеющие несколько групп, способных к ионизации	141

4.2	Исследование кислотно-основных свойств композита меламина с барбитуровой кислотой	143
4.3	Кислотно-основные свойства полиэлектролитов на основе альгината Na	146
4.4	Иммобилизация галловой, феруловой, кофейной кислот на наночастицах AlOOH	150
4.5	Заключение по главе	157
5	Кислотно-основные взаимодействия при модификации эпоксидных полимеров наноксидами	159
5.1	Химическое моделирование кислотно-основных взаимодействий при формировании эпоксикомпозиционного материала	160
5.1.1	Оксид алюминия из AlOOH и его сульфатированные производные	161
5.1.2	Влияние кислотно-основных свойств поверхности оксидов алюминия и кремния на их реакционную способность с эпоксидными соединениями	169
5.2	Влияние кислотно-основных свойств оксидов на реакцию поликонденсации между эпоксидным олигомером (ЭД-20) и изо-метилтетрагидрафталевым ангидридом	177
5.3	Заключение по главе	192
6	Кислотно-основные свойства наноструктурированных производных природных полисахаридов и гибридных материалов на их основе	193
6.1	Модели расчета кислотно-основных свойств полисахаридов	193
6.2	Физико-химические свойства нанокристаллической целлюлозы	194
6.2.1	Стержневидные частицы НКЦ	194
6.2.1.1	НКЦ с частично ацелированной поверхностью	195
6.2.1.2	НКЦ с нативной поверхностью	208
6.2.2	Дисковидные частицы НКЦ	210
6.3	Физико-химические свойства нанокристаллического хитина	216
6.4	Эмульсии Пикеринга в системе масло/вода, стабилизированные полисахаридными нанокристаллами	225
6.4.1	Формирование эмульсий Пикеринга, стабилизированных нанокристаллической целлюлозой с частично ацелированной поверхностью	227

6.4.2	Формирование эмульсий Пикеринга, стабилизированных дисковидными частицами НКЦ	235
6.4.3	Формирование эмульсий Пикеринга в системе нефть/вода, стабилизированных нанокристаллической целлюлозой с частично ацелированной поверхностью	241
6.5	Влияние кислотно-основных свойств поверхности гибридных материалов на основе НКЦ при формировании эмульсий Пикеринга	252
6.5.1	Формирование эмульсий Пикеринга в системе подсолнечное масло/вода, стабилизированных комплексом НКЦ <sub>Ац</sub> /хитозан	252
6.5.2	Формирование эмульсий Пикеринга в системе оливковое масло/вода, стабилизированных гибридным комплексом АЮОН/НКЦ	262
6.5.3	Формирование эмульсий Пикеринга в системе масло/вода, стабилизированных гибридным комплексом Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /НКЦ	270
6.6	Эмульсии Пикеринга стабилизированные нанокристаллическим хитином	278
6.6.1	Формирование эмульсий Пикеринга стабилизированных НКХ в системе нефть/вода	283
6.6.2	Эмульсии Пикеринга стабилизированные комплексом НКХ/альгинат	289
6.6.3	Эмульсии Пикеринга на основе подсолнечного масла, стабилизированных системой НКХ/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Альгинат	299
6.7	Использование эмульсий Пикеринга для доставки жирорастворимых лекарственных препаратов	307
	Выводы	310
	Список литературы	312

## Введение

**Актуальность работы.** Кислотно-основные взаимодействия – важнейшие химические процессы протекающие в водных растворах, коллоидных, биологических системах, при формировании адгезионных контактов. В частности, с участием этих реакций молекулы превращаются в ионы и взаимодействуют с окружающей средой; образуется двойной электрический слой; протекают геохимические процессы; формируется заряд клеточных мембран и пр.

В последние годы, с развитием нанотехнологий, интенсивно исследуются материалы на основе «зеленых» наноструктурированных полисахаридов и органо-неорганических гибридных материалов на основе оксидов: полимерные композиты, неорганические частицы, покрытые органическими молекулами типа «ядро/оболочка», темплатные системы на основе наноструктурированных биополимеров и др. Указанные соединения и материалы имеют потенциально широкий спектр применения в качестве катализаторов, носителей лекарств, конструкционных и функциональных материалов с новыми свойствами.

Свойства поверхности частиц оксидов и наноструктурированных полисахаридов, таких как хитин и целлюлоза имеют ряд общих черт: наличие ОН-групп; формирование двойного электрического слоя и механизмы его регулирования за счет введения ионов фонового электролита, изменения рН. Подобность свойств поверхности позволяет описывать, например, процессы гетероагрегации в системе оксид/наноструктурированный полисахарид, привлекая одинаковые математические подходы в рамках теории ДЛФО.

Необходимо отметить, что по сравнению с микросостоянием, наноуровень, ставит новые задачи перед исследователем, связанные с изменением или появлением новых поверхностных характеристик. В этой связи, важной научной проблемой является установление комплексной взаимосвязи между химическим составом, условиями синтеза и свойствами получаемых материалов. При этом необходимо не просто изучить механизмы формирования гибридных наноструктурированных систем, но и разработать методы инженерии поверхности для ее направленной модификации. Поэтому, контроль за свойствами поверхности – один из важнейших инструментов в получении материалов с воспроизводимыми параметрами, это особенно актуально для быстро развивающейся отрасли использования наноструктурированных материалов – в медицине, где кислотно-основные равновесия являются преобладающими и ключевыми.

Главным фактором в решении этого вопроса, для полярных молекул и субстратов, является управление межфазными кислотно-основными

взаимодействиями, в частности реакциями протонирования/депротонирования для водных систем. Поэтому, исследование физико-химических основ влияния кислотно-основных свойств исходных компонентов на процессы межфазного взаимодействия при формировании функциональных наноструктурированных материалов на основе оксидов и кристаллических полисахаридов, в зависимости от условий среды, с целью управления их свойствами является актуальной с научной и практической точек зрения.

**Степень разработанности.** Многими авторами было отмечено, что при формировании материалов на основе полисахаридов и/или оксидов, помимо дисперсионных, необходимо учитывать кислотно-основные (донорно-акцепторные по Льюису) взаимодействия. При этом, чем больше разница в кислотно-основных свойствах «субстрата и адгезива», тем большую роль они будут играть на межфазной границе. Функциональные группы с высокой реакционной способностью - карбоксильные, аминные, амидные, гидроксильные, эпоксидные – усиливают вклад кислотно-основных взаимодействий. Однако систематических исследований влияния поверхностных функциональных групп на формирование межфазного контакта в настоящий момент не проведено.

Для изучения процессов протонирования/депротонирования в водных средах обычно применяются потенциометрическое титрование и методы на основе электрофореза, имеющие прочную теоретическую и экспериментальную основу. На основе этих подходов исследуются кислотно-основные равновесия в растворах слабых кислот и оснований, процессы поверхностного комплексообразования при формировании двойного электрического слоя оксидов и нанокристаллов целлюлозы и хитина.

В последние годы наблюдается устойчивый рост внимания к наноструктурированным материалам на основе полисахаридов. В ряде работ было показано, что регулирующим фактором при формировании наноструктурированных материалов на основе оксидов и кристаллических производных биополимеров является их разность в поверхностных зарядах. Однако, несмотря на многочисленные исследования, роль кислотно-основных центров в образовании поверхностного заряда на частицах полисахаридов в водных средах до сих пор не однозначна.

Учитывая все вышесказанное, в совокупности с имеющимися теоретическими и экспериментальными данными, а также практическим потенциалом в качестве объектов исследования определены: нанодисперсные оксиды и органо-неорганические гибридные частицы на их основе, полимерные композиты в системе эпоксидный полимер/нанооксид; нанокристаллические

производные полисахаридов с различным функциональными группами на поверхности, гибриды на основе нанокристаллических производных целлюлозы и хитина и наноксидов.

**Целью данного исследования** является установление фундаментальных закономерностей кислотно-основных взаимодействий в водно-солевых системах содержащих оксиды металлов, кремния и полисахаридов при создании наноструктурированных материалов на их основе.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Выявление единообразного метода расчета констант диссоциации кислотно-основных равновесий, количества кислотно-основных центров, на основе данных потенциометрического титрования для водорастворимых органических слабых электролитов, дисперсий оксидов, наноструктурированных полисахаридов, органо/неорганических гибридных систем.
2. Комплексное исследование кислотно-основных свойств поверхности наночастиц оксидов в водно-солевых системах, методами потенциометрического титрования и лазерного доплеровского электрофореза.
3. Изучение влияния кислотно-основных свойств поверхности оксидов и органических молекул на процессы формирования органо-неорганических гибридных систем
4. Исследование кислотно-основных свойств нанокристаллических производных целлюлозы и хитина в зависимости от их концентрации, рН, фонового электролита, морфологии, химии поверхности.
5. Установление закономерностей формирования эмульсий Пикеринга, стабилизированных наноструктурированными производными полисахаридов и гибридными системами на их основе с учетом вклада кислотно-основных процессов.
6. Установление влияния кислотно-основных свойств поверхности наноструктурированных материалов на их применение в медицине, биотехнологии.

**Научная новизна.**

1. Впервые установлено, что метод расчета кислотно-основных равновесий на поверхности оксидов, основанный на анализе зависимости адсорбции Гиббса протонов от рН, позволяет рассчитать константы ионизации слабых кислот и оснований, кислотно-основных центров на поверхности нанокристаллических полисахаридов, а также наноструктурированных гибридных материалов на их основе.
2. Впервые проведено комплексное изучение кислотно-основных свойств поверхности (константы поверхностного комплексообразования, количество активных кислотно-основных центров, рН изоэлектрической точки и рН точки

нулевого заряда) наноксидов  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $TiO_2$ ,  $Ta_2O_5$  полученных различными методами.

3. Предложен механизм взаимодействия органических кислот с поверхностью наночастиц  $AlOOH$  и  $Fe_3O_4$ : установлено, что чем больше разница в значениях между константами депротонирования ОН-групп на поверхности оксида (основный центр) и диссоциации карбоксильной группы (кислотный центр), с тем большей вероятностью между ними будет наблюдаться формирование ковалентного связывания по механизму «внутрисферной адсорбции».

4. Установлено, что электрондонорные центры (основания Льюиса) поверхности оксида алюминия, катализируют раскрытие эпоксидных групп по механизму гомополимеризации, с образованием алифатических простых эфиров, снижают энергию активации и порядок реакции поликонденсации при формировании полимерной матрицы.

5. Впервые, методом потенциометрического титрования, исследованы кислотно-основные свойства гидрозолей нанокристаллов целлюлозы с нативной, ацелилированной или сульфатированной поверхностью. Для нанокристаллов целлюлозы с частично ацелилированной поверхностью установлено, что поверхностный заряд возникает вследствие диссоциации  $COOH$ -групп и его величина зависит от рН, массовой доли и морфологии частиц в золе, концентрации фонового электролита.

6. Установлено, что формирование эмульсий Пикеринга, стабилизированных нанокристаллами полисахаридов, с образованием межчастичных электростатических взаимодействий на поверхности капли эмульсии, сопровождается как затруднением процессов протонирования/депротонирования кислотно-основных центров, так и уменьшением их количества.

7. Впервые установлено, что снижение заряда поверхности при взаимодействии кислотно-основных центров полисахаридных нанокристаллов с ионами фонового электролита, противоположно заряженными наночастицами оксидов, полиэлектролитными молекулами и полярными молекулами масел является эффективным инструментом для повышения эксплуатационных характеристик эмульсии (размер и заряд капли, устойчивость при разных рН) в биологических и химических средах.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

Выявленные закономерности в изменении зависимости кислотно-основных свойств прекурсоров от модифицирующего компонента, экспериментальных параметров (рН, фоновый электролит, концентрация вещества, вид коллоидной системы) позволяют проводить направленную модификацию наночастиц и

предсказать возможность формирования органо-неорганических гибридных систем с учетом кислотно-основных взаимодействий. Метод расчета констант диссоциации кислотно-основных центров на поверхности оксидов, основанный на установленной зависимости гиббсовской адсорбции протонов от рН, позволяет проводить изучение кислотно-основных свойств не только дисперсий оксидов и водорастворимых органических слабых электролитов, но и нанокристаллов полисахаридов, а также гибридных систем на их основе, что расширяет спектр объектов исследования.

Установленные корреляционные зависимости между зарядом частицы наноструктурированного материала и кислотно-основными свойствами ее поверхности, могут способствовать развитию новых направлений связанных с бионеорганической химией: разработкой новых препаратов для повышения устойчивости полезных микроорганизмов к воздействиям окружающей среды, путем создания защитного субстрата из наночастиц; разработкой новых форм доставки жирорастворимых лекарственных препаратов на основе эмульсий Пикеринга; разработкой биосовместимых полисахаридных гидрогелей из наноразмерных элементов и новых материалов для управления функционированием «живых систем». Полученные данные об устойчивости наноструктурированных частиц в биологических средах, помогут разработать эффективные методики решения фундаментальных и прикладных задач в передовых областях биоинженерии и биотехнологии, а также развивающихся приложениях регенеративной медицины – биопринтинге и клеточной терапии.

На основе выявленных закономерностей формирования надмолекулярных структур при введении наноксидов в эпоксиполимерную матрицу, в рамках программы СТАРТ Фонда содействия инновациям (Договор №604ГС1/15718 от 04.08.2015 г) предложены модифицированные оксидом алюминия эпоксиполимерные матрицы и на их основе получена стеклопластиковая арматура с повышенной щелочестойкостью, износостойкостью, прочностными характеристикам.

#### **Основные положения, выносимые на защиту.**

- Экспериментальное обоснование метода расчета констант диссоциации кислотно-основных равновесий поверхности оксидов, основанного на зависимости адсорбции Гиббса протонов от рН, для определения констант ионизации слабых кислот и оснований, анализа процессов формирования двойного электрического на поверхности полисахаридов, гибридных частицах на основе оксидов и нанокристаллических полисахаридов.

- Комплекс кислотно-основных свойств поверхности наноксидов (значения точки нулевого заряда, констант поверхностного комплексообразования и

количество соответствующих кислотно-основных центров), в зависимости от способа и методологии получения частиц, дисперсности, фонового электролита и пр.

- Физико-химические основы механизма формирования органико-неорганических частиц на основе наноксида алюминия, магнетита и карбоновых кислот.

- Влияние кислотно-основных (донорно-акцепторных по Льюису) поверхностных центров оксидов на реакционную способность с эпоксидной группой и эксплуатационные характеристики эпоксиполимерной матрицы.

- Кислотно-основные свойства поверхности нанокристаллического хитина и целлюлозы в водных золях в зависимости от морфологии, природы поверхности объекта, ионной силы, рН среды.

- Образование и стабильность эмульсий Пикеринга, стабилизированных нанокристаллическими производными биополимеров и гибридными системами на их основе в зависимости от кислотно-основных свойств их поверхности и величины поверхностного заряда.

**Степень достоверности результатов.** В диссертационной работе использован комплекс физических и физико-химических методов анализа, аттестованные методики определения концентрации компонентов, общепринятые и признанные в научном сообществе расчетные подходы. Результаты работы подтверждены корреляцией и сопоставлением с данными, полученными разными методами и описанными в литературе.

**Апробация работы.** Материалы работы были представлены и обсуждены на научных конференциях всероссийского и международного уровня, в том числе в качестве пленарного доклада на: VIII, IX и X Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, 2013, 2016, 2021); V Международной и VI, VII, VIII Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2016, 2019, 2022, 2024); тринадцатой Международной конференции «МОЛОДЕЖЬ В НАУКЕ – 2016» (Минск, Беларусь, 2016); устных докладов на Ежегодных Всероссийских молодежных конференциях «Химия и технология новых веществ и материалов» (Сыктывкар, с 2010 по 2016 гг); IV Всероссийской конференции по химической технологии с международным участием (Москва, 2012); IV междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии": (Москва, 2018); XVII Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (Санкт-Петербург, 2018); VI International conference "Chemistry, structure and functions of biomolecules (Минск, Беларусь, 2018); 20th

International Sol-Gel Conference, (Санкт-Петербург, 2019); XI, XII и XIII Всероссийские научные конференции с международным участием «Химия и технология растительных веществ» (Сыктывкар, 2019, 2024, Киров, 2022); XVII Молодежной научной конференции, школы молодых ученых (Санкт-Петербург, 2019); VIII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи (Москва, 2020); XIX Всероссийской молодежной научной конференции (Санкт-Петербург, 2020); VII Всероссийская конференция по наноматериалам (Москва, 2020); VIII Всероссийской Каргинской конференции (Москва, 2020); Международной молодежной научной конференции «Современные тенденции развития функциональных материалов» (Сочи, 2021, 2022); XXIII Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2022); Materials science of the future: research, development, scientific training (MSF'2022) (Нижний Новгород, 2022); The 8th Asian Symposium on Advanced Materials (Новосибирск, 2023).

Диссертационная работа выполнена в рамках программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук в рамках планов научных исследований Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, номера госрегистрации № 01201052580, № 01201353830, 1021051101544-1-1.4.3, грантов Российского научного фонда (№ 22-23-00271, 19-73-10091), Программ фундаментальных исследований Уральского отделения РАН (№ 15-15-3-71, 12-03-31272), государственного контракта с Федеральным агентством по науке и инновациям № 02.513.11.3105.

**Публикации.** По результатам представленной работы было опубликовано 81 публикация, включая 36 статей в рецензируемых российских и международных научных журналах, рекомендованных перечнем ВАК, 9 статей в сборниках и научных ежегодниках организаций, 1 препринт, 1 глава в коллективной монографии, 27 тезиса докладов конференций и 7 патентов РФ.

**Личный вклад автора.** В диссертационной работе представлены данные научных исследований, осуществленных лично автором и под его руководством в Институте химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Личный вклад автора в диссертацию заключается в выборе направления, постановке целей и задач, разработке и осуществлении экспериментальных подходов, непосредственном проведении экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов. Ряд работ выполнен совместно с сотрудниками Института катализа СО РАН, Института органического синтеза УрО РАН, университета ИТМО.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 345 страницах машинописного текста, состоит из введения, литературного обзора, методологии

исследования, четырех основных глав, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 404 ссылки, в работе представлено 198 рисунков и 43 таблицы.

**Благодарности.** Автор выражает благодарность своим Учителям на разных этапах моего совершенствования, как химика: Боринцеву Л.Е., д.х.н. Брачу Б.Я., д.х.н. Чежиной Н.В., д.х.н. Рябкову Ю.И., д.х.н. Рязанову М.А., д.х.н., академику А.В. Кучину; д.х.н. Рубцовой С.А. за мотивацию и всестороннюю поддержку; д.х.н. И.В. Пийр за ценные замечания и советы при обсуждении работы; к.х.н. Торлопову М.А. – единомышленнику в науке и жизни, за предоставление образцов наноструктурированных полисахаридов, обсуждение результатов; к.х.н. Мартакову И.С. и к.х.н. Михайлову В.И., за обсуждение результатов и предоставление образцов для исследования. Большую признательность за совместные исследования: к.т.н. Белых А.Г., Васенева И.Н., д.х.н. Ведягину А.А., к.х.н. Демину А.М., Легкому Ф.В., к.х.н. Бугаевой А.Ю., к.х.н. Лоухиной И.В, к.х.н. Удоратиной Е.В., д.х.н. Чукичевой И.Ю. Искренняя благодарность родителям и своей супруге, Сениуковой М.Н., за возможность заниматься любимым делом без оглядки на быт; моральным мотиваторам настоящей работы и друзьям – д.х.н. Кривошапкину П.В., д.х.н. Кривошапкиной Е.Ф., Литвину А.И., Филипчуку В.В., Фуражкину В.В.

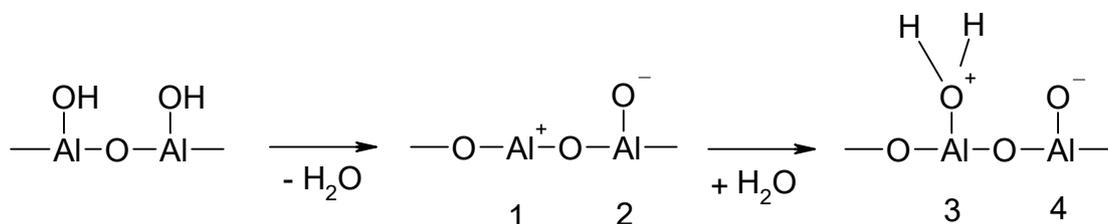
# 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1 Кислотно-основные свойства поверхности оксидов

Граница раздела между частицами оксидов и водными растворами является одной из наиболее важных как в природе, так и при создании новых материалов: от физиологических и геохимических процессов до фотокаталитического расщепления воды [1-4]. Важные химические процессы, такие как адсорбция, перенос электронов, растворение, зависят главным образом от химической структуры поверхности соединения и границы раздела фаз. Например, растворение и адсорбция растворенного вещества регулируются межфазной структурой воды [5], а химия кислотно-основных центров зависит от природы, типа и расположения поверхностных атомов, координирующих формирующиеся аквагидрокомплексы [6-7].

### 1.1.1 Виды кислотно-основных центров на поверхности оксидов

Необходимо отметить, что в отличие от того, что происходит в объеме твердой фазы, поверхность частицы неоднородна из-за образования нескоординированных связей и локальных атомных перестроек. Она представляет собой набор различных Льюисовских (апротонных) и Бренstedовских (протонных) кислотно-основных центров [8]:



Здесь 1 – Льюисовский кислотный центр, 2,4 – основные центры, 3 – Бренstedовский центр.

Было выдвинуто несколько гипотез об их природе. Согласно предложенным теориям, акцепторные центры электронов могут быть: кислотными центрами Льюиса, действующими в этом случае, как акцепторы одного электрона, а не электронной пары [9], кислотными центрами Бренстеда [10], O- радикалами, образовавшимися во время термической обработки оксида [11-12], молекулами синглетного кислорода [13].

Для исследования кислотно-основных взаимодействий при формировании органо-неорганических гибридных структур необходимо знать, сколько активных центров доступны на единицу поверхности частицы оксида ( $N_s$ , шт/нм<sup>2</sup>). При этом

очевидно, что они будут зависеть от типа реагента (протонирование/депротонирование, органические кислоты и основания, полиэлектролитные молекулы, соединения способные к донорно-акцепторным взаимодействиям), параметров окружающей среды, метода исследования.

Попытки теоретически оценить количество адсорбционных центров, на основе данных о кристаллической структуре, столкнулись с затруднениями, связанными с отсутствием комплексных данных (кристалличность, размер зерна, морфология и пр.) для образцов, используемых в большинстве адсорбционных исследований [14-16]. Понимая всю сложность проблемы в оценке количества адсорбционных центров ряд авторов [17-18] предположили ввести фиксированное значение  $N_s$ , особенно для моделирования систем, содержащих природные минералы, равным 2.31 групп/нм<sup>2</sup> (для железосодержащих соединений) и 10 групп/нм<sup>2</sup> (для всех остальных минералов). Для наночастиц оксида кремния количество доступных силанольных групп оценено порядка 4-5 [19], а для оксида церия размером от 1 до 100 нм концентрация активных гидроксильных групп составляет 15-16 групп/нм<sup>2</sup> [20]

К экспериментальным методам определения количества адсорбционных центров можно отнести: химические реакции с различными адсорбатами (например, изотермы адсорбции фторидов), кислотно-основное титрование, гравиметрический анализ, ИК-спектроскопия адсорбции/десорбции воды, изотопный (третий или дейтерий) обмен [21-22]. Однако, проведенные оценки различными методами, зачастую приводят к довольно разным значениям для одного и того же оксида, отличающимся иногда на порядок и более. Например, Бем используя метод химических реакций [23] для гематита получил значение 4.5 шт/нм<sup>2</sup>, тогда как Ятс [24] методом изотопного обмена получил 22.4 шт/нм<sup>2</sup>.

При этом необходимо понимать, что общее количество активных поверхностных центров может быть значительно меньше общего числа реакционных групп. Расчет, в рамках теории DFT, показал, что для оксида алюминия количество активных центров, участвующих в водно-солевом равновесии, составляет 0.54 шт/нм<sup>2</sup> [25], для оксида кремния количество подобных центров колеблется в интервале от 2.4 до 4.6 центров/нм<sup>2</sup> [26].

Таким образом, реакционная способность поверхности оксидов контролируется количеством и типом активных центров, которые, в свою очередь, зависят от кристаллографической плоскости поверхности и наличия кристаллических дефектов [27]. В частности, одним из факторов, который отличает различные возможные гидроксильные группы на поверхности оксида алюминия,

является число катионов алюминия, с которыми координирован  $\text{OH}^-$ , а именно: одиночные ( $\text{Al-OH}$ ), двойные ( $\text{Al}_2\text{-OH}$ ) или тройные ( $\text{Al}_3\text{-OH}$ ) (рис.1) [28-29].

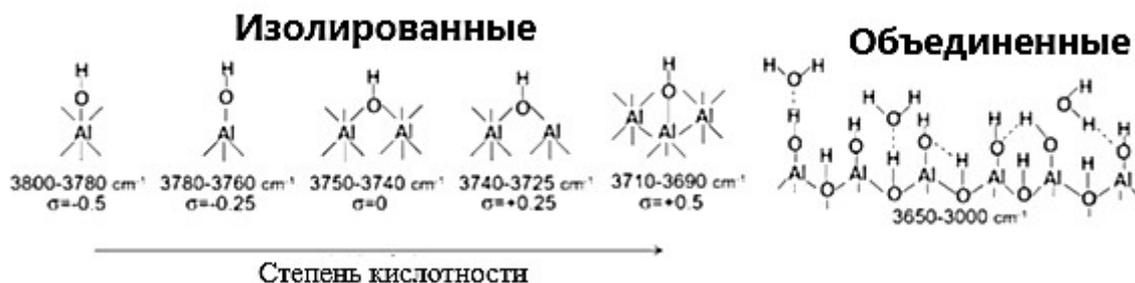


Рисунок 1. Схематическое изображение типов гидроксильных групп на поверхности оксида алюминия. Адаптировано из [29].

Концентрация кислотно-основных (донорно-акцепторных) центров на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , по данным метода спиновых зондов, составляет около  $3 \times 10^{19} \text{ г}^{-1}$  или  $1.5 \times 10^{17} \text{ центров/м}^2$  ( $0.15 \text{ центров/нм}^2$ ), что составляет менее 1% от общей концентрации поверхностных кислотных центров Льюиса [30]. Однако точная структура этих центров не установлена.

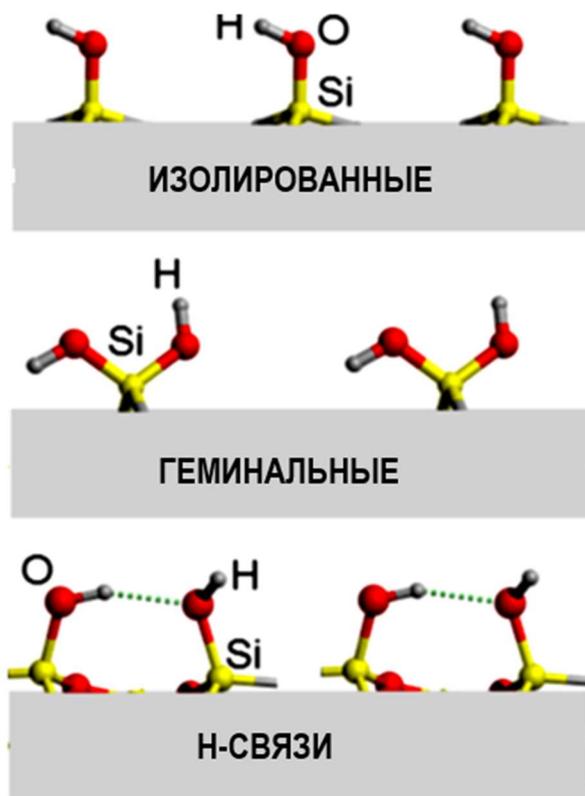


Рисунок 2. Модель поверхности оксида кремния: присутствуют изолированные, геминальные (ОН-группы у одного атома кремния), а также связанные друг с другом водородными связями силанольные группы. Адаптировано из [31].

В случае оксида кремния, широко применяемого в качестве сорбентов, носителей лекарств, наполнителей полимеров и пр., на его поверхности выделяют различные силанольные (рис. 2) и силоксановые группы [31-32].

Силанольные группы ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ) являются главными центрами сорбции гидрофильных соединений. По расчетным данным [33-34], плотность распределения этих групп на полностью гидроксированной поверхности составляет в среднем 4.6-4.9 групп/ $\text{nm}^2$ . Согласно DFT-расчетам, эта величина составляет 19% от общего числа OH-групп на поверхности аморфного оксида кремния [35].

Степень гидроксирования является основным параметром для контроля за реакционной способностью кремнезема, особенно в водно-солевых системах [36]. Важным аспектом поверхности кремнезема при контакте с водными растворами с различной ионной силой и рН, является депротонирование силанольных групп, при котором формируются отрицательно заряженные поверхностные группы ( $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ ), придающие отрицательный заряд поверхности частиц в водной дисперсии и влияющие на особенности адсорбции ионов и полярных молекул из раствора [37].

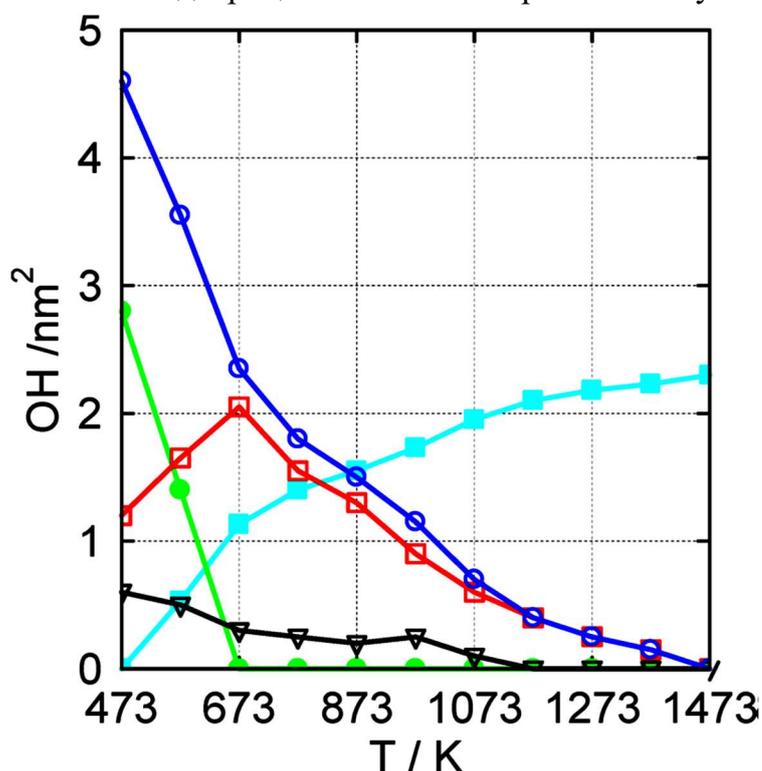


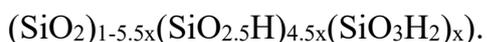
Рисунок 3. Изменение плотности распределения силанольных групп на поверхности аморфного кремнезема: (синяя линия) общее число, (красная линия) изолированные, (черная линия) геминальные, (зеленая линия) H-связанные OH-группы, (голубая линия) силоксановые группы [26].

Силоксановые группы ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ) являются основными центрами сорбции гидрофобных молекул, на которых протекает адсорбция неполярных молекул,

например гексана [38]. Также на силоксановых мостиках могут протекать электростатические (дисперсионные) взаимодействия с полярными соединениями [39].

В работе [26] показано (рис. 3), что для общей плотности 4.6 ОН-групп/нм<sup>2</sup> на поверхности полностью гидроксिलированного кремнезема, при 500 К, примерно 0.6, 1.2 и 2.8 ОН-групп/нм<sup>2</sup> обусловлены геминальными, изолированными и Н-связанными соответственно. Уже при 700 К все Н-связанные силанольные группы исчезли, а изолированные достигли максимальной плотности 2 ОН-группы/нм<sup>2</sup>. При температуре около 1000 К остаются только изолированные, с небольшой долей геминальных силанольные группы, а при температуре около 1500 К образец подвергается спеканию с устранением всех функциональных свойств поверхности.

Для тонкопористых кремнезёмов характерно наличие силандиольных групп [19]. Согласно данным, приведенным в работе [40], соотношение между силоксановыми, силанольными, силандиольными группами составляет:

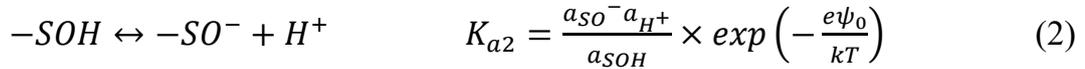
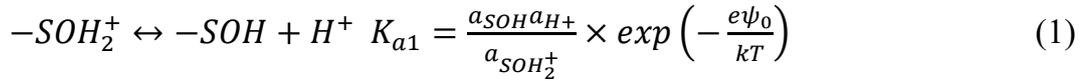


### **1.1.2 Кислотно-основные равновесия на поверхности оксидов в водно-солевых системах**

В большинстве случаев практического применения наночастиц предполагается наличие водно-солевых поверхностных равновесий, которые оказывают существенное влияние на кислотно-основные свойства оксидов. Это происходит вследствие того, что при контакте жидкости с твердым телом, свойства поверхностного слоя каждой фазы под взаимным влиянием изменяются. Совокупность поверхностных слоев называют межфазным слоем. Толщина поверхностного слоя обычно составляет от долей до единиц нанометра. Межмолекулярные силы, действующие на границе раздела двух фаз, отличаются от сил, действующих внутри каждой фазы. В результате, на границе раздела двух фаз, из-за неравномерного распределения заряженных частиц в них, могут образовываться двойные слои электрических зарядов противоположного знака (подобно конденсатору), так называемый, двойной электрический слой (ДЭС) [41].

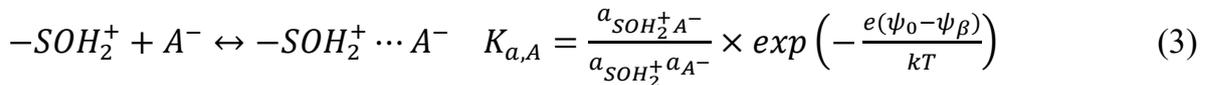
Основной вклад в развитие теории ДЭС для водных систем внесли работы Гельмгольца (1879), Гуи (1910), Чапмена (1913), Штерна (1924). На основании разработанной теории, был предложен ряд подходов для расчета адсорбции ионов на поверхности раздела оксид/водный раствор электролита [42-43]. Наиболее широкое применение находит 2pK-модель.

В 2pK-модели предполагается, что вся поверхность энергетически эквивалентна и заряд поверхности возникает только в результате химических реакций, которые можно записать в виде:

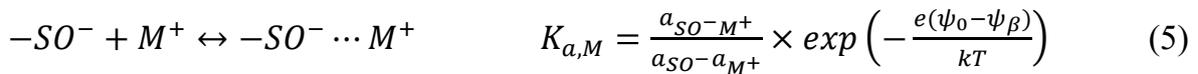
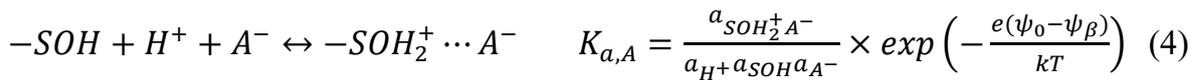


где  $-S$  – обозначает поверхность твердого тела, а – активность группы, определяемая, например, для SOH-группы из уравнения:  $a_{SOH} = [SOH] \cdot \gamma_{SOH}$ .

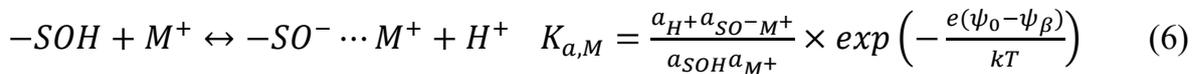
Адсорбция ионов электролита ( $M^+A^-$ ), где  $M^+$  и  $A^-$  соответственно одновалентные катион и анион, в  $\beta$ -слое (слой Штерна) обычно описывается реакциями:



или с учетом уравнения (1)



или с учетом уравнения (2)



Согласно модели поверхностного комплексообразования предполагается, что адсорбция (хемосорбция) ионов происходит не на всей поверхности адсорбента, а локализовано - на активных центрах. В рамках 2-pK-модели считается, что все они энергетически эквивалентны. При этом, потенциометрическое кислотно-основное титрование является наиболее простым методом, характеризующим кислотно-основные свойства поверхности оксидов в водной среде [44].

Широкое распространение получила методика расчета кислотно-основных свойств поверхности, для водных дисперсий оксидов с добавлением различных концентраций фонового электролита, на основании данных их потенциометрического титрования в рамках концепции Дэвиса - Джеймса – Лекки [45-46]. Она основана на двойной экстраполяции концентрационных зависимостей в точке нулевого заряда ( $pH_{pzc}$ ) на нулевую концентрацию фонового электролита.

Согласно предложенной модели расчета предполагается, в соответствии с уравнениями (1), (2), (4), (6), при постоянной концентрации фонового электролита, что:

$$K'_{a1} = \frac{[H^+][-SOH]}{[-SOH_2^+]} \quad (7)$$

$$K'_{a2} = \frac{[H^+][-SO^-]}{[-SOH]} \quad (8)$$

$$K'_{aA} = \frac{[-SOH][H^+][A^-]}{[-SOH_2^+A^-]} \quad (9)$$

$$K'_{aM} = \frac{[-SO^-M^+][H^+]}{[-SOH][M^+]} \quad (10)$$

Или в логарифмической форме:

$$pK'_{a1} = pH + \lg[-SOH_2^+] - \lg[-SOH] \quad (11)$$

$$pK'_{a2} = pH + \lg[-SOH] - \lg[-SO^-] \quad (12)$$

На основании предложенной концепции разработан ряд математических подходов для расчета параметров двойного электрического слоя [47-48], в частности «рК-спектроскопия» [49-50]. Расчет констант кислотно-основных равновесий в этой методике строится на основе экспериментальной зависимости гиббсовской адсорбции протонов от рН. Преимуществом подхода является то, что он позволяет не только рассчитать константы поверхностного комплексообразования (рК<sub>i</sub>), но и определить количество центров с данным рК<sub>i</sub>.

В водно/солевых системах, частицы характеризуется поверхностным зарядом. Он возникает в процессе протонирования/депротонирования поверхностных гидроксильных групп (-S-OH) и характеризуется определенным значением рН, при котором заряд поверхности равен нулю (точка нулевого заряда - рН<sub>PZC</sub> или рН<sub>ТНЗ</sub>). Для наносистем, в связи с увеличением отношения площади поверхности к массе, удельное количество поверхностного заряда (по отношению к единице массы твердого тела) постепенно возрастает с уменьшением размера частиц. В работах [51-52] проведены расчеты по изменению распределения зарядов на поверхностных атомах оксида кремния и алюминия в зависимости от протонирования и депротонирования поверхности (рисунок 4).

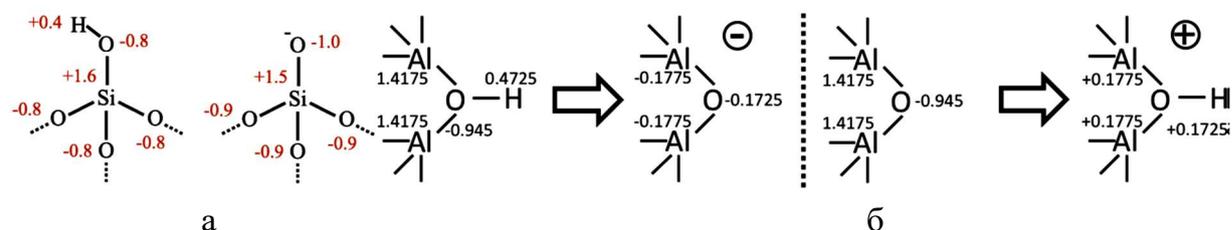


Рисунок 4. Распределение точечных зарядов атомов образующих поверхность оксидов кремния [51] (а) и алюминия [52] (б) в зависимости от протонированной и депротонированной формы.

Для изучения кислотно-основных равновесий на поверхности оксидов в водно-солевых системах широко применяется потенциометрическое кислотно-основное титрование. Представлять результаты титрования удобнее в пересчете на единицу массы, т.е. гиббсовской адсорбцией, поскольку для наночастиц, в следствии их возможной агломерации или деагломерации, с изменением рН, определить реальную площадь поверхности проблематично. Эксперимент и последующая математическая обработка данных титрования включают измерение рН при кислотно-основном титровании, расчет концентрации протонов в водной фазе оксидных дисперсий, сорбции протонов (адсорбция Гиббса), констант поверхностного комплексообразования ( $pK_i$ ), количества кислотно-основных центров с данным  $pK_i$ .

Все эти подходы, в принципе, хорошо описаны, но опубликованные значения  $pH_{PZC}$  химически идентичных оксидов металлов значительно различаются. Большое количество значений точек нулевого заряда для различных оксидов, полученных различными методами, производителями и пр., представлены в обзорах Космульски [53]. Значения точек нулевого заряда связаны с константами равновесия процессов протонирования/депротонирования ( $pK_i$ ), происходящих в группах  $-S-OH$  на оксидных поверхностях в кислых и основных средах, и являются уникальными для химических соединений. Возможные небольшие отклонения из-за особенностей кристаллической структуры, поверхностных свойств являются приемлемыми, но значительные отклонения в несколько единиц рН для опубликованных  $pH_{PZC}$  (например, от 3.5 до 10.5 для  $Al_2O_3$  или от 2 до 9 для  $TiO_2$ ) не является химически оправданным.

Следует отметить, что значения, указанные в литературе для точек нулевого заряда, как правило, являются общей точкой пересечения кривых титрования при различных концентрациях фонового электролита. Как отмечено в работе [54], использование общей точки пересечения в качестве значения для  $pH_{PZC}$  не согласуется с определением  $pH_{PZC}$  как половина суммы констант протонирования и депротонирования:

$$pH_{PZC} = 1/2 (lgK_{a2} + lgK_{a1}) \quad (13)$$

Однако, на практике, особенно для наночастиц, мы ограничены возможностью экспериментального измерения «истинной» точки нулевого заряда, которой была бы точка нулевого заряда, если ионы электролита не обладали специфической адсорбцией на поверхности твердого тела.

В последнее время, оксиды (например,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_3O_4$ , и  $SiO_2$ ) часто используют в форме наночастиц, так как их свойства являются предпочтительными

по сравнению с макроскопической фазой. При этом, характеристика поверхностных свойств наночастиц оксида имеет первостепенное значение, т.к. она необходима для проектирования нанокompозитов, гибридных систем и пр. Наносистемы более чувствительны к условиям эксперимента, например, рН среды, количества адсорбируемых ионов, протекающим поверхностным процессам комплексообразования, приводящим к закреплению частиц или макромолекул на поверхности, чем макросистемы. Это свидетельствует о том, что каждый отдельный этап в эксперименте и оценке данных может дать меньшее или большее отклонение в характеристике кислотно-основных свойств поверхности. Поэтому, контроль за свойствами поверхности – один из важнейших инструментов в получении материалов с воспроизводимыми параметрами.

## 1.2 Органо-неорганические гибриды на основе оксидов: актуальность, области применения, задачи

В настоящее время, благодаря своим новым свойствам и функциональным возможностям, наночастицы оксидов используются для получения разнообразных конструкционных и функциональных материалов: полимерные композиты и покрытия, биокатализаторы, антиоксиданты, доставщики лекарств, материалы для фотоники и т. д. Например, большинство людей ежедневно подвергается воздействию наночастиц оксида металла, особенно наночастиц диоксида титана (наночастицы  $\text{TiO}_2$ ), благодаря их использованию в качестве пигментов в красках, продуктах питания и косметике (рис. 5).

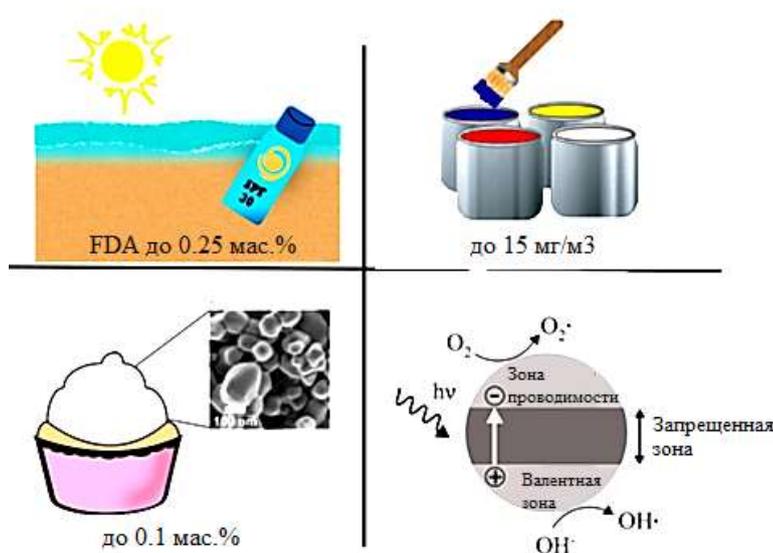


Рисунок 5. Использование наночастиц  $\text{TiO}_2$  в различных видах деятельности человека. Адаптировано из [55].

Использование наночастиц открывает широкие возможности для миниатюризации и повышения эксплуатационной надежности технических разработок [56]. Однако для их широкого применения необходимо решить вопросы, связанные с разработкой методологических подходов синтеза частиц с воспроизводимым размером и стабильными физико-химическими свойствами поверхности [57]. В связи с этим, стратегии синтеза наночастиц можно в значительной степени классифицировать на два подхода: сверху-вниз и снизу-вверх [58].

Золь-гель способ, основанный на фундаментальных закономерностях формирования коллоидных систем (подход снизу-вверх), является одним из способов получения наноразмерных частиц, как структурных элементов наноматериалов [59]. Данный подход позволяет не только получать частицы в пределах от единиц до десятков нанометров, но и регулировать их размеры. Главным достоинством данного способа являются моноразмерность частиц дисперсной фазы, которые можно получать в макроколичествах. Основными затруднениями при работе с такими системами являются, во-первых, сохранение размера частиц при выделении их из раствора и, во-вторых, в разработке методик помещения этих частиц в подходящее химическое и структурное окружение, чтобы эффективно использовать их свойства.

Сохранение свойств синтезированных исходных наночастиц и направленное формирование на их основе наноструктур или композитов с воспроизводимыми свойствами, всегда вызывают трудности вследствие высокой поверхностной энергии наночастиц, приводящей к их повышенной реакционной способности и ярко выраженной тенденции к агрегации. Одним из способов решения данной проблемы является помещение частиц в подходящую матрицу, способную с одной стороны, стабилизировать индивидуальную частицу в исходном состоянии, а с другой – придать матрице, за счет высокой поверхностной энергии наночастиц, новые свойства [60]. Данная задача, особенно актуальна в новом направлении интенсивно развивающимся в последние 10 лет – бионеорганической химии. В частности, на примере ряда наночастиц было показано, что они могут быть использованы для профилактики и лечения заболеваний в области окислительного стресса, тераностики онкологических заболеваний, адресной доставки лекарств [61], контрастных агентов для диагностики [62] и пр. Однако использование наночастиц в чистом виде ограничено, ввиду их значительной сорбционной способности по отношению к полярным молекулам с формированием «короны» из

низкомолекулярных соединений, белков, аминокислот, пептидов и др. (рис. 6) [63-64].

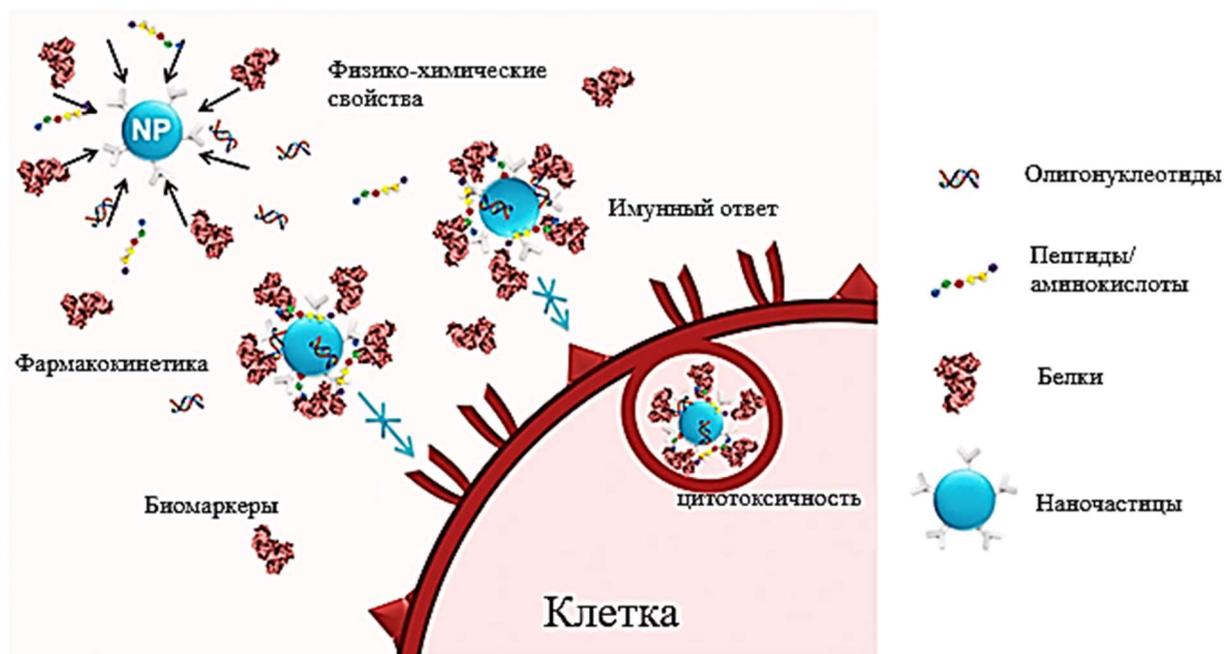


Рисунок 6. Схема неспецифических взаимодействий наночастиц с олигонуклеотидами, аминокислотами или пептидам, белками, которые могут изменять физико-химические свойства, фармакокинетику, цитотоксичность, иммунный ответ и нацеливание биомаркеров. Адаптировано из [65].

Сила взаимодействия между оксидными наночастицами и органической составляющей (индивидуальными веществами, клеточными органеллами) зависит от химии поверхности, наличия адсорбционных слоев и условий окружающей среды [66]. Как крайний случай, сильный поверхностный заряд частицы оксида может привести к гибели клетки [67-68]. Поэтому, существует необходимость, как снижения потенциальной токсичности, так и повышения биосовместимости наночастиц.

В литературе описаны различные методологические подходы для уменьшения поверхностной активности наночастиц с использованием: полиэтиленгликоля [69-70], поливинилпирролидона [71], гиалуроновой кислоты [72], декстрана [73]. На примере аминокислот было показано, что аминогруппа может быть использована для нейтрализации отрицательного заряда поверхности [74], а сульфатные [75], фосфатные [76], карбоксильные группы [77] для нейтрализации положительного заряда (рис. 7).

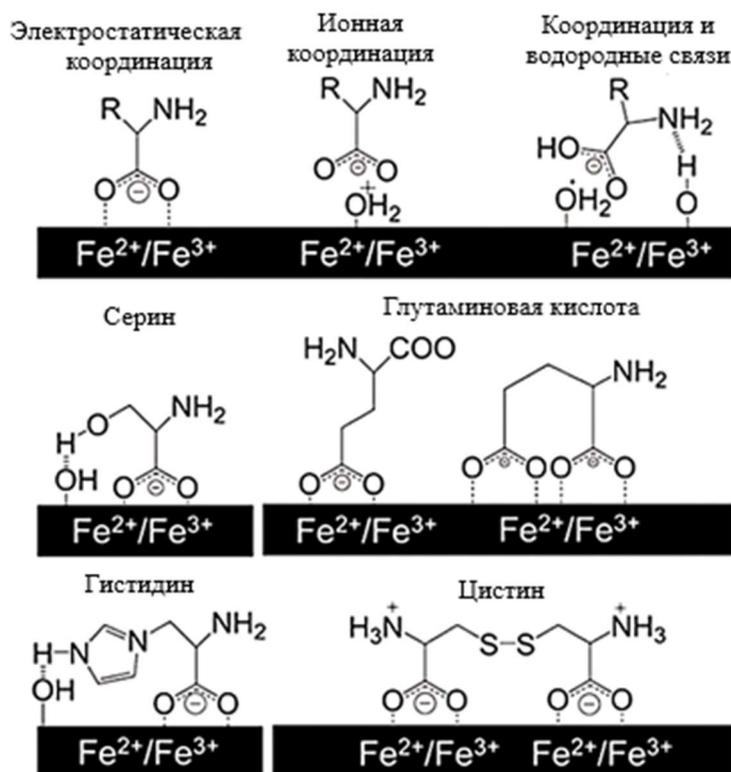


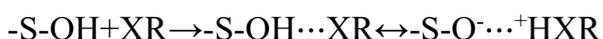
Рисунок 7. Варианты взаимодействия различных аминокислот с поверхностью наночастиц магнетита. Адаптировано из [78].

При этом, в случае кислотно-основного взаимодействия, между поверхностью оксида и полярными группами органического соединения можно представить двумя основными схемами [79]:

Взаимодействие с органическими кислотами



Взаимодействие с органическими основаниями



где S – поверхность оксида.

Поэтому, установление влияния поверхностных кислотно-основных (донорно-акцепторных) центров наноксидов на их реакционную способность с органическими молекулами и частицами позволит проводить направленную модификацию поверхности частиц с целью, придания им новых свойств, улучшения их биодоступности и безопасности.

В этой связи, в последнее десятилетие, наблюдается значительный рост интереса к «зеленым» наноструктурированным материалам, получаемым из возобновляемых ресурсов, в различных областях науки и техники. Крайне перспективными являются анизотропные полисахаридные наночастицы, получаемые методами контролируемой деструкции соответствующих

биополимеров, прежде всего – целлюлозы и хитина. Нанокристаллы биополимеров обладают комплексом уникальных свойств: безопасность для окружающей среды, высокоупорядоченной структурой и высокой площадью поверхности, малой плотностью, повышенной химстойкостью и сравнительно широкими возможностями химической модификации поверхности в сочетании с великолепными механическими свойствами. Поверхность целлюлозы обладает кислотными [80], а хитина – основными [81] свойствами.

Высокая биосовместимость выгодно отличает «зеленые» материалы от синтетических, обладающих огромной токсичностью по отношению к организмам и различным компонентам экосистем.

Основной принцип модификации поверхности нанокристаллов связан с экранированием сульфатных, гидроксильных и прочих ионогенных групп для управления зарядом поверхности [82]. Кроме этого, введением на их поверхность функциональных компонентов (материалов или химических групп) можно добиться синергетического эффекта, который может придать электропроводные, магнитные, каталитические, флуоресцентные и оптические свойства. Таким образом, их функциональные возможности будут модифицированы, и потенциальные приложения в определенных областях применения могут быть расширены. В этой связи, оксидные наночастицы являются перспективными компонентами для придания наночастицам полисахаридов новых функциональных возможностей, благодаря своим магнитным, каталитическим и оптическим свойствам.

Отдельно стоит выделить модификацию полимерных матриц имеющих электронакцепторные и электрондонорные центры в молекуле олигомера наночастицами оксидов. Например, эпоксидных. В которых, как отмечается в многочисленных исследованиях, кислотно-основные взаимодействия оказывают существенное влияние, как на процессы полимеризации, так и эксплуатационные свойства материала. Эпоксидные композиционные материалы являются наиболее надежными техническими материалами по сравнению с другими полимерными композитами благодаря развитой технологической базе и длительному опыту эксплуатации. Их применяют в строительстве, угольной промышленности, автомобиле- и судостроении, приборостроении, авиационной технике и др. отраслях промышленности. При этом, проблема усиления прочностных и адгезионных свойств полимерных композиционных материалов различного назначения решается в настоящее время главным образом путем оптимизации рецептурно-технологических факторов.

Свойства эпоксидных полимеров можно изменять, например, путем модификации их молекулярной архитектуры, т.е. путем изменения плотности

химических связей повышать эксплуатационные характеристики. Высоко сшитые эпоксидные матрицы, однако, часто являются более хрупкими из-за уменьшения пластической деформации. Кроме того, локальные концентрации напряжений могут вызывать самопроизвольное образование трещин. Поэтому, одной из основных целей многих исследователей, является обеспечение эпоксидным полимерам повышенной вязкости разрушения, но без значительного ущерба для других важных характеристик, таких как прочностные и термомеханические. В настоящее время описано большое количество способов по модификации эпоксидных полимеров, в частности, по решению проблемы их хрупкого разрушения: введение добавок пластификаторов, использование аппретов, волокнистых упрочняющих элементов. В рамках настоящей работы в центре внимания находятся оксиды, как одни из наиболее широко применяемых модификаторов. Кроме того, для них имеются теоретически обоснованные и экспериментально доказанные подходы к изучению свойств поверхности.

К сожалению, единого подхода, который позволял бы проводить оценку потенциально возможного взаимодействия на межфазной границе, прогнозировать и регулировать данное взаимодействие, до сих пор не существует. Для жидких полимеров, в основе методологии исследования кислотно-основных взаимодействий лежит молекулярная теория смачивания. В рамках адсорбционной теории адгезии, анализирующей межфазные взаимодействия на границе адгезив – субстрат, считается, что максимальная адгезия достигается, когда один из соединяемых материалов обладает кислотными (по Льюису) свойствами, а другой – основными [83]. В работе [84] показано, что за счет большого числа карбоксильных, эфирных групп, в структуре макромолекулы, эпоксиполимерные адгезивы имеют кислотную природу поверхности. В работе [85], показано, что адгезия полимера с преимущественно кислотной природой на субстрате, имеющем основную природу, заметно увеличивается и наоборот (рис. 8).

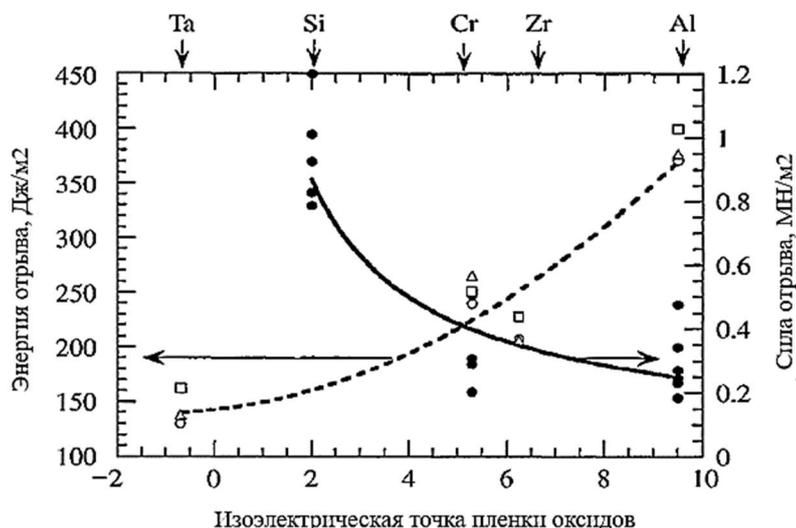


Рисунок 8. Изменение силы адгезионного соединения полиметилметакрилата (основной полимер) в зависимости от кислотно-основной природы оксидного субстрата. Адаптировано из [85].

В работах ван Осса, Кинлока, Фоукса [86-87] приводятся результаты оценки кислотно-основных свойств некоторых синтетических полимерных поверхностей на основании молекулярной теории смачивания, однако экспериментальный материал разрознен, а для композиционных материалов такие данные практически отсутствуют.

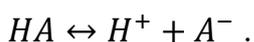
Таким образом, по объему публикуемых работ, связанному с их промышленным потенциалом, интенсивное развитие получили органо-неорганические гибридные материалы на основе оксидов: полимерные композиты, в частности на основе эпоксидных олигомеров; неорганические частицы, покрытые органическими молекулами (органическими кислотами) типа «ядро/оболочка»; темплатные системы на основе наноструктурированных биополимеров (прежде всего на основе целлюлозы и хитина).

В этой связи, актуальным является вопрос изучения кислотно-основных взаимодействий между наноразмерными частицами оксидов и полярными органическими молекулами различной природы, исследование стабильности гибридных (совместных) систем и влияние поверхностных свойств и размеров частиц на эксплуатационные характеристики материала. При этом особый интерес вызывают именно водно-солевые системы, как модельные для организма человека и большого числа технологических процессов.

### 1.3 Органические кислоты и основания, как модификаторы поверхности оксидов

Сила органических водорастворимых кислот и оснований количественно оценивается константой протолитических равновесий, которую определяют экспериментально. Протонирование/депротонирование является частным случаем процесса диссоциации, и относится к системам, содержащим протон или ион-гидроксила. Для слабо диссоциирующих соединений, это обратимый процесс, характеризуемый: константой ионизации ( $pK$ ) – являющейся фундаментальной характеристикой вещества, такой же как, например, теплофизические параметры [88].

Для слабых кислот ( $pK_a$ ) или оснований ( $pK_b$ ) константа ионизации определяет соотношение ионов, на которое диссоциирует вещество и его исходных молекул в зависимости от pH среды [89]. Например, диссоциацию кислоты в общем виде можно записать следующим равновесием:



Для сильно разбавленных растворов константа ионизации определяется по уравнению:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]},$$

или в логарифмической форме:

$$pK_a = pH + lg[HA] - lg[A^-] \quad (1)$$

Выражение (1) позволяет определить константу ионизации любой водорастворимой кислоты [90]. В случае водорастворимых соединений с установленной молекулярной массой определение констант ионизации обычно проводится с использованием кислотно-основного потенциометрического титрования. В настоящее время имеется большое количество методической литературы, позволяющей стандартизировать подобные исследования и выполнять их с достаточной точностью [91].

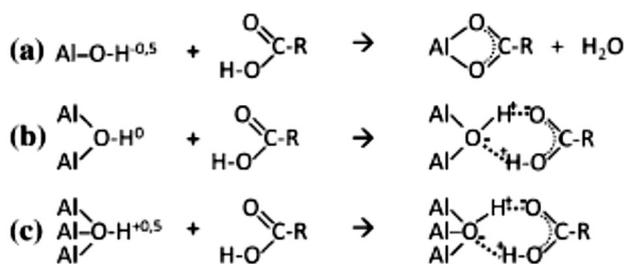
Как было показано в первом разделе литобзора, структура поверхностных кислотно-основных (электроноакцепторных и электрондонорных по Льюису) центров оксидов, способных ионизировать органические молекулы в соответствующие катион-радикалы, еще не известна, несмотря на несколько десятилетий исследований.

В зависимости от силы органической кислоты, основные центры поверхности оксидов могут взаимодействовать с низкомолекулярными карбоновыми кислотами двумя основными способами: с образованием ковалентных связей или за

счет электростатических взаимодействий [92-94]. В первом случае наблюдается непосредственная ковалентная связь между кислородом карбоксильной группы карбоновой кислоты и катионом поверхностного металла с реакцией обмена в плоскости для потенциалопределяющих ионов двойного электрического слоя оксида («внутрисферная адсорбция»). Гидроксильная группа на поверхности частиц удаляется и образуется молекула воды:



Во втором случае, адсорбция происходит путем сочетания водородных связей и электростатических взаимодействий, без реакции обмена («внешнесферная адсорбция»). При этом адсорбция молекул карбоновых кислот происходит в слой Штерна ДЭС оксида [95]. Например, для оксида алюминия, группы Al – OH<sup>2+</sup> (донор протонов) или Al – O<sup>-</sup> (акцептор протонов) могут образовывать водородные связи, а также электростатически взаимодействовать с адсорбированными веществами [96-97]. В работе [98] методом ИК-спектроскопии было изучено взаимодействие стеариновой кислоты с α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и предложены следующие схемы образования поверхностных комплексов в зависимости от заряда поверхности:



При этом, необходимо учитывать соотношение кислотно-основных свойств субстрата и органического соединения. Например, в работе [99], на основании данных УФ-, ИК- и Рамановской спектроскопии показано, что адсорбция кофейной кислоты на поверхность оксида титана протекает с участием катехольных групп, по схеме приведенной на рисунке 9. При этом, для полного покрытия 1 г оксида титана необходимо 195.4 мг кофейной кислоты.

Необходимо отметить, что спектроскопия, являясь хорошим качественным методом, не позволяет количественно оценить поверхностные взаимодействия. При этом необходимо учитывать, что реакции протекают, не на всей поверхности оксида, а на активных центрах, число которых, зависит от дисперсионной среды, размера частицы, прекурсоров, температурной предыстории получения наноксида и пр. [100]. Также необходимо учитывать, что сорбция молекулы на межфазной границе вода/оксид может протекать в различных слоях двойного электрического слоя.

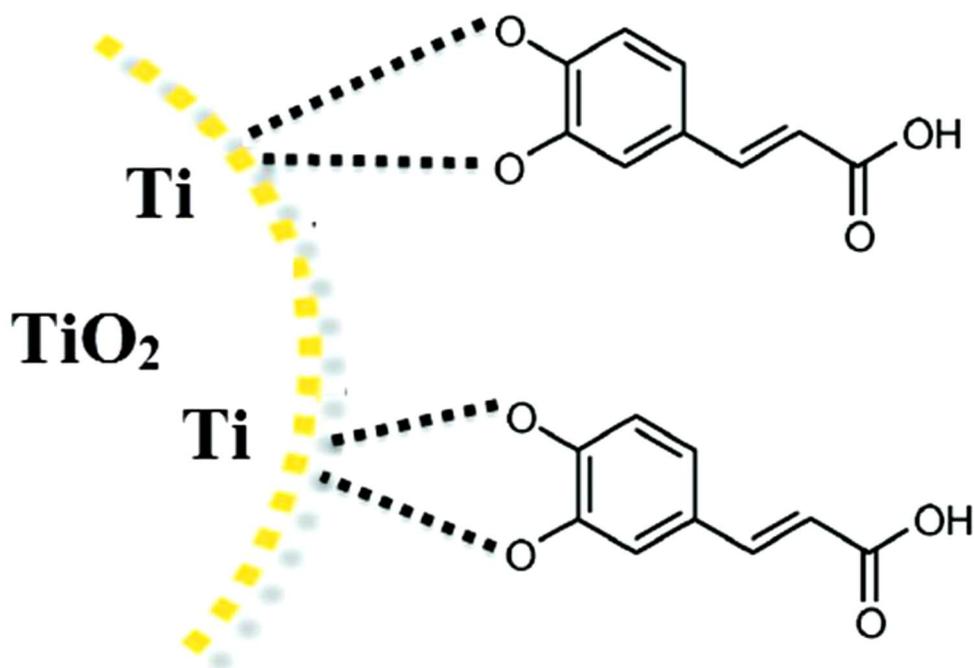


Рисунок 9. Схема взаимодействия кофейной кислоты с поверхностью оксида титана.

В случае анализа водных систем, для определения вклада полярной (кислотно-основной) составляющей, предложено использовать равновесный параметр –  $\Delta$ , который описывает характер межфазной связи для реакций с кислотами (А) и основаниями (В) [101]. Например, для реакции с органической кислотой:



Для реакции с органическим основанием:



Где  $pK_a$  и  $pK_b$  – константы ионизации кислоты и основания соответственно, а  $IEP$  – значение рН для водной дисперсии оксида в изоэлектрической точке.

Если  $\Delta_A$  или  $\Delta_B$  значительно больше нуля, то равновесие в приведенных реакциях смещается вправо. Ионные взаимодействия будут преобладать над более слабыми дипольными взаимодействиями. Большое  $\Delta$  может указывать на достаточно сильные взаимодействия, вплоть до химических. Отрицательные значения  $\Delta$  предполагают межфазное соединение посредством слабых дисперсионных сил.

К недостаткам данного равновесия можно отнести то, что в отличие от точки нулевого заряда ( $pH_{ТНЗ}$  или  $pH_{PZC}$ ), изоэлектрическая точка ( $pH_{IEP}$ ) не связана с кислотно-основными равновесиями (см. раздел 1.1.2) и в случае наносистем они могут сильно различаться, в следствии специфической сорбции ионов поверхностью.

В работах было показано [102-103], что при взаимодействии органических лигандов с поверхностью оксидов в воде возможно два типа адсорбционных механизмов: адсорбция на внешней границе двойного электрического слоя и адсорбция в плоскости для противоионов фонового электролита. Например, на основании изменения дзета-потенциала гибридных частиц на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в зависимости от концентрации органической кислоты и pH-среды, было установлено, что малат-ион преимущественно сорбируется во внешней плоскости ДЭС и очень слабо влияют на заряд поверхности оксида алюминия. В то же время, цитрат и оксалат анионы, сорбируясь во внутренней плоскости ДЭС приводят к существенному смещению изоэлектрической точки в кислую область за счет образования поверхностных комплексов между нескоординированным атомом Al и анионом кислоты [104] (рис. 10).

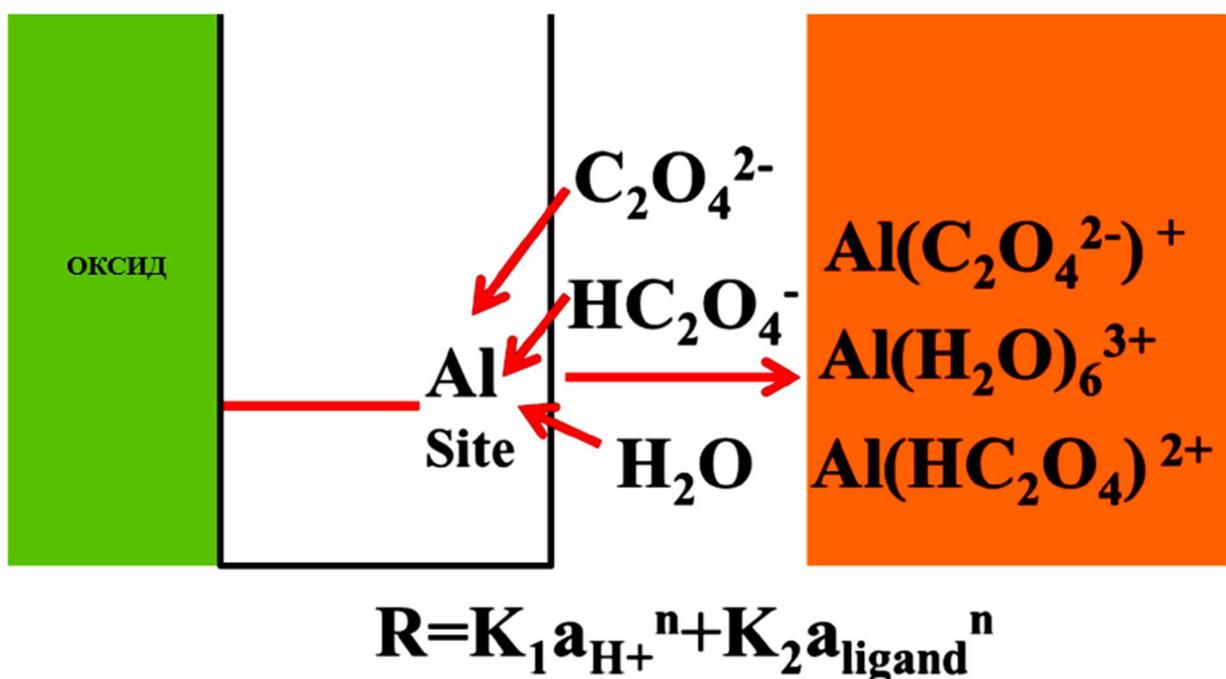


Рисунок 10. Механизм взаимодействия щавелевой кислоты с поверхностью оксида алюминия. Адаптировано из [104].

В ряде случаев, для исследования адсорбции органических кислот на поверхности неорганических соединений, также используют различные подходы с использованием атомно-силовой микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА).

Например, атомно-силовой микроскоп (АСМ) может обнаруживать органические кислоты на поверхности минералов [105]. Обычно поверхность минералов гладкая до адсорбции и шероховатая после взаимодействия с

органическим соединением. АСМ может определять толщину адсорбции и долю покрытия на поверхности минерала (рис. 11).

Электроны органических лигандов с отрицательными зарядами могут переходить к ионам металлов на поверхности неорганической фазы во время химической адсорбции в слой Штерна ДЭС, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) может использоваться для контроля за переносом электронов при формировании органо-неорганического гибрида [107].

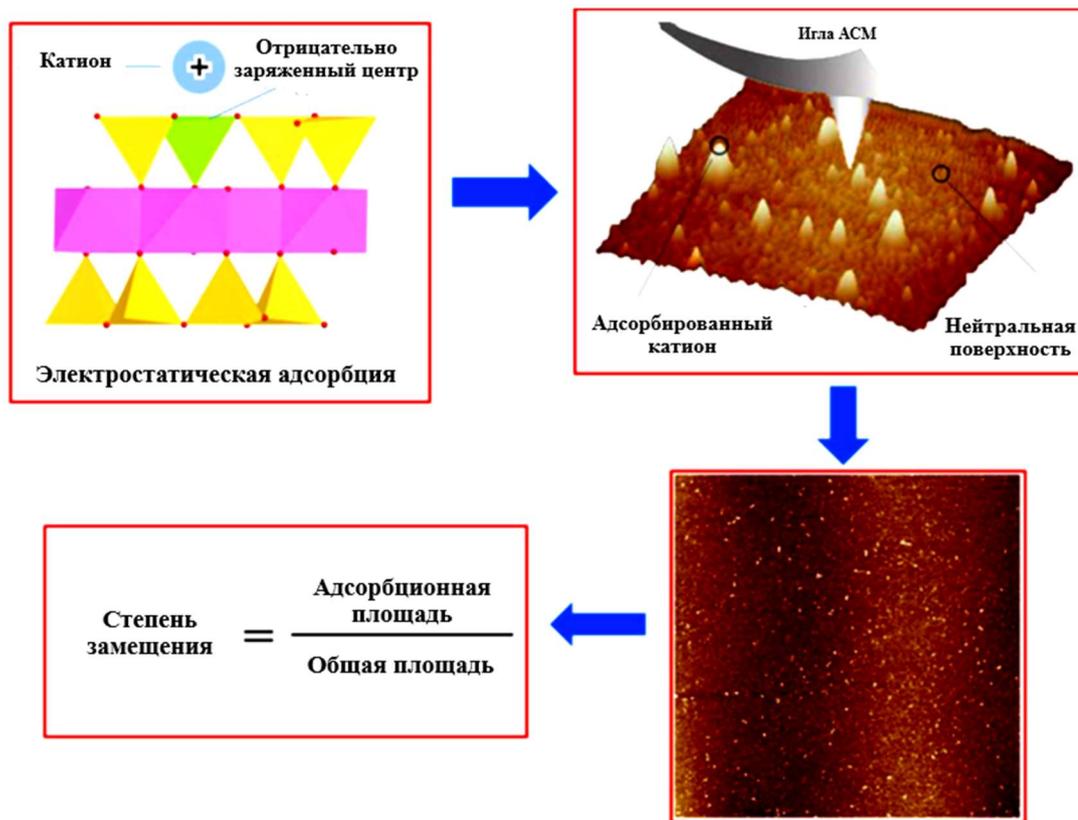


Рисунок 11. Принципиальная схема метода для определения сорбции органического соединения на поверхности неорганического субстрата на основе атомно-силовой микроскопии. Адаптировано из [106].

Кроме того, анализ ДСК-ТГА, предположительно, может различать адсорбцию из внешней сферы и адсорбцию из внутренней сферы ДЭС. При повышении температуры, молекула органической кислоты, адсорбированная на внешней плоскости ДЭС с поверхности неорганических частиц начинает десорбироваться при температуре около 100–200 °С, а молекулы находящиеся во внутренней плоскости ДЭС испаряются как минимум при 400 °С, из-за образования комплексов между органическими лигандами и поверхностными нескоординированными атомами металлов [108] (рис. 12). Однако подобные процессы могут быть связаны и с катализируемой поверхностью оксида пиролизом органического соединения.

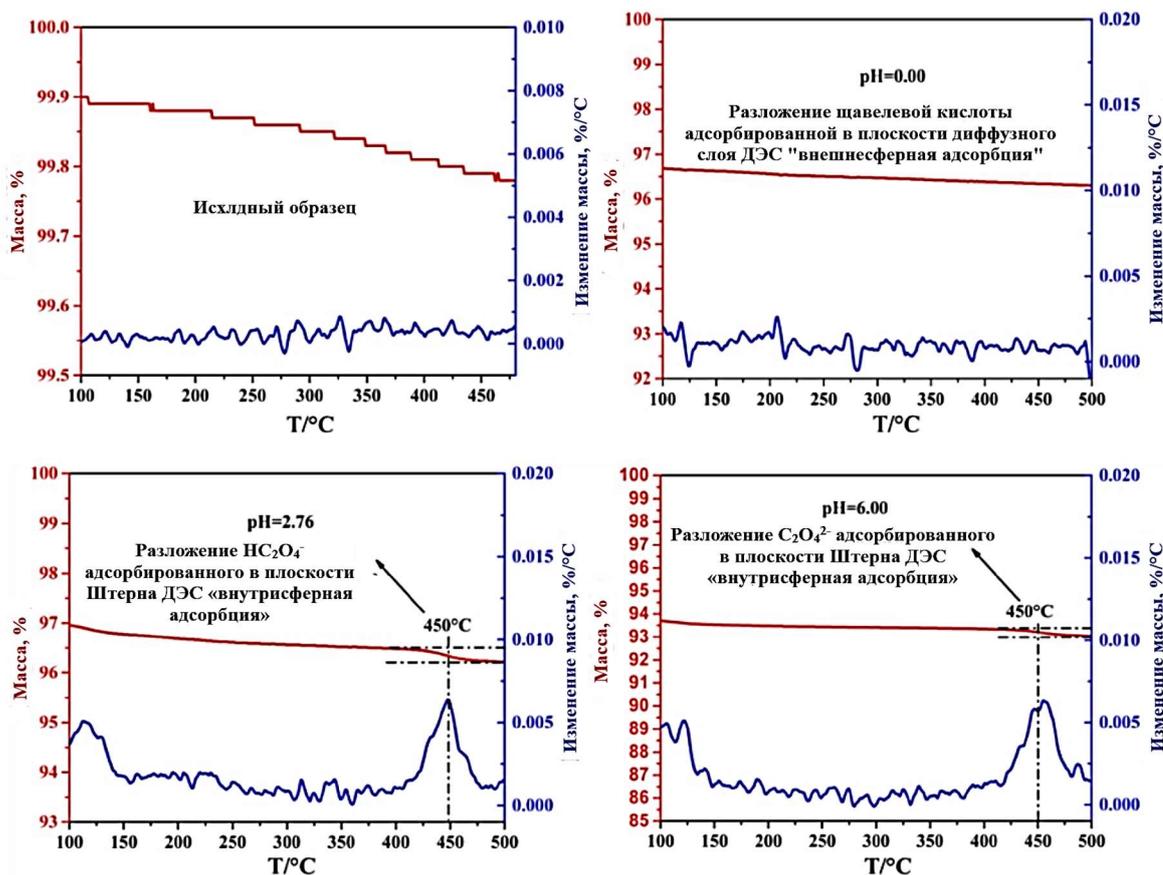


Рисунок 12. ТГА-ДСК анализ исходного полевого шпата и полевого шпата после адсорбции щавелевой кислоты при различных значениях pH. Адаптировано из [108].

Таким образом несмотря на то, что модификация поверхности оксидов органическими соединениями получает всё более широкое распространение, существуют обширные пробелы в понимании связи между природой локальной среды и итоговыми физико-химическими и биологическими свойствами. Существует понимание, что модификация поверхности наноксидов металлов органическими кислотами открывает возможность одновременно взаимно регулировать количество и активность их реакционных центров, однако спорными и невыясненными вопросами являются влияние кислотно-основных особенностей поверхности наноксидов на физико-химические взаимодействия при формировании гибридной частицы. К нерешенным проблемам относятся такие вопросы, как влияние коллоидно-химических свойств исходных компонентов, соотношение и природа органических прекурсоров на их способность к участию в поверхностных процессах. Подобные гибридные наночастицы, по современным данным, имеют широкие перспективы для использования их в биологических системах, катализе, фотоэлектронике и пр.

## 1.4 Наноструктурированные материалы на основе полисахаридов

К наноструктурированным относят материалы, в которых по крайней мере одна из фаз имеет размеры в нанометровом диапазоне. Био-наноконпозиты, биогибридные материалы состоят из природных полимеров и неорганических твердых веществ с различной структурой и морфологией, объединяющихся в нанометровом масштабе. Подобные материалы отличаются новыми функциональными возможностями, биосовместимостью и биоразлагаемостью. В последние годы наблюдается значительный интерес к наноструктурированным биополимерам и материалам на их основе. Поскольку они только входят в широкое употребление, подобные материалы также называют биоконпозитами, наноконпозитами, нанобиоконпозитами, «зелеными» конпозитами, биогибридами или биопластами (биопластиками).

Первые бионаноконпозиты были получены еще в 1941 году Вагнером при введении наночастиц  $\text{SiO}_2$  в природный каучук для повышения его механических характеристик. До конца XX века подобные работы носили эпизодический характер. С развитием технологий, связанных с получением наноструктурированных производных таких распространенных биополимеров, как целлюлоза и хитин наблюдается значительный рост исследований в области получения и применения подобных материалов.

Наибольший интерес представляют нанокристаллы целлюлозы (НКЦ) и хитина (НКХ). И те, и другие могут быть получены из соответствующих фибриллярных полимеров различными методами, например кислотным гидролизом или сольволизом [109-110]. Существенное отличие водных коллоидных систем на основе полисахаридных нанокристаллов состоит в водонерастворимости частиц и наличии поверхности раздела фаз, с большим количеством ОН- и других групп, диссоциация которых в воде приводит к формированию двойного электрического слоя. Пространственная структура подобных дисперсий может быть стабилизирована за счет ковалентных, электростатических, водородных связей, вандер-ваальсовых сил, гидрофобных взаимодействий.

Нанокристаллические производные биополимеров обладают комплексом уникальных свойств: высокоупорядоченной структурой и высокой площадью поверхности, малой плотностью, повышенной химстойкостью и сравнительно широкими возможностями химической модификации поверхности в сочетании с великолепными механическими свойствами. Высокая биоразлагаемость выгодно отличает «зеленые» материалы от синтетических, обладающих огромной токсичностью по отношению к различным компонентам экосистем. Благодаря своей

двойственной гидрофильно/гидрофобной природе и не токсичностью, нанокристаллы имеют огромные перспективы в качестве эмульгаторов, стабилизаторов и гелирующих агентов [111].

#### 1.4.1 Наноструктурированные производные целлюлозы

В последние годы наметился значительный интерес к «зеленым» материалам, получаемых из возобновляемых ресурсов, в различных областях науки и техники. Крайне перспективными являются анизотропные полисахаридные наночастицы, получаемые методами контролируемой деструкции соответствующих биополимеров, прежде всего – целлюлозы.

Целлюлоза – это линейный гомополимер, макромолекулы которого построены из  $\beta$ -D-глюкопиранозных звеньев, соединенных 1,4 – $\beta$ -гликозидными связями в линейной цепи. [111]. Повторяющимся сегментом является димеры глюкозы, известные как целлобиоза, развернутые относительно друг друга (рис. 13).

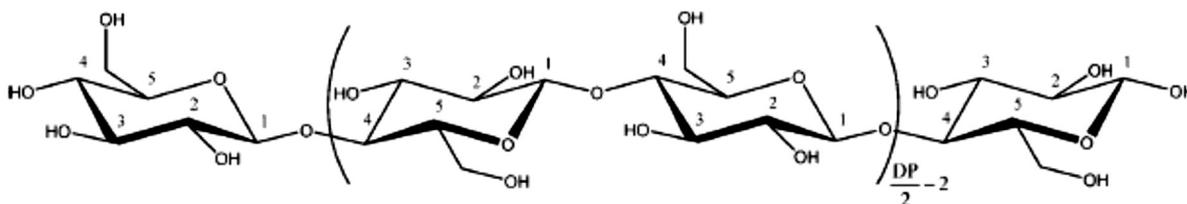


Рисунок 13. Химическая структура целлюлозы [112].

К настоящему времени в литературе имеются сведения о шести (трёх основных) полиморфных модификациях целлюлозы. Наиболее используемыми являются целлюлозы I и II типов. Целлюлоза I, или нативная целлюлоза – это форма, обнаруженная в природных материалах. Целлюлоза II, вторая наиболее интенсивно исследуемая форма, может быть получена из целлюлозы I одним из двух методов: а) регенерацией, представляющей собой процесс растворения целлюлозы I в растворителе с последующим повторным осаждением при разведении водой; б) мерсеризацией, которая представляет собой процесс разбухания нативных волокон в концентрированном гидроксиде натрия. Оба типа обработки приводят к перестройке системы внутри- и межмолекулярных водородных связей (рис.14) [113-115]. Следовательно, после изменения полиморфной модификации появляется перспектива получения дисперсий нанокристаллов целлюлозы с набором новых коллоидно-химических свойств.

В природе целлюлоза существует в виде сборки отдельных волокон – нанофибрилл, имеющих аморфно-кристаллическое строение (рис. 15). В зависимости от ботанического происхождения целлюлозы, изменяется доля и размер

чередующихся участков с аморфным и кристаллическим строением. Воздействие кислотами, приводит к селективному гидролизу аморфных фрагментов и сохранению кристаллической части наночибриллы.

Нанокристаллы целлюлозы имеют анизотропную преимущественно стержневидную форму. Диаметр кристаллов НКЦ, варьируются от 3 до 50 нм, а длина может достигать 1000 нм [116]. При этом, соотношение длины к диаметру может варьироваться от 10 до 70, в зависимости от происхождения целлюлозы (рис. 16).

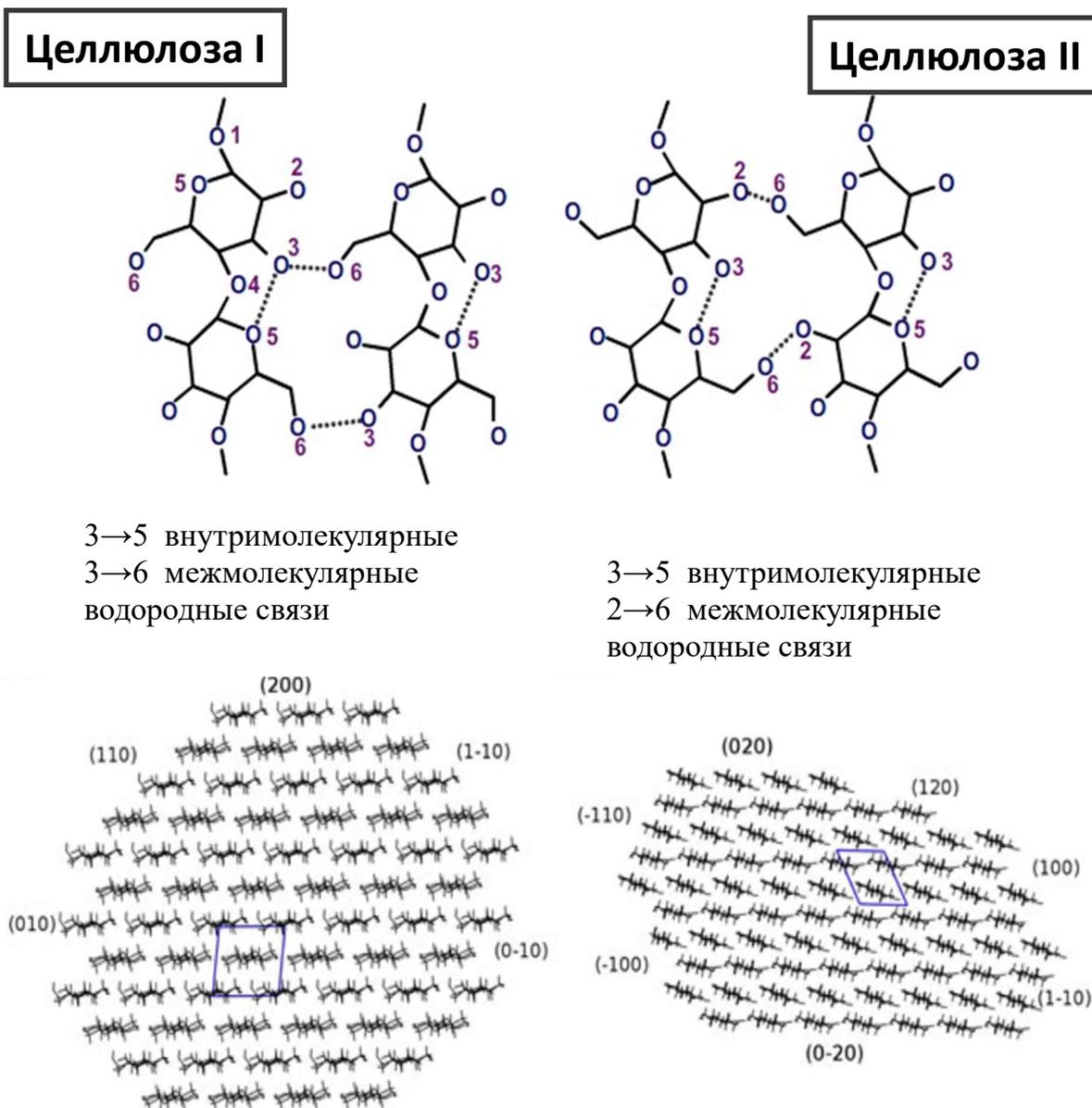


Рисунок 14. Изменение системы внутри- и межмолекулярных водородных связей в полиморфных модификации целлюлозы типа I и II. Адаптировано из [115].

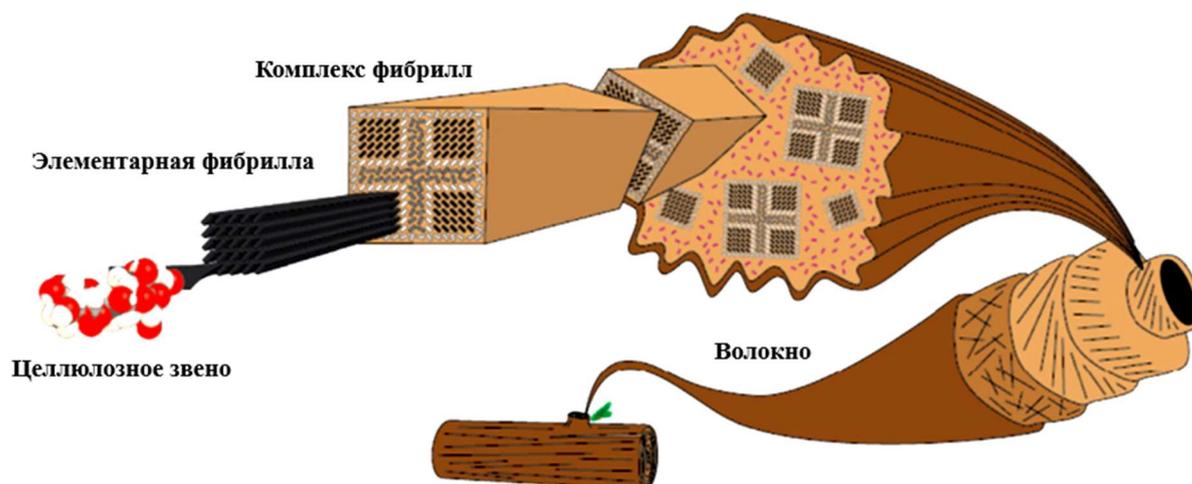


Рисунок 15. Схематическое изображение иерархической структуры целлюлозы. Адаптировано из [117].

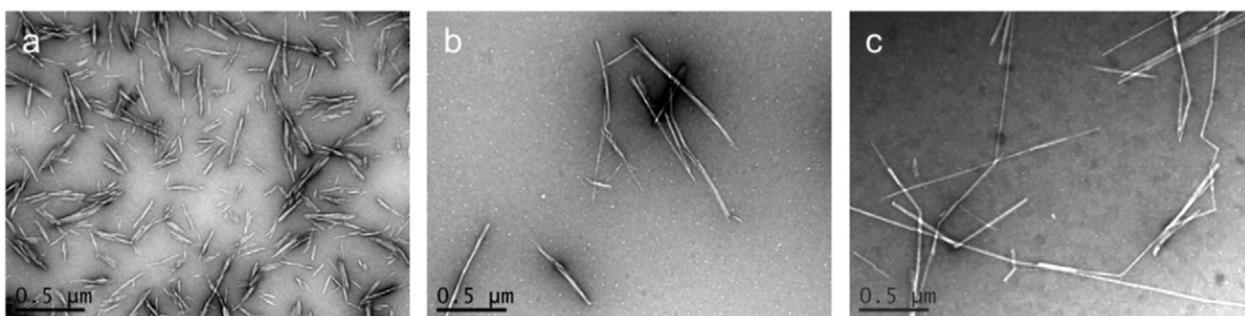


Рисунок 16. Нанокристаллы целлюлозы различного ботанического происхождения: а) хлопок, б) бактериальная, в) Cladophora [118].

НКЦ имеет высокую степень кристалличности, до 90-95 % [119], что придает им высокие механические характеристики (модуль Юнга до 100-130 ГПа, предел прочности на разрыв 7.5–7.7 ГПа), химическую и термическую устойчивость [120].

Традиционно нанокристаллы целлюлозы получают гидролитическим разложением целлюлозного волокна, с катализом серной (S-CNC/S-НКЦ) или галогенводородными кислотами, методами механохимических и окислительных воздействий, биотехнологическими методами. Отдельно необходимо отметить подход, предложенный сотрудниками Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, которые применяют кислотно-каталитические методы в сочетании с физическими воздействиями на полисахарид [121]. Например, для получения НКЦ с различной полиморфной структурой предложена система контролируемого сольволиза порошковых целлюлоз в среде  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /октанол-1 в присутствии фосфорновольфрамовой кислоты (рис. 17). Для получения НКЦ с полиморфной

структурой II осуществлено предварительное растворение и регенерация целлюлозы в системе NaOH/тиомочевина.

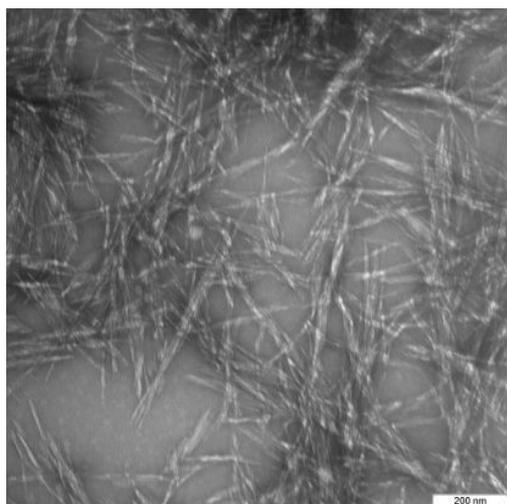


Рисунок 17. НКЦ, полученная по методу, приведенному в [121].

Применение этого способа к разным типам ботанических прекурсоров целлюлозы приводит к получению частиц с различной длиной и диаметром (в зависимости от растения – продуцента целлюлозы: хлопок, лён, целлюлоза различных пород древесины). Поверхность выделяемых нанокристаллов и надмолекулярное строение близки к природной целлюлозе (НКЦ).

Отличительной особенностью нанокристаллов целлюлозы является сочетание гидрофильных и гидрофобных плоскостей. В работе [122] показано, что кристаллические грани наноцеллюлоз структурно неэквивалентны, и амфифильность целлюлоз I $\alpha$  и I $\beta$ , основывается на (200)  $\beta$  / (220)  $\alpha$ -гидрофобной краевой плоскости (рис. 18).

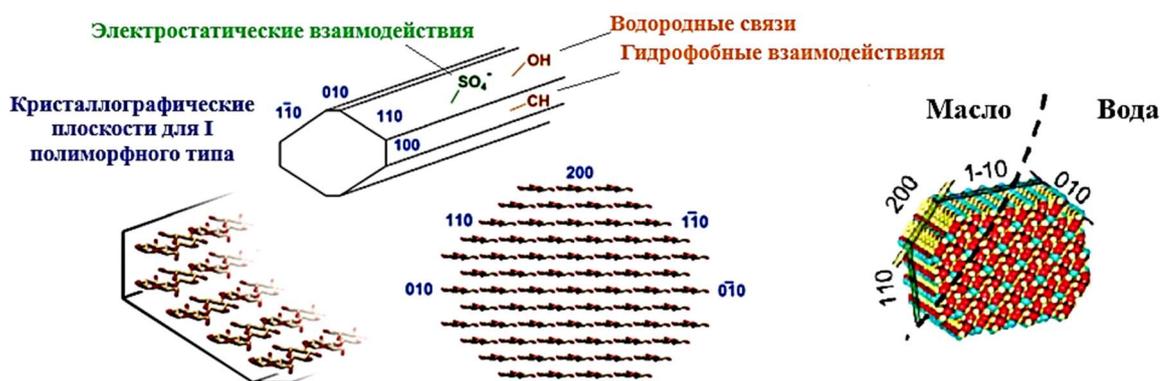


Рисунок 18. Изменение характера поверхностных взаимодействий в зависимости от кристаллического строения нанокристалла целлюлозы и ориентация НКЦ при формировании эмульсии Пикеринга. Адаптировано из [123].

## 1.4.2 Коллоидно-химические свойства водных дисперсий НКЦ

Одним из ключевых факторов, определяющим использование дисперсий наноцеллюлоз, при изготовлении конструкционных и функциональных материалов на их основе, являются кислотно-основные свойства поверхности, приводящие к формированию двойного электрического слоя в водных средах [124].

Электрокинетические свойства растительных волокон и наноструктурированных производных целлюлозы, обладающих кристаллическим строением, являются объектами исследования достаточно давно, их отрицательный заряд не ставится никем под сомнение [125]. Наиболее распространенный метод получения НКЦ – гидролиз серной кислотой, приводит к частичному сульфатированию поверхности, что придает ей значительный отрицательный заряд, порядка -50 мВ, в то время как заряд нативных производных составляет около -30 мВ [126]. Высокий поверхностный заряд обеспечивает им отличную коллоидную стабильность в водных средах.

Современная теория двойного электрического слоя (ДЭС) оксидов основана на анализе взаимодействий потенциал определяющих ионов ( $H^+$ ,  $OH^-$ ) и ионов фонового электролита с поверхностными кислотно-основными реакционно-активными центрами, в зависимости от рН дисперсионной среды в сопоставлении с межмолекулярными взаимодействиями и тепловыми движениями ионов. В случае целлюлозы, основными причинами возникновения ДЭС предположительно являются [127-128]:

- селективная адсорбция катионов или анионов;
- диссоциации электролитических активных групп на поверхности;
- ориентация диполей, входящих в состав дисперсионной среды;
- структурные дефекты на поверхности волокна.

Предполагается, что возникновение заряда может быть связано с присутствием функциональных групп, обладающих высоким дипольным моментом. В качестве таковых в природной целлюлозе могут выступать ионогенные группы кислотного характера, такие как карбоксильные, гидроксильные функциональные группы (рис. 19).

В этом случае, поверхностные процессы можно описать уравнениями диссоциации, например для кислот и спиртов [129]:



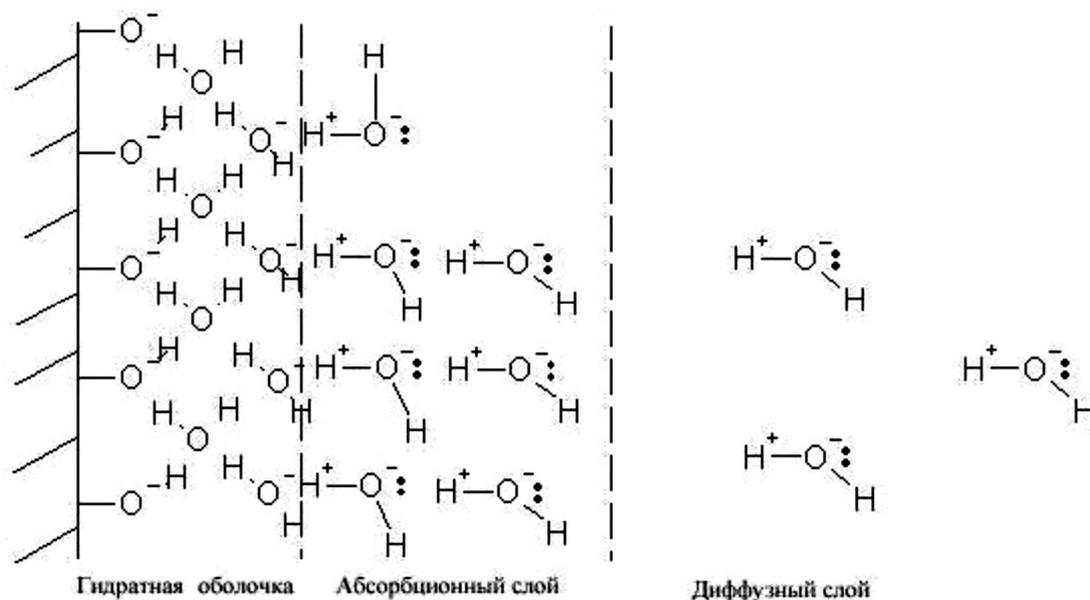


Рисунок 19. Схема формирования ДЭС за счет ионогенных групп кислотного типа [129].

Согласно второму подходу, допускается, что в формировании отрицательного заряда могут принимать участие любые группы, обладающие дипольным моментом. В случае нативной целлюлозы, предполагается, что кислород гидроксильной группы обладает определенным дипольным моментом, приводящим к ориентации молекул воды в граничном слое (рис.20).

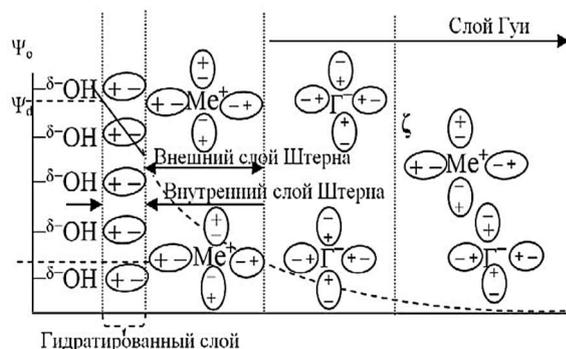


Рисунок 20. Схема строения ДЭС целлюлозы при дипольных взаимодействиях.

Авторами [130] указано, что вследствие преимущественной адсорбции катионов или анионов на поверхности раздела фаз, важным фактором, определяющим поверхностный заряд является концентрация ионов фонового электролита ( $Me^+I^-$ ).

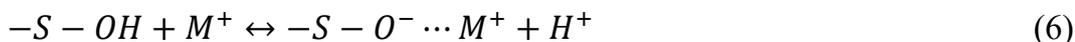
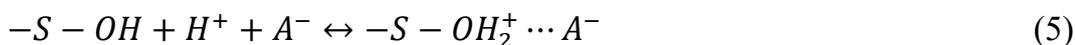
В работе [126] исследование агрегативной устойчивости золя НКЦ в водных растворах KCl при pH 5.2 показало, что система является кинетически стабильной и

агрегативно устойчивой при  $c(\text{KCl}) < 0.01$  моль/дм<sup>3</sup>. В области концентраций электролита 0.01–0.08 моль/дм<sup>3</sup> протекает быстрая коагуляция по безбарьерному механизму. Установлено, что протяженность граничных слоев воды убывает с увеличением концентрации KCl.

В рамках 2pK-приближения [131], в зависимости от pH среды, на поверхности целлюлозы ( $S^-$ ) возможно протекание следующих процессов:



В присутствии ионов фонового электролита, наблюдается частичная нейтрализация поверхностного заряда катионами ( $M^+$ ) или анионами ( $A^-$ ) фонового электролита:



При этом, в случае титрования растворами щелочей наблюдаются равновесия (4) и (6), а кислот – равновесия (3) и (5).

Количество поверхностных кислотно-основных групп или поверхностный потенциал целлюлозных материалов определяют методами потенциометрического, кондуктометрического и полиэлектролитного титрования, а также измерениями дзета-потенциала [132-133]. Тем не менее, на сегодняшний момент не было опубликовано ни одного исследования, в котором был бы проведен систематический анализ для различных моделей поверхностных равновесий.

Наличие на поверхности целлюлозы электрондонорных центров приводит к сильному смещению изоэлектрической точки ( $pH_{IEP}$ ) и точки нулевого заряда ( $pH_{PZC}$ ) в кислую область до 3-4 единиц pH.

Для волокон целлюлозы, методом потенциометрического титрования их водных дисперсий, в интервале pH от 2 до 8, было показано наличие двух кислотно-основных центров с  $pK_1=3.4$  и  $pK_2=5.5$  [134] Более сильный кислотно-основной центр авторы связывают с диссоциацией уроновых кислот (глюкуроновая и галактурановая кислоты), образующихся при изготовлении бумажной массы, в то время как положение равновесия второго центра зависит от концентрации лигнина в пульпе (рис. 21). При этом общее содержание реакционных центров на поверхности волокна составляет около 70 мкмоль/г, что согласуется, например, с данными, приведенными в работе [135] по результатам полиэлектролитического титрования подобной системы.



Рисунок 21.  
Количество групп с  $pK_2$  в неотбеленной целлюлозе, в зависимости от содержания лигнина в пульпе.  
Адаптировано из [134].

В работе [136] отмечено, что для гидроксильных групп на поверхности целлюлозы, определенных с использованием ионной хроматографии,  $pK_a \geq 12$ .

Количество поверхностно-активных центров связывают с плотностью поверхностного заряда НКЦ. В зависимости от способа и химико-технологических параметров при получении, их концентрация сильно варьируется – от 10 до 2000 ммоль заряженных групп на кг целлюлозы, в частности, плотность поверхностного заряда нанокристаллов целлюлозы с сульфатированной поверхностью (S-НКЦ) варьируется от 100 до 350 ммоль/кг [137-139], что для нанокристалла целлюлозы с размерами 160 нм длиной и 8 нм в поперечном сечении (при условии геометрии квадратной призмы с плотностью 1.55 г/см<sup>3</sup> [140]) соответствует 0.18–0.63 заряда/нм<sup>2</sup>.

Значительный разброс в значении количества заряженных центров, может быть связан, с тем, что в большинстве работ определение количества поверхностных центров проводят с использованием кондуктометрического титрования (рис. 22). Из рисунка 22 видно, что проводимость уменьшается по мере того, как протоны, связанные с сульфогруппой, расходуются и заменяются катионами натрия, и увеличивается, когда объем добавляемого NaOH превышает количество, необходимое для нейтрализации. Результаты титрования дают поверхностный заряд на единицу массы НКЦ. Чтобы преобразовать заряд на единицу площади поверхности, требуются изображения нанокристаллов, получаемых с использованием атомно-силовой или просвечивающей электронной микроскопии. Однако, точное определение количества поверхностных кислотных групп с помощью кондуктометрического титрования зависит от большого количества факторов: качества воды в процессе подготовки и очистки НКЦ, правильного использования ионообменных смол, а также тщательного удаления всей свободной

кислоты, что требует определенных усилий с учетом сильнокислотной реакционной среды. Всё это приводит к значительным расхождениям у различных авторов.

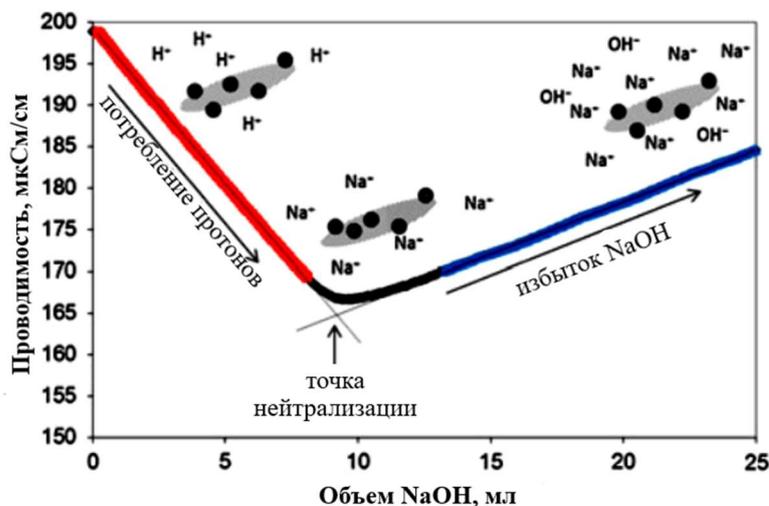


Рисунок 22.  
Кондуктометрическое титрование сульфатированных нанокристаллов целлюлозы хлопка (0,06 г целлюлозы) NaOH (1,31 мМ).  
Адаптировано из [141].

С учетом вышесказанного, потенциометрическое титрование лишено указанных недостатков поскольку значения рК активных поверхностных центров целлюлозы и ее нанопроизводных находятся в рабочем диапазоне применяемого стеклянного электрода (от 3 до 9 единиц рН), а влияние посторонних примесей можно нивелировать, проводя титрование при фиксированном значении фонового электролита с последующей экстраполяцией рассчитанных значений рК на нулевую концентрацию соли.

### 1.4.3 Наноструктурированные производные хитина

Хитин – это длинноцепочечный полимер N-ацетил-1,4-β-D-глюкопиранозамина, амидного производного глюкозы (рис. 23). Хитин является вторым наиболее распространённым полисахаридом в природе (после целлюлозы). Он является основным компонентом клеточных стенок грибов, экзоскелета членистоногих (например, ракообразных и насекомых), радулы головоногих моллюсков и т. д.

В коммерческих целях хитин извлекают из панцирей крабов, креветок, моллюсков и омаров, которые являются основными побочными продуктами рыбной промышленности [142].

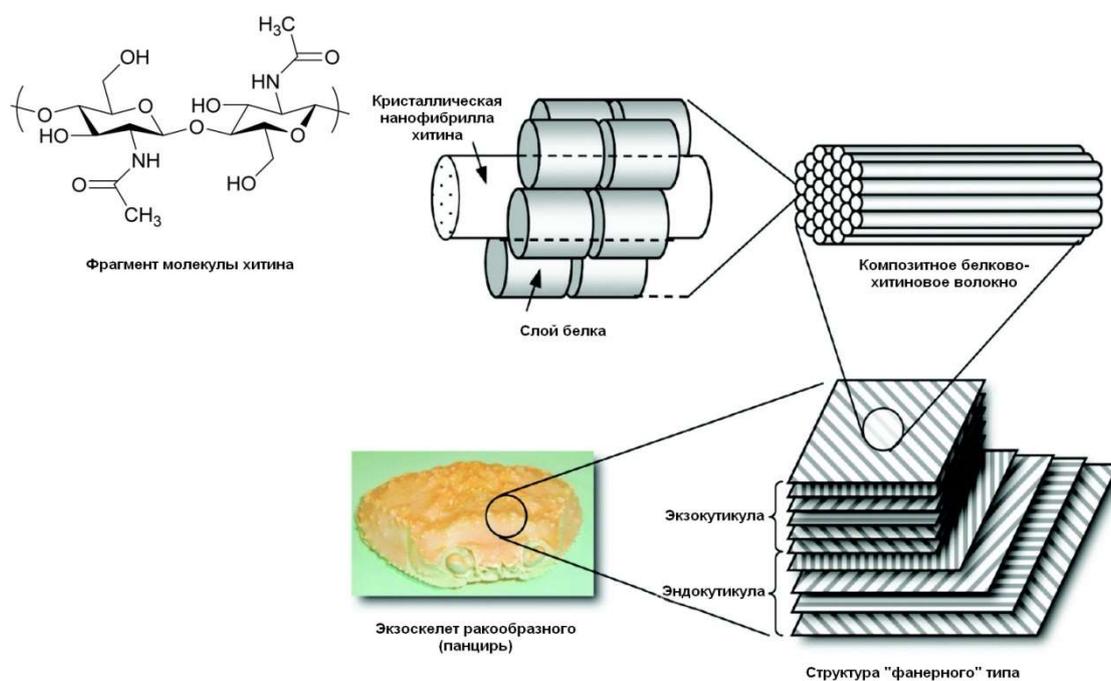
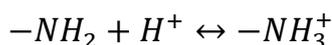


Рисунок 23. Схема структурной организации панциря ракообразных, состоящего из сложного композиционного материала на основе белково-хитинового волокна. Адаптировано из [142].

Молекулы природного хитина состоят из повторяющихся звеньев, которые образуют фибриллы с неоднородной структурой, включающей в себя высокоупорядоченные (кристаллические) и аморфные области. Наиболее распространённые методы получения наночастиц хитина основаны на контролируемом разрушении полимерных цепей путём кислотного гидролиза. Данный процесс протекает наиболее интенсивно в аморфных областях фибрилл и почти не протекает в кристаллической области [143]. Реакция приводит к образованию стержневидных частиц с несколько отличающимися от исходного хитина свойствами, которые зависят от структуры исходного хитина, способа контролируемого разрушения и выделения частиц. Наночастицы хитина обладают как ацетильными группами (придающими гидрофобность), так и протонированными аминогруппами (гидрофильными), которые образуются в результате частичного деацетилирования, что делает их амфифильными материалами [144]. Нанохитин сочетает в себе уникальные свойства природного хитина, включая нетоксичность, биосовместимость, биоразлагаемость, химическую стабильность и антибактериальную активность [145]

Первичные аминогруппы на поверхности наночастиц хитина, частично образующиеся в результате гидролиза амидных связей мономера (N-ацетил-1,4-β-D-

глюкопиранозамина), придают частицам высокий положительный заряд, а водным дисперсиям устойчивость:



При титровании щелочным раствором происходит депротонирование данных заряженных центров. При этом, на примере хитозана [146], было показано, что  $pK_a(-NH_3^+)$  зависит от степени протонирования ( $\alpha$ ):  $pK_a$  смещается с 6.1 ( $\alpha < 0.72$ ) до 6.7 ( $\alpha > 0.72$ ). В различных источниках, для нанокристаллического хитина  $pK_a$  депротонирования  $-NH_3^+$  составляет  $6.5 \pm 0.5$  [147-149].

В работах [147, 150] было установлено, что нанокристаллы хитина обладают способностью стабилизировать различные коллоидные системы (эмульсии, пены). Их стабильность увеличивалась с увеличением концентрации нанохитина и при значениях pH, более  $pK_a$  аминогрупп хитина ( $pH > 7.0$ ). Это объясняется тем, что в этих условиях поверхность нанокристалла хитина имеет минимальное электростатическое отталкивание и, следовательно, большее количество нанокристаллов на поверхности дисперсной частицы. Кроме того, снижение электростатического отталкивания усиливает образование 3D-сети между нанокристаллами, находящимися на поверхности соседних капель, тем самым обеспечивая дополнительную стабильность.

Коллоидно-химические свойства гидрозолей нанохитина зависят от концентраций дисперсной фазы и электролита [110]. В частности, с увеличением массовой доли наночастиц в золе (более 3 мг/мл) наблюдается формирование устойчивых 3D-структур за счет межчастичного взаимодействия. При увеличении концентрации фонового электролита наблюдается сжатие двойного электрического наночастицы за счет его нейтрализации анионом фонового электролита и как следствие гомокоагуляция. Причем, в зависимости от концентрации электролита происходит формирование различных по структуре агломератов: в золях с малой долей соли менее 0.02 моль/л частицы устойчивы, в интервале 0.02-0.15 моль/л наблюдается формирование параллельно упакованных наночастиц в агломерате, в более концентрированных растворах происходит хаотическое слипание НКХ (рис. 24).

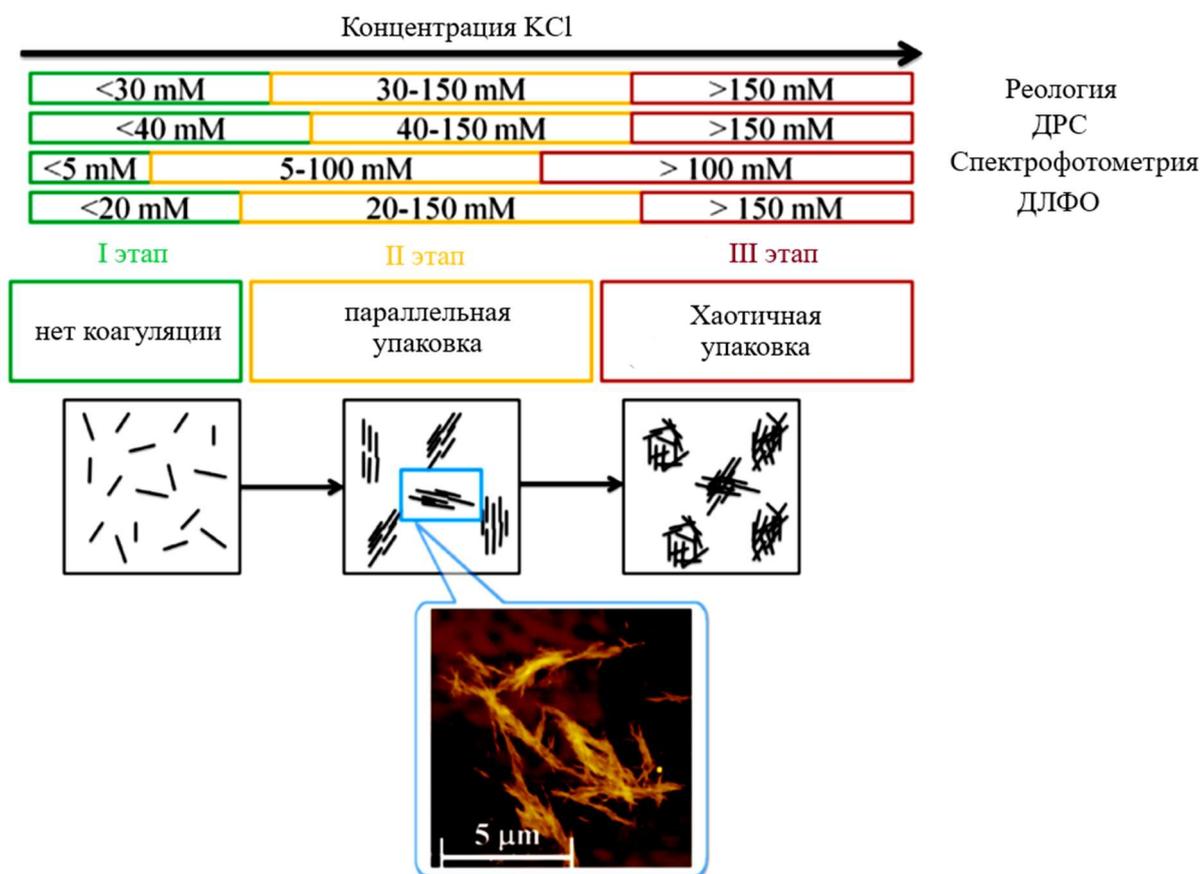


Рисунок 24. Сравнение экспериментальных методов и схематическое изображение процессов коагуляции и ориентации частиц нанокристаллического хитина в растворах электролитов. Адаптировано из [110].

Дзета-потенциал наночастиц хитина в водном золе около +50 мВ [110, 151]. Благодаря сильному электростатическому отталкиванию между частицами дисперсия устойчива к агрегации.

#### 1.4.4 Сорбция оксидов на поверхности полисахаридов

В последние годы, растет интерес к гибридным системам на основе полисахаридов и неорганических соединений [152]. Сорбция твердых частиц на поверхность полисахаридов широко используется в различных технологических процессах, таких как флотация, очистка сточных вод, окраска и производство бумаги [153]. Для наноструктурированных производных, области применения постоянно расширяются. Наночастицы кристаллов целлюлозы предлагается использовать в качестве наполнителей полимерных матриц, основы для создания сорбентов, гидрогелей, аэрогелей, средств доставки лекарств и пр. [154].

Для достижения оптимальных параметров адгезии необходимо одновременно учитывать комплекс параметров, связанных с коллоидно-химическими свойствами исходных систем, температурой, ионной силой и pH дисперсионной среды [155-157]. Однако, несмотря на большое количество исследований, механизм адсорбции оксидов металлов на поверхности полисахаридов еще недостаточно изучен. Предполагается, что начальным, регулирующим адсорбцию на границе полисахарид/твердая поверхность механизмом, являются силы электростатического притяжения [158] (рис. 25).

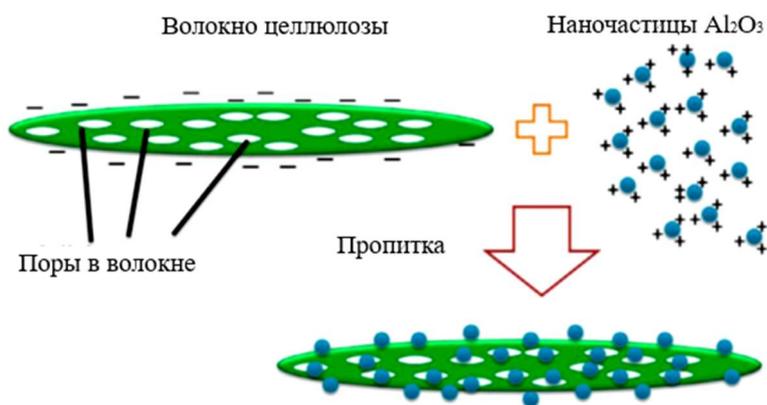


Рисунок 25. Схема механизма взаимодействия НКЦ с наночастицами оксида алюминия. Адаптировано из [158].

При этом необходимо учитывать, что одной из проблем в синтезе материалов на основе наночастиц является их тенденция образовывать агрегаты (гомокоагуляция), из-за их высокой поверхностной энергии, за счет сил Ван-дер-Ваальса, водородных связей. В работах [159-160] проведен расчет энергетических кривых взаимодействия частиц на основе обобщенной теории ДЛФО. Показано, что при взаимодействии наночастиц оксида алюминия и НКЦ, имеющих противоположные заряды (рис. 26), преобладают силы притяжения, которые приводят к гетерокоагуляции в первичном потенциальном минимуме. Оксиды титана и железа имеют такие же зависимости при меньших расстояниях между частицами, которое необходимо для их электростатического взаимодействия с нанокристаллом целлюлозы.

В качестве последующих этапов поверхностных процессов, в зависимости от кислотно-основной природы субстрата и адгезива, возможно образование Ван-дер-Ваальсовых, водородных, ковалентных связей.

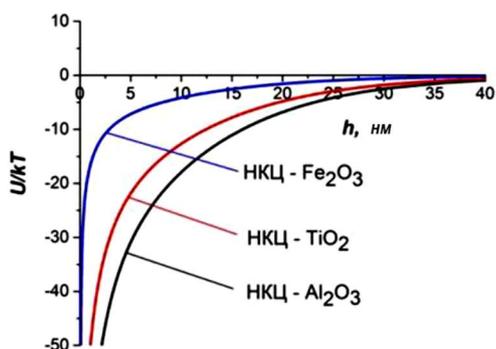


Рисунок 26. Кривые энергии парного взаимодействия частиц нанокристаллической целлюлозы и оксидов металлов [160].

Методом ИК- спектроскопии, было показано, что взаимодействие декстрина с гидроксидом свинца, вероятно, включает гидроксильные группы на атомах углерода С-2 и С-3 в структурной единице глюкозы с образованием плоского пятичленного кольцевого комплекса, что приводит к пропаданию инфракрасных полос поглощения, возникающих в результате деформации глюкозного кольца [161] (рис.27).

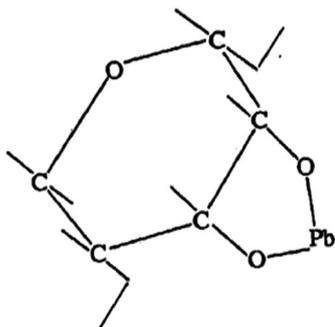


Рисунок 27. Предлагаемый химический комплекс, образующийся при взаимодействии декстрина и гидроксида свинца.

Возможность образования подобных поверхностных комплексов, по данным ИК-спектроскопии, была также показана в работах [162], который в ходе исследования адсорбции крахмала на гематите предположил образование восьмичленного кольцевого комплекса, который включает гидроксильные группы на С-2 и С-3-атомах углерода, но принадлежащим двум соседним глюкозным единицам (рис. 28)

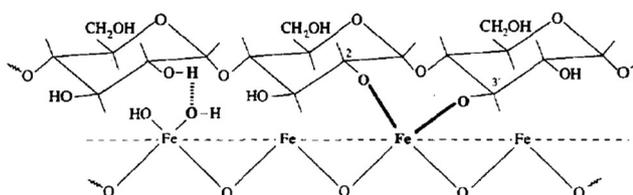
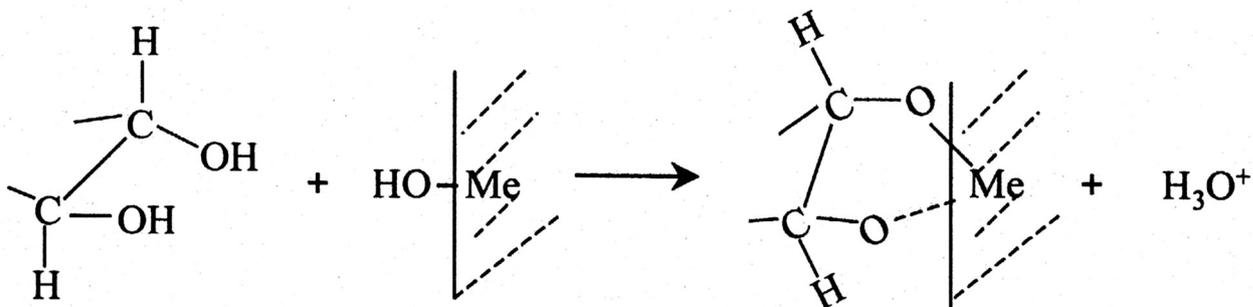


Рисунок 28. Поверхностный комплекс между двумя соседними мономерами крахмала и гематита [162].

В исследовании, проведенном в работе [163] предполагается, что полисахариды могут адсорбироваться на поверхности твердого тела путем сложных взаимодействий с поверхностными металл-гидроксильными группами оксида. Природа этих взаимодействий - кислотно-основные реакции, с образованием, преимущественно водородных связей по схеме:



При этом, количество адсорбированного полисахарида находится в линейной зависимости от изоэлектрической точки поверхности минерального субстрата (рис. 29).

На основании анализа изотерм сорбции магнетита и гематита на различных полисахаридах [164] было установлено, что модель Фрейндлиха лучше всего подходит для описания процессов адсорбции. Эта модель предполагает, что водородная связь является основным механизмом адсорбции, присутствующим в этих взаимодействиях.

Однако, данная модель не отрицает и сосуществование других механизмов адсорбции в зависимости от коллоидно-химических свойств полисахарида (кукурузный крахмал, КМЦ и декстрин) или используемого оксида. Например, для той же системы, в работе [165] на основании данных ИК-спектроскопии и XPS-анализа установлено, что возможным механизмом поверхностного взаимодействия является – кислотно-основной. Хотя точно определить природу химического взаимодействия трудно, однако, значительный сдвиг энергии связи С-ОН предполагает специфическое взаимодействие, такое как координационная связь между функциональными группами молекулы крахмала и FeO-(OH) через атомы кислорода.

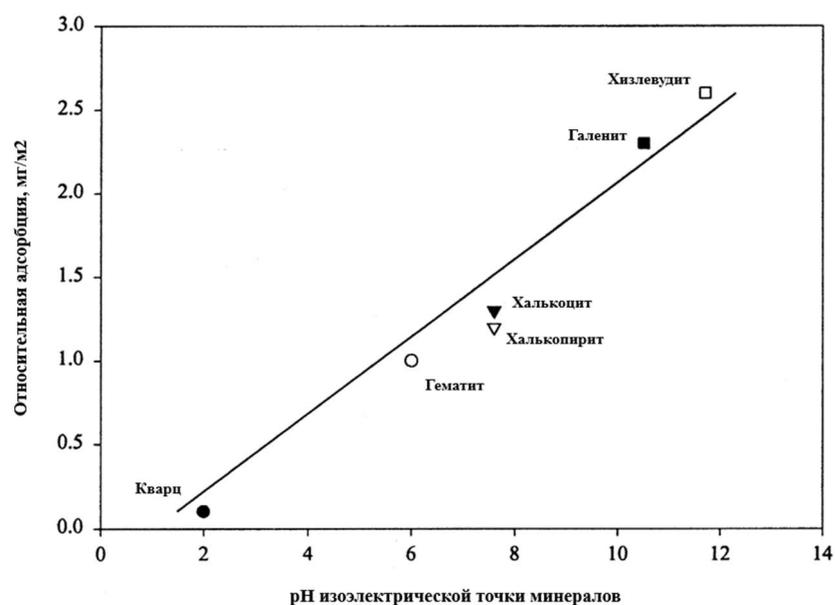


Рисунок 29. Сорбция декстрина на разных минералах в зависимости от их точки нулевого заряда (ИЕР). Адаптировано из [163].

В этой связи, для усиления адгезии проводят химическую модификацию поверхности полисахарида, с целью увеличения заряда поверхности, привитием карбоксильных, фосфатных, сульфогрупп и пр. [166-167].

В работе [157] для карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), покрытой наночастицами  $Al_2O_3$ , по данным ИК-спектроскопии (рис. 30) наблюдается образование карбоксилат-иона из карбоксильной группы (новая полоса в области  $1614\text{ см}^{-1}$ , уменьшение интенсивности полосы при  $1740\text{ см}^{-1}$ ).

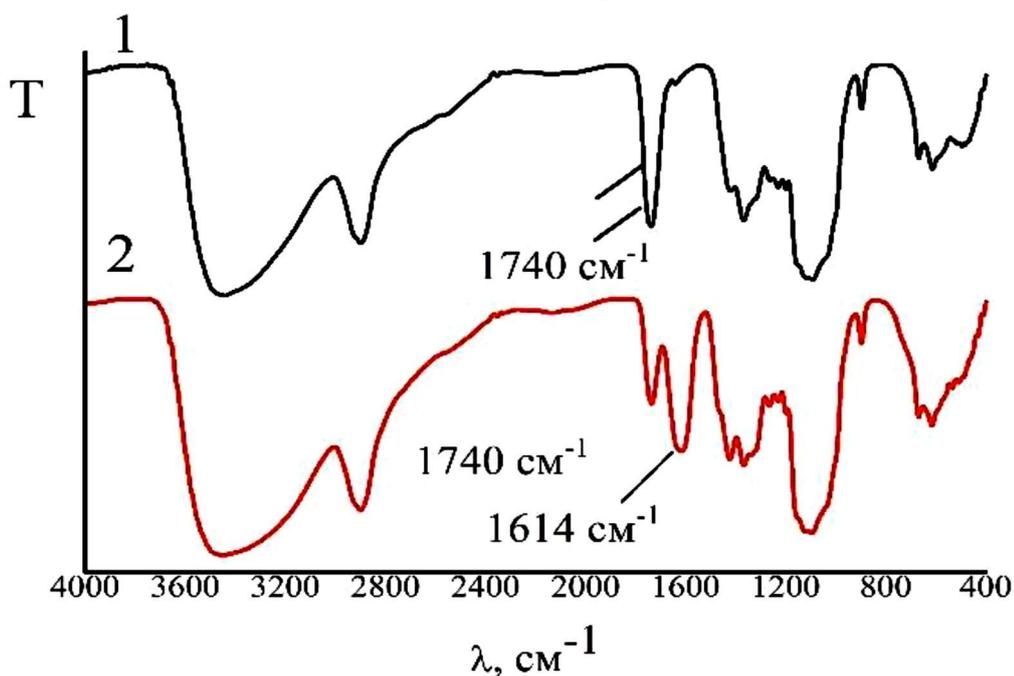


Рисунок 30. ИК-спектры карбоксиметилцеллюлозы (1) и карбоксиметилцеллюлозы+ $Al_2O_3$  (2) [157].

Это позволяет сделать вывод об образовании химической связи между поверхностно-активными центрами наночастицы оксида алюминия и карбоксильной группой полисахарида по механизму, приведенному на схеме (рис. 31). В результате процессов отщепления протона и взаимодействия с гидроксильной группой на поверхности оксида образуется бидентатная мостиковая связь.

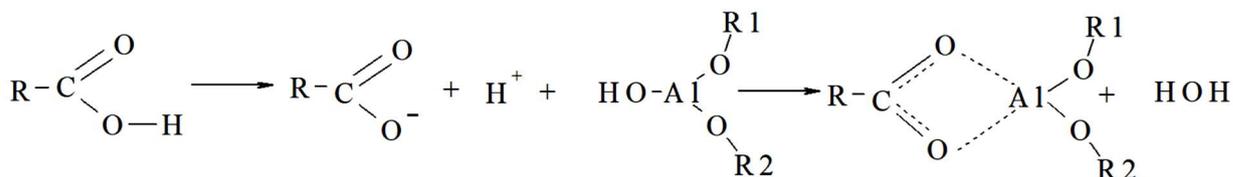


Рисунок 31. Схема взаимодействия карбоксильной группы целлюлозы с поверхностью наночастиц оксида алюминия.

Увеличение сорбции монтмориллонита (рН<sub>PZC</sub> водной дисперсии 8.5) на поверхности пленок из нановолокнистых целлюлозы и карбоксиметилцеллюлозы с 7.3 до 8.2 мг/м<sup>2</sup> показано в работе [168]. При этом, степень диссоциации карбоксильных боковых групп молекул КМЦ увеличивалась при адсорбции на поверхности диоксида титана [169].

Ионы фонового электролита, также оказывают существенное влияние на поверхностные процессы, например, присутствие ионов благоприятно влияет на адсорбцию талька [170]. Установлено, что увеличение концентрации ионов Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> и K<sup>+</sup> от 10<sup>-3</sup> до 10<sup>-2</sup> значительно увеличивает адсорбцию. Присутствие двухвалентных катионов приводит к уменьшению сорбции талька в целом, по сравнению с одновалентным катионом, причем ионы Ca<sup>2+</sup> оказывают наихудшее влияние.

Необходимо отметить, что в литературе имеются данные о влиянии поверхностно-активных веществ на адсорбционные свойства системы: полисахарид / поверхностно-активное вещество/оксид металла (рис. 32). В системах, где присутствуют биополимер и поверхностно-активные вещества, выделяют три случая адсорбции: конкурентная адсорбция (и полимер, и поверхностно-активное вещество имеют сродство к поверхности, но не друг к другу); образование комплекса между ПАВ и оксидом (только один из этих двух веществ имеет сродство к поверхности, но они могут связываться друг с другом); конкурентная адсорбция вместе с комплексообразованием (и полимер, и поверхностно-активное вещество имеют сродство к поверхности и друг к другу) [171-172]. В результате наблюдается изменение как плотностей поверхностного заряда оксида и биополимера,

приводящее к смещению их точки нулевого заряда, так и количественных параметров сорбции для системы полисахарид/оксид.

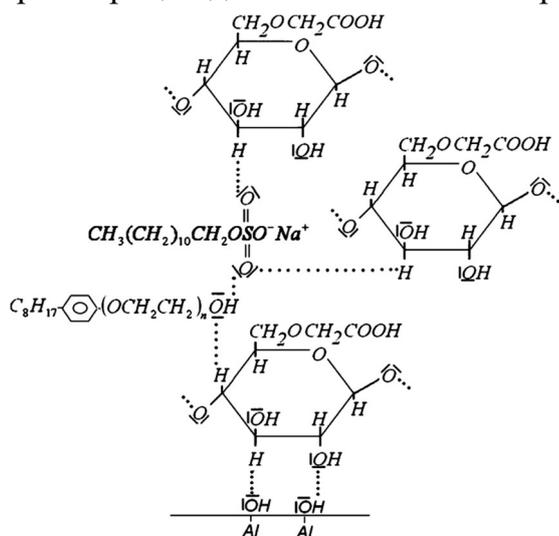


Рисунок 32. Образование водородных связей в системе карбоксиметилцеллюлоза/ПАВ (SDS/TX-100)/оксид алюминия [131].

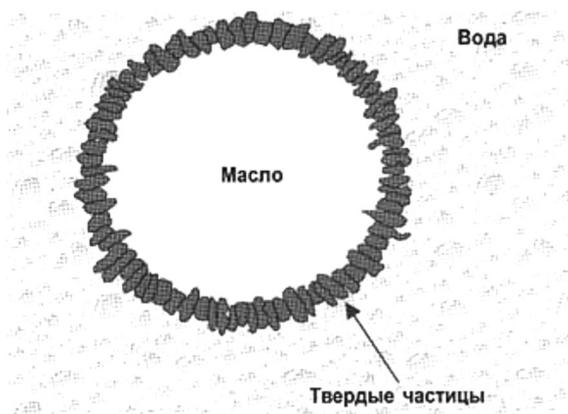
#### 1.4.5 Эмульсии Пикеринга стабилизированные нанокристаллами полисахаридов

Эмульсии, стабилизированные твердыми частицами, известные как эмульсии Пикеринга, привлекают все большее внимание в качестве альтернативы поверхностно-активным веществам (ПАВ). По сравнению с последними, они имеют ряд преимуществ, а именно: для их образования требуется меньшее количество эмульгатора и они более стабильны во времени.

При формировании эмульсий Пикеринга твердые частицы необратимо адсорбируются на границе раздела масло-вода и затем образуют эффективный защитный экран для эмульгированных капель (рис. 33). В эмульсиях на основе ПАВ обычно наблюдается термодинамическое равновесие, это означает, что молекулы стабилизатора обмениваются между объемом непрерывной фазы и поверхностью раздела масло/вода.

Благодаря своей двойственной гидрофильно/гидрофобной природе и не токсичности, НКЦ и НКХ имеют огромные перспективы в качестве эмульгатора при создании новых лекарственных форм, ликвидации нефтеразливов на различных акваториях.

Рисунок 33. Схема строения капли в эмульсии Пикеринга [173].



Для формирования стабильных эмульсий Пикеринга частица должна хорошо смачиваться как гидрофильной, так и гидрофобной составляющей. В работе [122] показано, что кристаллические грани наноцеллюлоз структурно неэквивалентны, и амфифильность целлюлоз Ia и Ib, основывается на (200)  $\beta$  / (220)  $\alpha$ -гидрофобной краевой плоскости.

Несмотря на значительный прогресс в получении стабильных эмульсий с использованием различных производных наноцеллюлоз, по-прежнему остается открытым вопрос о том, каковы физико-химические основы организации наночастиц на границе раздела фаз.

Можно выделить следующие факторы, оказывающие влияние на образование и стабильность эмульсий Пикеринга на основе нанополисахаридов: геометрические параметры наночастиц, химическая природа поверхности и ее заряд, ионная сила и pH дисперсионной среды.

В работах [118, 174] было показано, что независимо от соотношения геометрических параметров (пропорции от 13 до 180) для наноцеллюлоз размер капель масляной эмульсии был постоянен (рис. 34). Соотношение сторон нанокристалла оказывало значительное влияние на межфазное покрытие масляных капель, то есть частицы НКЦ с малым соотношением образовывали плотный слой (покрытие > 80%), а покрытие с низким содержанием наночастиц (около 40%) имеет место для более длинных нанокристаллов (рис. 34а). Кроме того, было показано, что более короткие нанокристаллы стимулируют образование отдельных капель, тогда как более длинные частицы участвуют в образовании сетевых 3D-структур (рис. 34б).

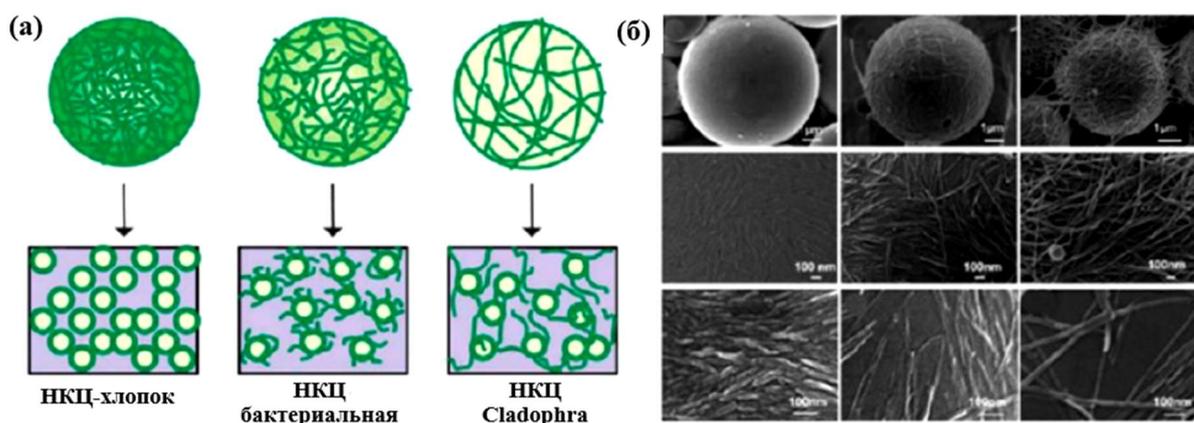


Рисунок 34. а) Схематическое изображение капель с адсорбированным НКЦ, с различным осевым соотношением: НКЦ на хлопковой основе, нановолокна на бактериальной основе и нановолокна на основе Cladophora. Индивидуальные капли (вверху) и система эмульсии Пикеринга (внизу), б) Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) эмульсий в системе стирол/вода, стабилизированных НКЦ-хлопок (слева), НКЦ бактериальная (в центре) и НКЦ Cladophora (справа). Адаптировано из [174].

Несмотря на то, что кислотный гидролиз серной кислотой является одним из распространенных способов получения частиц НКЦ, тем не менее, сульфатированная НКЦ не эффективна для стабилизации капель масла. Исследования показали, что нанокристаллы целлюлозы с плотностью заряда более  $0.03 \text{ e/nm}^2$  не могут эффективно стабилизировать капли масла из-за сильных электростатических отталкиваний между наночастицами, расположенными на границе раздела масло/вода

Помимо исследования эмульсионных систем, стабилизированных сульфатированными наночастицами полисахаридов, описаны различные подходы модификации и управления поверхностными функциональными возможностями полисахаридов. Это было достигнуто за счет включения поверхностно-активных веществ [175], функциональных групп или поверхностно-активных полимеров, например, окисления и адсорбции TEMPO [176], окисления и аминирования периодата [177], этерификации, а также прививки длинных алкильных цепей [178]. Кроме этого, введением на поверхность НКЦ функциональных компонентов (материалов или химических групп) можно добиться синергетического эффекта, который может придать электропроводные, магнитные, каталитические, флуоресцентные и оптические свойства. Таким образом, их функциональные возможности будут модифицированы, и потенциальные приложения в определенных областях применения могут быть расширены.

В самой ранней работе по использованию НКХ для формирования эмульсий Пикеринга на основе кукурузного масла [150] было показано, что на стабильность и свойства эмульсий, как и для нанокристаллов целлюлозы, влияют массовая доля НКХ, концентрация солей, pH и температура. В последующем, эмульгирующий потенциал нанохитина исследован для производства, функциональных материалов [180], пищевых эмульсий [181], нанокompозитов [182], пен [183].

Оксидные наночастицы являются перспективными компонентами для придания наночастицам полисахаридов новых функциональных возможностей, благодаря своим магнитным, каталитическим и оптическим свойствам. Кроме того, структуры и свойства получаемых гибридов могут легко регулироваться на этапах предварительной обработки и химической модификации. В частности, наночастицы магнетита  $Fe_3O_4$ , которые благодаря своим магнитным характеристикам, простоте синтеза, невысокой стоимости, биосовместимости, биоразлагаемости и простоты функционализации поверхности интересны для использования в биомедицине, в том числе в персонализированной медицине. Композиты на основе магнитных наночастиц с целлюлозой или хитином часто применяются в адсорбционных [184-185], реже в каталитических [186] приложениях. В биомедицинских приложениях большим интересом пользуются системы «магнетит-хитозан», системам «магнетит-хитин» и «магнетит-целлюлоза» уделяется меньше внимания. В работах [187-188] были получены и охарактеризованы нанокompозиты «магнетит-целлюлоза», применимые для доставки лекарств (в частности, доксорубицина), лечения опухолей и ферментативной инженерии.

Оксид алюминия является одним из самых безопасных неорганических соединений для биомедицинских применений. Его использование разрешено FDA для парентерального применения, в частности, оксид алюминия является распространенным адъювантом лекарственных средств. По литературным данным, нанесение лекарственных средств на адъювант, в частности на оксид алюминия, способно усиливать их фармакологические действие. Возможным объяснением такого усиления может служить теоретически предсказанная способность алюмооксидных частиц сорбировать перекисные радикалы [189]. Работы, в которых описаны эмульсии Пикеринга, содержащие гибридные системы  $Al_2O_3$ /полисахаридные нанокристаллы, в литературе не выявлены. Преимуществом данных систем является регулируемый заряд поверхности, размер частиц, агрегативная устойчивость [190].

Таким образом, несмотря на многочисленные исследования, однозначная причина отрицательного поверхностного заряда на поверхности целлюлозы до сих

пор не определена. При оценке физико-химических свойств коллоидов, взаимодействующих на границе раздела при формировании органо-неорганического гибрида, важно учитывать баланс кислотно-основных свойств взаимодействующих частиц на межфазной границе и относительную величину межфазной площади, покрытой частицами относительно их размеров. Соответственно, взаимодействие между частицами с различными кислотно-основными свойствами приводит к снижению поверхностного заряда, вплоть до перезарядки поверхности. Поэтому, для получения гибридных материалов с воспроизводимыми параметрами необходимо контролировать морфологию, структурные особенности и коллоидно-химические свойства исходных наночастиц.

Использование эмульсий для сборки транспортных капсул из нано- и микроэлементов имеет большие перспективы для развития дизайна новых функциональных материалов биомедицинского назначения. Причиной высокого интереса к эмульсиям Пикеринга является возможность получения микроконтейнеров с новыми, отсутствующими в исходных системах свойствами. В основании этого лежит возможность объединения отдельных элементов (блоков) с различными физическими, химическими или морфологическими характеристиками в единой оболочке капсулы. Помимо этого, преимуществами применения эмульсий Пикеринга в сфере исследований и практических разработок материалов, контактирующих с живыми системами, является то, что эти стабилизированные твёрдыми наночастицами эмульсии позволяют не использовать опасные поверхностно-активные вещества и проявляют повышенную стабильность, особенно при высоком внутреннем фазовом соотношении.

## **1.5 Эпоксиполимерные композиты, модифицированные наноксидами**

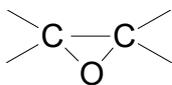
### **1.5.1 Эпоксидные полимеры**

В настоящее время наблюдается стремительный рост производства полимеров и материалов на их основе, проникновение их в самые разные области деятельности человечества. Полимерные материалы с успехом заменяют многие традиционные материалы – металлы, керамику, стекло, древесину и т.д. Технология полимеров открывает широкие перспективы для разработки новых материалов с уникальными свойствами [191].

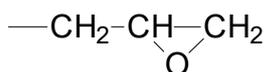
Эпоксидные полимеры входят в число наиболее перспективных материалов, как в России, так и за рубежом, что обусловлено низкой стоимостью, широкой вариативностью технологических параметров - низкой вязкостью исходных

компонентов, легкостью отверждения, малой усадкой, высокой адгезионной способностью, а также высокими механическими свойствами и др [192].

Эпоксидные олигомеры – соединения, содержащие в молекуле не менее двух эпоксидных

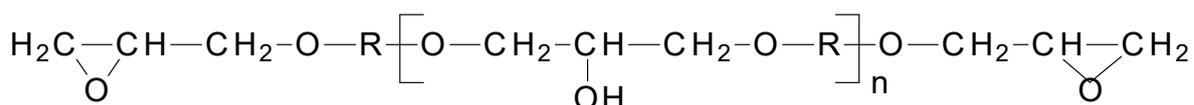


или глицидиловых



групп, способных превращаться в полимеры пространственного (сетчатого) строения.

Наибольшее распространение нашли эпоксидные олигомеры, получаемые из эпихлоргидрина и дифенилолпропана (бисфенола А) (DGEBA), называемые диановыми (олигомеры типа ЭД) общей формулы:



(R-радикал двухатомного фенола или спирта; n=0-10)

Наряду со всеми положительными качествами эпоксидные полимеры, имеют один существенный недостаток – относительно невысокая их теплостойкость, приводящая к резкой потере прочностных свойств, при повышенных температурах, и низкая деформационная устойчивость [193].

Однако, свойства эпоксидных полимеров можно легко регулировать как путем подбора системы эпоксидный олигомер - отвердитель, так и введением активных (модифицирующих) наполнителей. Активные наполнители способны существенно изменять эксплуатационные характеристики материалов - механическую прочность, тепло- и термостойкость, электропроводность, за счет образования на границе раздела полимер – твердая поверхность межфазного адсорбционного слоя [194]. Поэтому их использование является одним из важнейших факторов получения материалов с заданными свойствами.

### 1.5.2 Модификация эпоксидных полимеров наноксидами

Применение наноксидов для модификации свойств полимерных матриц обусловлено их уникальными свойствами, которые связаны с большой площадью поверхности и высокой поверхностной энергией [195]. Термодинамические характеристики поверхностей раздела фаз определяют начальный этап адгезионного

взаимодействия в наполненных гетерогенных системах - адсорбцию, смачивание и растекание полимерного связующего по поверхности наполнителя, формирование границы раздела фаз, пропитку полимерами наполненных и армированных систем [196].

Эпоксидные полимеры могут содержать гидроксильные группы, электроотрицательные атомы, такие как кислород, хлор и пр., которые способны взаимодействовать с поверхностью оксида. С этой точки зрения, понимание характера кислотно-основных межфазных взаимодействий между поверхностью оксида и органическими функциональными группами, имеет решающее значение при определении последующей адгезии и механических свойств [84].

### **1.5.2.1 Моделирование прочностных характеристик и расчет поверхностных взаимодействий**

Основной принцип расчетных работ, связанных с изучением прочностных характеристик композитов, строится на принципе аддитивности и как правило используют следующие физические характеристики: Ван-дер-Ваальсовый объем, молекулярную массу, энергию межмолекулярного взаимодействия и др. [197]. Поэтому, в случае физико-химических поверхностных взаимодействий результаты математического моделирования не совпадают, в большей или меньшей степени, с экспериментом.

В работе [198] проводилось аналитическое моделирование влияния оксида алюминия на прочностные характеристики (модуль Юнга, прочность при разрушении) эпоксиполимерного композиционного материала. Установлено, что микроструктурная неоднородность (модель Кернера) вносит существенный вклад в прочностные характеристики. Также отмечается, что для более точного прогнозирования прочностных характеристик необходимо учитывать взаимодействия в межфазной области.

Зависимость модуля упругости композитов, от содержания наночастиц оксида алюминия, очень хорошо описываются обобщенным уравнением Кернера [199], в рамках данной модели предполагается наличие небольших и плотных агломератов наночастиц. При температурах выше температуры стеклования ( $T_g$ ), эти агломераты теряют свою плотность и распространение трещины возможно, как на границе частица/частица, так и по границе частица/матрица. Также проведена оценка толщины межфазного слоя в зависимости от объемного содержания наполнителя (табл. 1).

Таблица 1. Эффективная толщина межфазной границы (R) наночастица/полимер ниже и выше температуры стеклования ( $T_g$ ) [199].

Образец, об.% $Al_2O_3$	R (нм)	
	20 °C	250 °C
3	58	81
5	50	51
7	35	55
15	30	32

Авторы [200] исследовали корреляцию экспериментальных и теоретических величин прочности на изгиб, модуля Юнга для эпоксидных адгезивов, содержащих оксиды алюминия, цинка, наноглины (слоистый алюмосиликат). В качестве теоретических подходов использовались модели Хашина-Штрикмана, Кернера, Фрэнкла-Акривоса, Пауля, Ишай-Коэна, Николаса-Наркиса. Показано, что для оксида алюминия экспериментальные данные хорошо согласуются с моделью Пауля, которая применима для частиц с хорошей адгезией с полимерной матрицей. Прочностные свойства матрицы, содержащей наноглину хорошо согласуются с моделью Кернера. В рамках метода Николаса-Наркиса показано, что коэффициент концентрации напряжений (K) в ряду  $Al_2O_3$ , ZnO, наноглина соответственно равен 0.88, 1.44, 2.60 (для стеклянных шариков  $K=1.21$ ), увеличение значений K свидетельствует об увеличении дефектов на границе раздела полимер/наполнитель.

Методом молекулярной динамики [201] проведен расчет работы адгезии на границе раздела оксид алюминия/полимер, в зависимости от числа поверхностных гидроксильных групп  $Al_2O_3$ . Показано, что в рамках молекулярного механизма, адгезия эпоксидного полимера зависит от размера молекул прекурсоров, а также количества поверхностных гидроксильных групп (табл. 2).

Увеличение значения работы адгезии связывают с тем, что во второй системе молекула отвердителя более компактна и как следствие более подвижна.

Таблица 2. Работа адгезии эпоксидного полимера в зависимости от количества поверхностных гидроксильных групп [201].

№	Система	Число гидроксильных групп на единицу площади ( $\text{Å}^2$ ) ( $\times 10^2$ )	Работа адгезии ( $\text{Дж/м}^2$ )
1	DGEBA+трибутоксиметил-меламин	4.6	0.11
2	DGEBA+тетраметилолгликолурил	5.2	0.67

Методами молекулярной динамики проведен расчет работы адгезии между эпоксидным полимером (DGEBA+DETA) и различными типами поверхностей  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> содержащих Al-концевые, O-концевые атомы, а также гидроксильрованные на 12% и 75%. Значение для работы адгезии в зависимости от типа концевой группы колеблется от 0.1, до 0.9 Дж/м<sup>2</sup> (табл. 3) [202].

Таблица 3. Работа адгезии (Дж/м<sup>2</sup>) между эпоксидным полимером и различными поверхностными группами на поверхности  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<i>b</i> -Al-Al-O	<i>b</i> -O-Al-Al	<i>b</i> -Al-O-Al	12 % гидроксильных групп	75 % гидроксильных групп
0.70±0.03	0.90±0.07	0.58±0.1	0.39±0.09	0.16±0.10

*b*–внутренний объем кристаллической решетки

Уменьшение адгезии для поверхностей с гидроксильрованной поверхностью связывают с аналогичностью характера водородов на поверхности оксида и полимера (ОН-группы образуются в результате полимеризации), которая в конечном итоге приводит к отталкиванию.

В работе [203] проводилось моделирование влияния размера наночастиц оксида алюминия на механические характеристики полимерного композита. Предполагалось, что между наполнителем и полимерной матрицей существуют только Ван-дер-Ваальсовы и электростатические взаимодействия, размер частиц варьировался от 6 до 10 Å, модельная полимерная матрица состояла из DGEBA и алифатического аминного отвердителя (рис. 35).

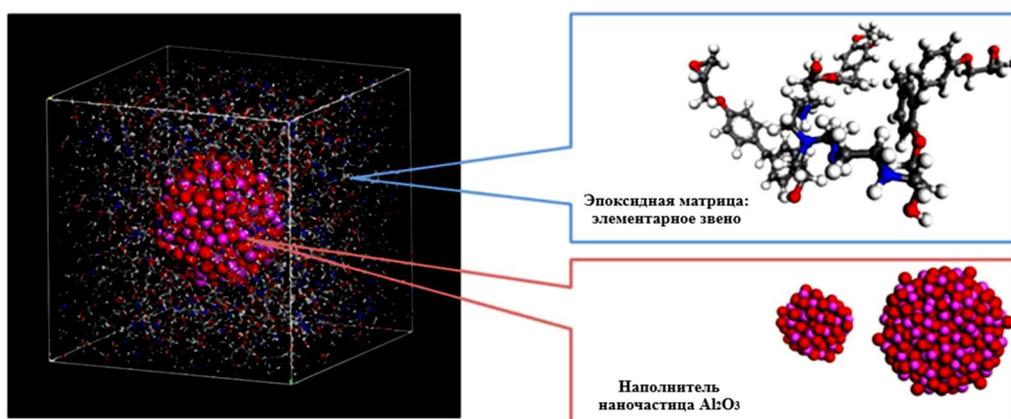


Рисунок 35. Модель полимерной матрицы на основе DGEBA и аминного отвердителя, наполненная частицами оксида алюминия (6-10 Å). Адаптировано из [203].

Показано, что с увеличением размера частиц, модуль Юнга уменьшается с 6.2 ГПа (для частицы с размером 6 Å) до 4 ГПа (10 Å) (3.4 ГПа для полимерной матрицы). Модуль сдвига уменьшается с 2.3 ГПа (для 6 Å) до 1.5 ГПа (для 10 Å) (1.2 ГПа для полимерной матрицы)

Проанализирован механизм адгезии между поверхностью оксида алюминия и эпоксидного олигомера с использованием методов молекулярной динамики в рамках теории функционала плотности (DFT) [204] (рис. 36). Расчеты DFT показывают, что гидроксильные группы эпоксидной смолы взаимодействуют с поверхностью оксида алюминия с образованием водородных связей, которые работают в качестве основной силы для сцепления. Были построены три модели: модели А и Б состоят из фрагмента молекулы олигомера и гидроксильрованной поверхности  $\gamma$ -оксида алюминия, и модель В состоит из фрагмента молекулы олигомера и негидроксильрованной поверхности  $\gamma$ -оксида алюминия.

Расчетные энергии адгезии ДГЭБА для моделей А и В 0.682 эВ (15.7 ккал / моль) и 0.671 эВ (15.5 ккал / моль), соответственно. Гидроксильная группа молекулы адгезива образует три водородные связи с поверхностью: одна образована между атомом Н адгезивной молекулы и атомом кислорода гидроксильной группы на поверхности, а две другие образуются между атомом О адгезивной молекулы и атомами Н в протонированной связи Al–O–Al. Расстояния водородных связей, находятся в диапазоне от 1.8–2.2 Å. Бензольные кольца и эфирные группы не могут внести значительный вклад в адгезионное взаимодействие. Они могут сыграть решающую роль в механическом аспекте, например, жесткости полимера.

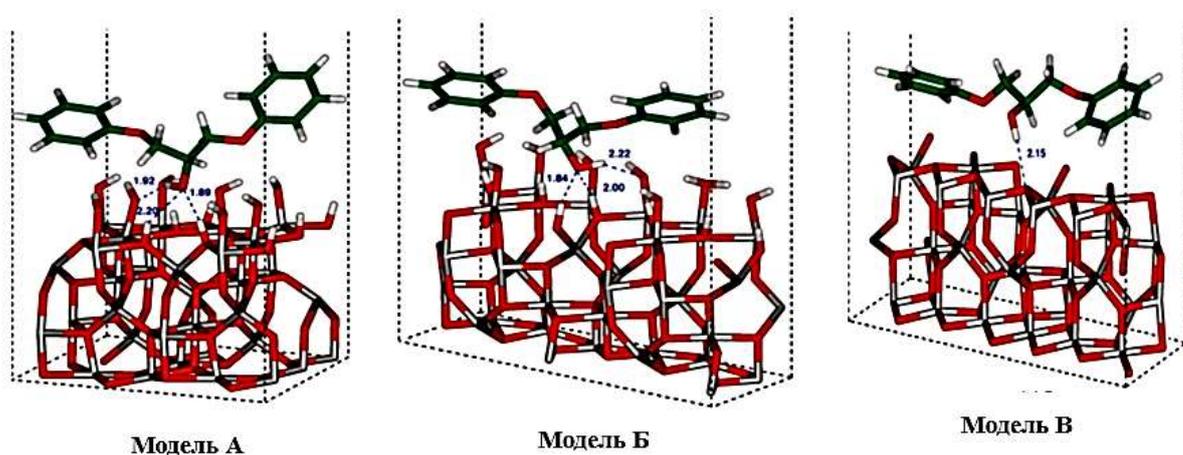


Рисунок 36. Оптимизированные структуры моделей А и Б на границе олигомера и поверхности оксида алюминия 2×1 (А) и 1×2 (Б) суперячеек гидроксильрованного и негидроксильрованного (В)  $\gamma$ -оксида алюминия (001). Длины водородных связей приведены в Å. Адаптировано из [36].

Сравнение моделей А и Б с моделью В показывает, что предварительная обработка поверхности подложки водой, в результате чего на поверхности появляются гидроксильные группы и образуются водородные связи на границе раздела между клеем и подложкой, имеет важное значение. Расчеты DFT показали не только стабильные структурные комплексы между олигомером и поверхностью, но и энергию адгезии и силу адгезии. Энергия адгезии для моделей А, Б, и В составляет 0.682, 0.671 и 0.411 эВ, соответственно. Адгезионные силы для моделей А, В и С равны  $6.2 \cdot 10^2$ ,  $6.1 \cdot 10^2$  и  $3 \cdot 10^2$  МПа, соответственно. При этом, наличие молекул воды на поверхности оксида алюминия увеличивает энергию адгезионного взаимодействия эпоксидного олигомера с 46 до 69 кДж/моль [205].

В работе [206] было проведено моделирование межфазных взаимодействий на границе кремнезем/эпоксидный полимер с использованием методов молекулярной динамики. Показано, что непосредственное химическое взаимодействие отсутствует, на границе раздела фаз существуют только Ван-дер-Ваальсовы и электростатические взаимодействия. Кроме этого, с увеличением числа сшивок в эпоксидном полимере увеличивается отталкивание между кремнеземом и эпоксидным полимером, за счет изменения электронных плотностей на азоте, кислороде, углероде в эпоксиаминных системах [207].

Количественная оценка величины температуры стеклования ( $T_g$ ), в зависимости от содержания нанодисперсной фазы, проведена с использованием полуэмпирического метода, предложенного А.А. Аскадским и В.И. Кондращенко (Институт элементоорганических соединений РАН) [208-209]. Подход основан на представлении повторяющегося звена полимера в виде набора ангармоничных осцилляторов, которые описывают термическое движение атомов в поле внутри- и межмолекулярных сил, включая слабые дисперсионные силы, диполь-дипольные взаимодействия, водородные и химические связи. На основании предложенной методики проведен теоретический анализ влияния наночастиц на температуру стеклования ( $T_g$ ) и модуль упругости циклоалифатической эпоксидной смолы [210] в зависимости от их концентрации, формы, количества функциональных групп и т.д. Показано, что наибольшее влияние на изменение  $T_g$  оказывают цилиндрические нанотрубки, поверхность которых модифицирована ОН-группами, приводящими к образованию водородных связей; наименьшее – сферические наночастицы. Модуль упругости нанокомпозитов при введении наночастиц  $\text{SiO}_2$  возрастает в 1.15 раза при их массовом содержании до 20%. Необходимо отметить, что данная модель учитывает только электростатические взаимодействия.

При анализе данных полученных с использованием математических подходов необходимо учитывать ряд факторов, связанных с тем, что любая модель оперирует параметрами, закладываемыми исследователем, поэтому не совпадение расчета с экспериментом может быть связано с некорректностью выбранного математического аппарата или не учетом ряда параметров. Например, в качестве упрощения расчета, большинство подходов учитывает только дисперсионные взаимодействия. Однако, в случае с полимерными композитами, не зависимо от выбранного математического подхода, отмечается влияние межфазной границы, образующейся при формировании материала. В последние 10 лет появились работы на основе компьютерного моделирования с использованием подходов на основе методов молекулярной динамики или теории функционала плотности, учитывающих образование водородных связей. Ограничивающим фактором в компьютерном моделировании является природа полимерной молекулы, содержащая большое количество виртуально подвижных атомов, затрудняющая включить в расчет более одной, «упрощенной» молекулы.

#### **1.5.2.2 Полимерные композиты в системе эпокидный олигомер/нанооксид**

Модификация свойств традиционных эпоксиполимерных материалов, с целью расширения областей их практического применения, с использованием наночастиц – широко применяемая практика в современном материаловедении [211]. При этом, имеется значительное число работ, в которых обсуждается взаимное влияние как наночастиц оксидов, так и компонентов полимерной матрицы на структуру формирующегося композита

В работе [212] на основании калориметрических измерений систем на основе DGEBA наполненных различным содержанием нанооксида кремния было показано, что введение в олигомер оксида кремния (15 нм) до 40 мас.%, никаких изменений в температуре стеклования по сравнению с чистым олигомером не вызывает ( $T_g=256$  К). В то же время, введение оксида алюминия (13-40 нм) [213-214] приводит к существенному увеличению температуры стеклования, что может быть объяснено уменьшением подвижности молекул олигомера вследствие образования химических связей на границе раздела оксид/олигомер (рис. 37).

При модификации эпокси-ангидридного полимера золем оксида кремния (частицы 20 нм) [215-216], также не наблюдается изменения температуры стеклования, однако значительно увеличивается модуль Юнга, трещиностойкость (табл. 4).

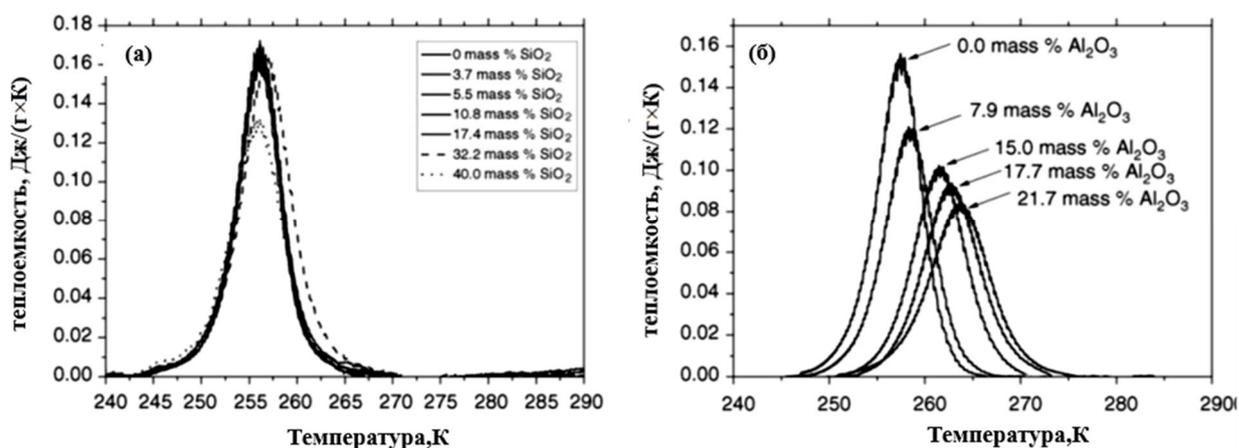


Рисунок 37. Кривые ДСК систем на основе диглицидилового эфира бисфенола А (DGEBA) и наночастиц оксида кремния (а) и алюминия (б). Адаптировано из [213-214].

По данным атомно-силовой и электронной сканирующей микроскопии наночастицы оксида кремния не образуют прочных связей по границе раздела фаз, зона разлома характеризуется адгезионным типом разрушения межфазной границы. При этом авторы выделяют два механизма упрочнения композиционного материала: (а) локализация полосы сдвига при пластической деформации, инициированная концентрацией напряжений вокруг периферии наночастиц кремнезема, и (б) нарушение сцепления между наночастицами и полимером с последующим «разрыхлением» и образованием пористой структуры эпоксидного полимера. При этом увеличение содержания наночастиц увеличивает зону пластической деформации.

Таблица 4. Изменение температуры стеклования ( $T_g$ ), модуля Юнга ( $E$ ), трещиностойкость ( $K_{Ic}$ ), энергия сдвига ( $G_{Ic}$ ) для эпоксидангидридного полимера в зависимости от содержания оксида кремния.

Содержание SiO <sub>2</sub>		$T_g$ , °C (ДСК)	$T_g$ , °C (ДМА)	$E$ , ГПа	$K_{Ic}$ , МН м <sup>-3/2</sup>	$G_{Ic}$ , Дж/м <sup>2</sup>
Мас.%	Об.%					
0	0	143	153	2,96	0,59	103
4.1	2.5	137	152	3,20	1,03	291
7.8	4.9	136	154	3,42	1,17	352
11.1	7.1	141	151	3,57	1,18	343
14.8	9.6	138	152	3,60	1,29	406
20.2	13.4	138	150	3,85	1,42	461

В работе [217] использовали два типа оксида алюминия: без температурной обработки и после изотермической выдержки при 600 °С в течении 4 часов. Насыпная плотность для необработанного и кальцинированного оксида алюминия соответственно составляли 2.23 и 3.18 г/см<sup>3</sup>. В результате термической обработки из рентгеноаморфного оксида алюминия формируется  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и происходит образование агломератов до 100 нм. Были приготовлены составы с содержанием наполнителя от 0.5 до 2 мас.%, увеличение доли наполнителя более 2 мас.% приводит к агломерации, с размером от 170 нм. Образованием агломератов объясняют более сильное помутнение образцов полимера при одинаковых содержаниях наполнителей. Температура стеклования для образцов содержащих необработанный оксид алюминия составляет около 58 °С для степени наполнения 0.5 мас.% и для кальцинированного 55 °С для наполнения 1 мас. %. Данный факт можно связать с лучшей дисперсией необработанного оксида алюминия в объеме полимера. Увеличение содержания наполнителя приводит к пространственным затруднениям при формировании полимерной трехмерной структуры. По данным динамического механического анализа (ДМА), введение необработанного оксида алюминия в матрицу до 1.5 мас.% приводит к увеличению модуля эластичности на 25 % (с 1947 до 2439 МПа) растягивающее напряжение при разрыве и деформация при разрыве максимальна у образцов с наполнением 0.5 мас.% (с 34 до 43 МПа и с 2.5 до 3.5 % соответственно). Для кальцинированного оксида алюминия приведенные значения уменьшаются по сравнению с полимерной матрицей. Можно предположить, что ослабляющий эффект для прокаленного оксида алюминия связан с неоптимальной дисперсией или более низкой межфазной адгезией с полимерной матрицей. Также при введении необработанного оксида алюминия улучшалась смачиваемость эпоксидного адгезива.

Определены кинетические параметры реакции поликонденсации в присутствии наноксидов алюминия методом Авраами [218]. Максимальный тепловой эффект реакции наблюдался для системы, содержащей 0.5 мас.% оксида алюминия: 0 – 521; 0.5 – 553; 2 – 549; 5 – 486 Дж/(г-эпокси). Это означает, что увеличение количества наноксидов алюминия имеет обратное влияние на формирование полимерной сетки. Это связывают с формированием топологических ограничений, создаваемых в ходе образования эпоксидной сети. Показано, что введение оксида алюминия приводит к снижению общего порядка реакции при 70 °С с 0.88 до 0.73 при содержании оксида алюминия 2 мас.%. Константа скорости при температурах изотермической выдержки до 85 °С увеличивается (в среднем на 80-90 %), а при температуре выдержки 90 °С уменьшается на 20-15 %. При этом как следует из

рисунка 38 в зависимости от температуры изотермической выдержки наблюдается различный характер изменения порядка реакции.

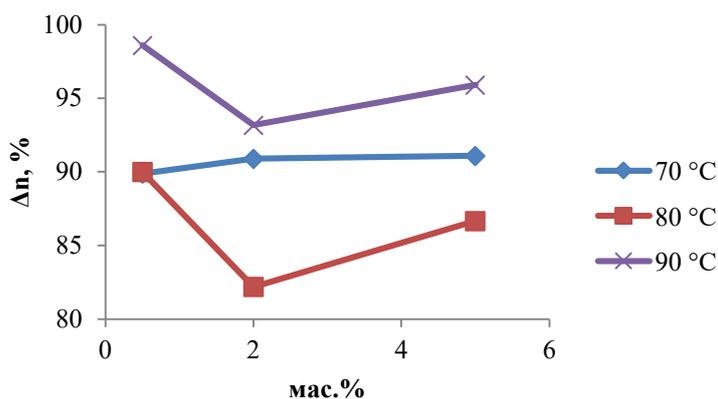


Рисунок 38. Изменение порядка реакции между эпоксидным олигомером (DGEBA) и наноксидом алюминия в зависимости от температуры изотермической выдержки.

Изучена кинетика термической деградации полимерного композиционного материала наполненного оксидом алюминия [219], с использованием различных моделей расчета (Коатса-Редферна, ван-Кревелена, Хоровитца-Метцгера, Киссенджера, Флинна-Уэла-Озавы). Разложение полимерной матрицы описывается механизмом с радикальным распадом. Для композита показано, что при медленных скоростях нагрева (до 10 °C/мин) процесс разложения имеет первый порядок и лимитируется диффузионными процессами. При быстрых скоростях нагрева (более 15 °C/мин) тепловой механизм разложения начинается на случайных отдельных частицах.

Добавка оксида алюминия приводит к снижению теплового эффекта реакции, вследствие нарушения стехиометрии [220]. Так количество отвердителя ДETA было увеличено с 11г/100г олигомера (стехиометрическое соотношение) до 14г/100г для достижения максимального теплового эффекта. Введение оксида алюминия приводит к ускорению процесса поликонденсации. Выдвинуто предположение, что поверхностные гидроксильные группы оксида алюминия, подобно аминам [221], могут раскрывать эпоксидный цикл, проявляя таким образом «каталитический» эффект (температура отверждения 25 °C). Также показано, что до степени полимеризации 50 % кинетика процессов зависит от протекающих химических реакций, после 50 % - преобладает диффузионная составляющая.

Изучены термофизические свойства эпоксидного композита на основе диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЕБА) содержащего наночастицы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (менее 50 нм) [222]. Показано, что наибольшее увеличение температуры стеклования

(до 26%) наблюдается при содержании наполнителя 10 % (с 81 до 110 °С). При этом тепловой эффект реакции увеличился на 9 % (с 106 до 117 кДж/моль). Данный факт авторы связывают с возможным взаимодействием на границе раздела наполнитель/полимер и ограничением подвижности молекул олигомера в граничной области. Также указано, что при указанной концентрации нано-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> достигается оптимальная гомогенизации смеси.

Авторы [223] использовали наноксид алюминия для модификации эпоксисмоляных смол с использованием метода смешивания суспензии при различных уровнях концентрации наполнителя, начиная от 2.5 до 20 % мас. Анализ СЭМ показал, что частицы равномерно диспергированы при концентрациях оксида алюминия ниже 5 мас. %, при более высоких концентрациях, наночастицы как правило, агломерированы. Для образцов с содержанием 5 масс. % оксида алюминия наблюдалось максимальное увеличение температуры стеклования (с 257 до 269 °С), прочности на изгиб (со 100 до 120 МПа) и модуля упругости (с 3.5 до 3.8 ГПа). На основании оценки работы адгезии выдвинуто предположение о наличии межфазных взаимодействий между наполнителем и полимерной матрицей и ключевой роли граничного слоя в улучшении характеристик. Было рассчитано, что для сферических частиц оксида алюминия диаметром 15 нм, величина межфазного слоя составляет порядка 6.75 нм и в этом случае межфазный модуль упругости в 3 раза выше модуля полимерной матрицы (7.05 против 2.35 ГПа). Такое увеличение жесткости связывают с увеличением плотности сшивок в граничном слое.

Методом рентгендифракционной спектроскопии (NEXAFS) были исследованы границы разлома эпоксиполимерного композиционного материала содержащего от 10 до 50 мас.% α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [224]. Установлено, что углеродный спектр на поверхности частицы наполнителя одинаков для всех составов независимо от содержания оксида алюминия, что свидетельствует о когезионном типе распространения трещины вблизи зерна оксида при разрушении материала. Поскольку рентгеновское излучение проникает на глубину около 6 нм и углеродный спектр на поверхности оксида идентичен спектру углерода в объеме образца, можно предположить, что граничный слой должен превышать указанное значение. Когезионный тип разрушения свидетельствует о наличии прочных ковалентных связей на границе раздела твердая фаза/полимер, превосходящих по своей прочности связи в полимерной матрице, однако природа этих связей не установлена.

В работе [225] для идентичной полимерной системы (продукт реакции бисфенола А и эписилоксидина с отвердителем) введение наноразмерного оксида алюминия в количестве 2-3 об.% позволило повысить модуль упругости с 3 ГПа до 3.8 ГПа и прочность на изгиб увеличилась со 100 МПа до 130 МПа.

Проведено комплексное изучение влияния наночастиц  $\text{TiO}_2$  (2-40 нм, 0.5-2 мас.%) на кинетические, прочностные, тепломеханические характеристики полимерной матрицы [226]. Показано, что введение оксида титана в количестве 1 мас.% приводит к увеличению температуры стеклования до 129 °С (увеличение на ~ 10 %), модуль упругости увеличился с 2.9 для полимерной матрицы до 3.15 ГПа для полимерной матрицы содержащей наночастицы, прочность на изгиб увеличилась на 6%. Энергия активации процесса поликонденсации увеличилась с 186 кДж/моль для полимерной матрицы до 205 кДж/моль для модифицированного полимера. Температура начала термического разложения увеличилась на 7 %, до 355 °С. Что связывают с однородностью распределения частиц в объеме композита, при степени наполнения 1 мас.%, позволяющим более равномерно перенаправить поступающее извне тепло и аккумулировать его на неорганическом компоненте в большем количестве.

Таким образом наноксиды способны существенно менять механические и физико-химические характеристики композитов за счет образования межфазного адсорбционного слоя на границе раздела полимер–наполнитель. Введение наночастиц приводит к тому, что полярные группы молекул полимера, при образовании граничного слоя, стремятся компенсировать поверхностный заряд частицы, ориентируясь определенным образом. Это означает, что управление поверхностными свойствами ультрадисперсных частиц-наполнителя имеет первостепенное значение при проектировании полимерных композитов.

### **1.5.2.3 Формирование адгезионных контактов между эпоксидным олигомером и металлическим субстратом**

Хорошо известно [227], что в большинстве случаев поверхность металла покрыта слоем его оксида, в следствии окисления на воздухе. Поэтому, формирование межфазной границы в органо-неорганическом композите можно изучать и с точки зрения формирования адгезионных контактов между полимером и металлическим субстратом (рис. 39).

Хорошо известно, что адгезия, измеренная в реальных системах, зависит от геометрических факторов, таких как площадь контакта и расстояния между адгезивом и субстратом, а также характером взаимодействия в адгезионных системах [229]. Если пренебречь ковалентными химическими связями, которые действуют только в определенных случаях, силы адгезии определяются дисперсионной и кислотно-основной (донорно-акцепторной) составляющей. Предполагается, что

дипольные силы незначительны, а водородные связи могут рассматриваться как подвид кислотно-основных взаимодействий.

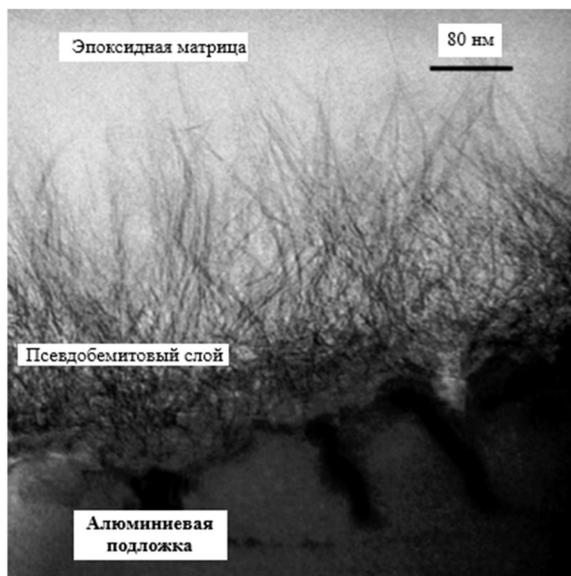


Рисунок 39. Межфазная граница адгезионного контакта эпоксидного связующего на алюминиевой пластинке. Адаптировано из [228].

Величина таких взаимодействий зависит от химического строения поверхности адгезива и наличия адсорбционных слоев, которые могут быть вызваны примесями, модификаторами, обрабатывающими агентами или водой, которая всегда присутствует на поверхности. Если твердые частицы диспергируются в жидкой среде, в дополнение к вышеупомянутым силам взаимодействия, накладываются структурообразующие силы, связанные с формированием структур, на подобии двойного электрического слоя [230].

В настоящее время, для изучения вклада кислотно-основных взаимодействий между поверхностными активными центрами «субстрата и адгезива» широко используются теории и модели расчета, основанные на определении свободной поверхностной энергии по краевому углу смачивания. В качестве примеров можно привести методы: ОВРК (метод Оунса-Вендта-Рабея-Кьельбле), Фоукса, Ву, Гудаван Осса-Чадхури [231]. Необходимо отметить, что исследование адгезионного контакта представляет собой достаточно сложную задачу с точки зрения стандартизации экспериментальных образцов и условий измерений. Также метод имеет ограничения связанные с невозможностью измерения краевого угла смачивания у некоторых объектов (твердые покрытия, взаимодействия на поверхности наночастиц).

Для эпоксиполимерных систем в работах [83-84] было показано влияние природы эпоксидного олигомера, отвердителя на формирование адгезионного контакта с учетом различных металлических субстратов. Для всех поверхностей рассчитывались свободная поверхностная энергия (СПЭ) ( $\gamma_s$ ) и ее составляющие – дисперсионная ( $\gamma_s^d$ ) и кислотно-основная ( $\gamma_s^{ab}$ ). Искомой оценкой кислотности и

основности, является параметр кислотности D (метод Бергера), представляющий собой разницу в значениях  $\gamma_s^{ab}$  исследуемой поверхности s для тестовых оснований Льюиса (анилин и формамид) и кислот (88%-ный раствор фенола в воде и глицерин) с приблизительно одинаковыми значениями составляющих СПЭ:

$$D=2[(\gamma_s^{ab}(\text{анилин}))^{1/2} + (\gamma_s^{ab}(\text{форма́мид}))^{1/2}] - 2[(\gamma_s^{ab}(\text{фенол}))^{1/2}+(\gamma_s^{ab}(\text{глицерин}))^{1/2}].$$

Определенный таким образом, параметр кислотности выражает разницу в смачивании исследуемой поверхности тестовыми основаниями и тестовыми кислотами. Значение  $D>0$  говорит о преимущественной кислотности поверхности,  $D<0$  – о преимущественной основности (табл. 5).

Как видно из таблицы 5 все эпоксидные производные имеют кислотный тип поверхности. Поэтому, в приведенных работах отмечается, что кроме когезионных и адгезионных свойств эпоксидных полимеров, в вопросе обеспечения работоспособности композиционной конструкции важное значение имеют и кислотно-основные взаимодействия между адгезивами и субстратами.

Таблица 5. Полная свободная поверхностная энергия ( $\gamma_s$ ); дисперсионная и кислотно-основная составляющие СПЭ ( $\gamma_s^d$  и  $\gamma_s^{ab}$ ); параметр кислотности (D) некоторых эпоксиполимерных адгезивов по данным [84].

№	Образец	$\gamma_s$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma_s^d$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma_s^{ab}$ , мДж/м <sup>2</sup>	D, (мДж/м <sup>2</sup> ) <sup>1/2</sup>
1	ЭД-20+ДЭТА	42.9	36.1	6.8	6.8
2	ПЭФ-3А+ДЭТА	42.3	34.4	7.9	4.0
3	ПДИ-3А+ДЭТА	38.0	31.2	6.8	2.8
4	ЭД-20+УП-583Д	48.1	30.2	17.9	2.8
5	ПЭФ-3А+ УП-583Д	44.7	35.2	9.5	1.8
6	ПДИ-3А+ УП-583Д	46.5	30.8	15.7	2.5

Эд-20 – Эпоксидиановый олигомер, ПЭФ-3А - Низкомолекулярный эпоксиуретановый каучук; ПДИ-3А – эпоксидированный каучук, ДЭТА - диэтилентриамин, УП-583Д - продукт конденсации формальдегида и фенола с ДЭТА

В работе [232] наноразмерный оксид алюминия (60-100 нм) использовали для улучшения адгезии клеевых соединений стальных пластин. Результаты показали, что прочность адгезии резко возросла при добавлении нано- $Al_2O_3$  в эпоксидный клей по сравнению с чистой полимерной матрицей. Для образца с 2 мас% нано- $Al_2O_3$ , адгезионная прочность увеличилась в четыре раза (с 3.8 до 18.2 МПа). Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было показано, что на межфазной

границе электронакцепторные поверхностные атомы кислорода оксида алюминия образуют общую электронную пару с углеродом C=O, C–O, карбоксильных групп олигомера.

Исследовано влияние наночастиц оксида кремния (20 нм) на адгезионную прочность сцепления на границе сталь/эпоксидное связующее (эпоксидиановый олигомер-амин) [233]. Введение нано-кремнезема в эпоксиполимерную матрицу привело к заметному повышению прочности на сдвиг и растяжение. При увеличении содержания оксида кремния от 0 до 1,5 масс. % прочность на сдвиг и растяжение увеличивается с 22.6 до 29.2 МПа (с увеличением на ~ 29%) и с 27 до 35 МПа (с увеличением на ~ 30%), соответственно.

В работе [234] были исследованы состав и размер межфазной границы, возникающей при адгезии эпоксидного полимера на алюминиевой подложке методами спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (electron energy loss spectroscopy (EELS)) в просвечивающем растровом электронном микроскопе.

Показано, что градиент  $\pi$ - $\pi^*$  перехода для углерода ароматического кольца от нанопористого оксида алюминия, образующегося на поверхности алюминиевой подложки в объем полимера, продолжается на расстоянии  $90 \pm 15$  нм. При этом, наблюдается изменение градиента содержания аминного отвердителя от 25 об.% в полимере до 80 об.% на границе раздела оксид/полимер, что может иметь серьезные последствия при передаче нагрузки от эпоксидной матрицы к подложке.

В работе [228] для улучшения адгезии на границе раздела алюминиевая пластинка/эпоксидный полимер (DGEBA+полиамид) пластину предварительно кипятили в воде в течении 60 секунд. В результате наблюдалось увеличение количества гидроксильных групп (по данным ИК-спектроскопии) и площади поверхности, вследствие образования пористого псевдобемитового слоя, который хорошо пропитывается связующим (рис. 40). В результате, прочность на отрыв эпоксидного связующего возросла в 2 раза, с 9 (необработанная поверхность) до 17-19 МПа. При этом, разрушение происходит по когезионному типу.

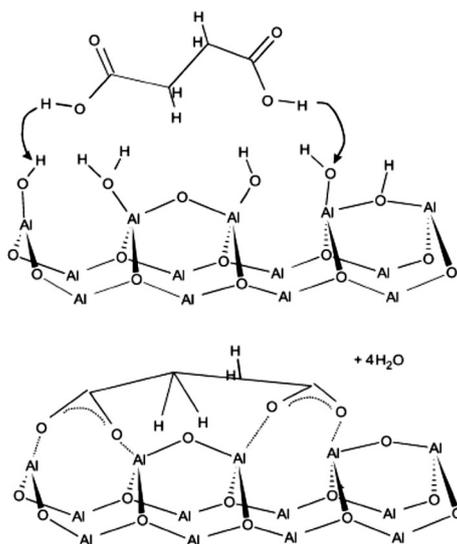


Рисунок 40. Предполагаемая схема образования химических связей на поверхности гидроксированного оксида алюминия при его взаимодействии с эпоксидным связующим [228].

В работе [235] проводилось изучение влияние различных способов обработки стальной поверхности на межфазное взаимодействие с эпоксидным связующим (DGEBA+амин/амид) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Обработка проводилась с использованием предварительного термического нагрева до 250 °С в течении 8 мин (13.8 % OH-групп), щелочной выдержки в NaOH при 70 °С (8 мин) (17.4 % OH-групп), в боратном буфере при pH=8.2 1 час (30,0 % OH-групп), обработка водной плазмой (49.1 % OH-групп). Механизм адсорбции был изучен, в основном, путем исследования O 1s и N 1s XPS пиков. Поскольку никаких изменений в форме O 1s-пиков не наблюдается авторы сделали заключение, что эпоксидный олигомер с поверхностью оксида железа не взаимодействует.

Из анализа N 1s пика, можно сделать вывод, что количество адсорбированных молекул отвердителя не зависит от гидроксильной фракции оксидного слоя. При этом наблюдается два различных механизма соединения между азотом в амин/амидных группах и поверхностью оксида: через кислотно-основные взаимодействия между электронной парой азота и катионом металла (кислота Льюиса) и через Бренстедовское взаимодействие между гидроксильным водородом и не поделенными электронами атома азота (рис. 41).

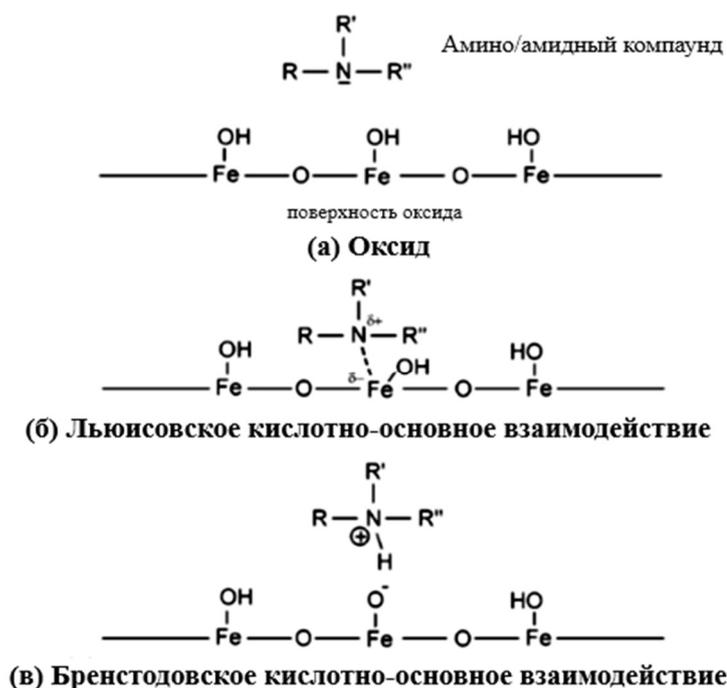


Рисунок 41. Предполагаемая схема образования химических связей на поверхности гидроксильированного оксида железа при его взаимодействии с аминным отвердителем. Адаптировано из [235].

Управление смачиваемостью требует глубокого понимания взаимодействия между твердой поверхностью и жидкостью, которое также связано кислотно-основными взаимодействиями. Анализ литературных данных позволяет утверждать, что модифицирование эпоксидного олигомера оксидами уменьшает остаточные напряжения на границе раздела, улучшает смачивание связующим поверхности субстрата и регулирует механизм разрушения приповерхностных слоев полимерной матрицы. Кроме того, модифицирование позволяет существенно расширить диапазон их физико-механических характеристик для получения материалов с необходимыми свойствами. И если для полимеров имеются данные о влиянии природы компонентов полимерных матриц на адгезионные характеристики, то для композитных составов эти данные практически отсутствуют.

Таким образом, свойства эпоксидных полимеров можно изменять, например, путем модификации их молекулярной архитектуры, т.е. путем изменения плотности химических связей повышать эксплуатационные характеристики. Высоко сшитые эпоксидные матрицы, однако, часто являются более хрупкими из-за уменьшения пластической деформации. Кроме того, локальные концентрации напряжений могут вызывать самопроизвольное образование трещин [236]. Поэтому, одной из основных целей многих исследователей, является обеспечение эпоксидным полимерам повышенной вязкости разрушения, но без значительного ущерба для других важных характеристик, таких как прочностные и термомеханические.

Введение неорганических нанонаполнителей, позволяет улучшить ударную вязкость полимеров и другие важные свойства, такие как износостойкость и электрическое сопротивление. Тем не менее до сих пор, высокие материальные затраты, сложности и ограничения в технологии производства препятствуют использованию этих нанокомпозитов в крупном промышленном масштабе. В частности, еще есть трудности, связанные с распределением отдельных наночастиц однородно в полимерной матрице.

Наночастицы характеризуются высокой удельной поверхностью и однородным распределением частиц. Например, в объеме композита  $50 \text{ мкм}^3$  с содержанием наполнителя 3 об.% будет только 3 частицы с размером (10 мкм), а для частицы 100 нм их количество может достигать 3 000 000 [237]. В этом заключается эффект влияния размерности частиц на механические свойства: распространяющаяся трещина будет взаимодействовать с гораздо большим количеством частиц в нанокомпозите, чем в микрокомпозите. Увеличение дисперсности наполнителя в хрупких полимерных композитах является перспективным направлением, чтобы улучшить ударную вязкость, микроструктурное совершенствование композитов путем минимизации размера потенциальных дефектов (например, включений, агломератов).

При этом, экспериментально было показано, что взаимодействие между наночастицами и эпоксидной матрицей, зависит от физико-химических особенностей поверхности частиц и она имеет большое влияние на процессы, протекающие на границе раздела фаз [238]. Кроме адгезионных и когезионных свойств эпоксидных полимеров, в вопросе обеспечения работоспособности композита, важное значение имеют кислотно-основные взаимодействия между адгезивом и субстратом. В зависимости от природы субстрата, на межфазной границе могут протекать донорно-акцепторные, электростатические, Ван-дер-ваальсовы взаимодействия, образовываться водородные связи. Водородные связи являются одним из видов Льюисовских кислотно-основных взаимодействий, в которых к кислотным или электрон-акцепторным группам, кроме водорода, могут относиться электрон-дефицитные поверхностные атомы металлов в оксидах, электрофильный углерод карбоксильных, спиртовых групп. К Льюисовским основным центрам относят элементы с высокой электроотрицательностью (кислород, галогены, азот аминогруппы и др.), нескоординированный кислород на поверхности оксидов.

Адгезия на границе раздела фаз имеет важное значение не только в клеевых соединениях. Когда частицы диспергируются в жидкой среде, качество распределения зависит от прочности адгезионного контакта между средой и

поверхностью частицы. Использование поверхностей оксидов с различной кислотностью или основностью, имеет важное значение для контроля адгезии матричного полимера с армирующими твердыми частицами. В случае полимерных композиционных материалов, варьируя прочность сцепление матричного полимера с поверхностью армирующего оксидного наполнителя возможно получить как более жесткие, так и более пластичные композиты. Механические свойства таких полимерных матриц сильно зависят от межфазной адгезии и кислотно-основные взаимодействия улучшают механические свойства, такие как модуль упругости, прочность на изгиб, ударная вязкость и др.

Наночастицы меньше деформируют полимерную матрицу, поскольку лучше интегрированы в полимерную микроструктуру [239]. В связи с вышесказанным, наполнители для эпоксидных полимеров должны обладать более высокой жесткостью, чем полимер, чтобы увеличить жесткость композита, более высокой удельной поверхностью, наличием хорошего межфазного контакта для повышения прочности и возможностью контролируемой передачи разрушающего напряжения от матрицы к наполнителю, и предпочтительно малые размеры, чтобы уменьшить локальные концентрации напряжений и для генерации высокой прочности.

## 1.6 Заключение по главе

Кисотно-основные взаимодействия определяют многие практически значимые характеристики наночастиц: для водных систем это формирование двойного электрического слоя и заряда поверхности, диссоциация молекул слабых электролитов, формирование гетероагрегатов и органо-неорганических гибридов. Для полимерных систем, имеющих полярные группы, введение наночастиц приводит к донорно-акцепторным взаимодействиям, ориентирующим молекулы полимерной матрицы с образованием надмолекулярных структур, придающих материалу новые свойства.

Количественные и качественные характеристики кислотно-основных свойств поверхности зависят от метода исследования, параметров окружающей среды. Потенциометрическое титрование является удобным методом для исследования кислотно-основных свойств наночастиц в водно-солевых системах. Оксиды и наноструктурированные полисахариды, за счет взаимодействий с молекулами воды, формируют двойной электрический слой на границе раздела фаз. При этом, баланс поверхностных кислотных (акцепторных) и основных (донорных) центров будет определять способность поверхности наночастиц вступать в кислотно-основные взаимодействия с другими молекулами, ионами, частицами. Для индивидуальных соединений расчет кислотно-основных свойств соединений в водно-солевых системах имеет устоявшиеся алгоритмы, базирующиеся на теории двойного электрического слоя в случае оксидов и теории электролитической диссоциации слабых электролитов в случае полисахаридов и органических водорастворимых молекул. В то же время, для гибридных систем, например оксид/органическая молекула, оксид/полисахарид, кислотно-основные параметры частицы *in situ* можно оценить лишь косвенно, по изменению ее дзета-потенциала. Поэтому подбор однотипного расчетного подхода для анализа данных потенциометрического титрования растворов слабых кислот и оснований, водных дисперсий оксидов, нанокристаллических производных биополимеров, а также смешанных систем на их основе является актуальной научно-практической задачей.

По сравнению с микросостоянием, наноуровень, ставит новые задачи перед исследователем, связанные с изменением или появлением новых поверхностных характеристик, зависящих как от предыстории образца, так и параметров окружающей среды. Поэтому, контроль за свойствами поверхности – один из важнейших инструментов в получении материалов с воспроизводимыми параметрами. Таким образом, следующей задачей исследования будет выявление особенностей кислотно-основных свойств поверхности наночастиц оксидов,

наноструктурированных полисахаридов в зависимости от способа получения, ионной силы, pH раствора, стабилизирующих молекул или частиц и пр.

Нанооксиды, нанокристаллические полисахариды, а также материалы на их основе могут быть использованы в качестве катализаторов, носителей лекарств, сорбентов и других конструкционных или функциональных материалов с новыми свойствами. При этом, одним из ключевых вопросов, определяющих фундаментальные основы получения подобных систем, является взаимодействие исходных компонентов на границе раздела фаз. Наблюдается существование всего спектра физических и химических связей – от Ван-дер-Ваальсовых до водородных и ковалентных. Важным фактором в регулировании взаимодействия на границе раздела фаз при получении оксид-органических гибридов, является управление межфазными кислотно-основными взаимодействиями. В связи с этим, установление влияния кислотно-основных свойств оксида и органических молекул различного строения (протонные и апротонные центры) на формирование органо-неорганического гибрида типа «ядро/оболочка» один из ключевых вопросов, например при проектировании новых форм препаратов для доставки лекарств.

Образование гибридных систем между поверхностью оксида и органической молекулой может протекать не только в водных средах, но и при формировании наноструктурированных матриц, имеющих электронакцепторные и электрондонорные центры (Льюисовские кислотно-основные центры) в молекуле олигомера наночастицами. Например, эпоксидных. Кислотная природа эпоксидного полимера, за счет наличия электрон-акцепторных центров (кислород оксиранового цикла и OH-групп), при введении оксида с электрон-донорными центрами, позволяет формировать новые надмолекулярные структуры не только за счет электростатического, но и химического взаимодействия. Экспериментальные данные отрывочны, не систематизированы и нет связи с кислотно-основными свойствами поверхности оксида. Поэтому, понимание механизма кислотно-основных межфазных взаимодействий между органическими функциональными группами и поверхностью наночастиц оксида, имеет ключевое значение при проектировании конструкционных эпоксиполимерных материалов.

Нет однозначного подхода для интерпретации кислотно-основных свойств поверхности природных полисахаридов. Существует два варианта базирующихся на теориях электролитической диссоциации и двойного электрического слоя. Согласно первому, предполагают, что возникновение заряда поверхности на частице полисахарида («отрицательный» в случае целлюлозы и «положительный» в случае хитина) может быть связано с присутствием функциональных групп, обладающих высоким дипольным моментом (карбоксильные или аминные группы). Согласно

второму, допускается, что в формировании заряда могут принимать участие любые группы, обладающие дипольным моментом. В случае нативной целлюлозы, предполагается, что кислород гидроксильной группы обладает определенным дипольным моментом, приводящим к ориентации молекул воды в граничном слое. Поэтому, исследование кислотно-основных свойств нанокристаллических производных целлюлозы и хитина в зависимости от их происхождения, химии поверхности, ионной силы, рН среды – важный этап при получении наноструктурированных материалов на основе полисахаридов и их применении в водно-солевых системах.

Основной принцип модификации поверхности нанокристаллов полисахаридов связан с экранированием сульфатных, гидроксильных и прочих ионогенных групп для управления зарядом поверхности. Кроме этого, введением на их поверхность функциональных компонентов (материалов или химических групп) можно добиться синергетического эффекта, который может придать электропроводные, магнитные, каталитические, флуоресцентные и оптические свойства. Таким образом, их функциональные возможности будут модифицированы, и потенциальные приложения в определенных областях применения могут быть расширены. В этой связи, оксидные наночастицы являются перспективными компонентами для придания наночастицам полисахаридов новых функциональных возможностей, благодаря своим магнитным, каталитическим и оптическим свойствам. Кроме того, структуры и свойства получаемых гибридов могут легко регулироваться на этапах предварительной обработки и химической модификации. Поэтому, важной задачей является выявление закономерностей кислотно-основных взаимодействий, при формировании наноструктурированных материалов (например, эмульсий Пикеринга) на основе производных биополимеров и частиц оксидов.

Применение нанокристаллов полисахаридов в качестве активных компонентов при формировании эмульсий Пикеринга - новое, активно развивающееся направление в области создания материалов, контактирующих с живыми системами. Использование коллоидных систем, собранных из отдельных нано- и микроэлементов, имеет большие перспективы для развития дизайна новых функциональных материалов биомедицинского назначения. Поэтому, важными задачами являются: получение эмульсий Пикеринга, обладающих управляемыми характеристиками (состав, устойчивость, размеры частиц), и возможностью прогнозируемой реакции на изменение внешних параметров (температуры, ионной силы и рН среды), а также их биосовместимость и отклик биологических систем на введение микроэмульсий, содержащих биологически активные гидрофобные соединения.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Исходные образцы

В работе использовались следующие образцы оксидов:

-оксид алюминия  $Al_2O_3$ -Н получали испарением алюминия в кислородо-аргоновой газовой смеси (ООО «Нанокс»), по золь-гель технологии получали  $Al_2O_3$ -С1 из хлорида алюминия и  $Al_2O_3$ -I из изопропилата алюминия. Образец оксида алюминия  $Al_2O_3$ -ОН был приготовлен прокалкой исходного гидроксида марки Pural SB-1 при  $720^\circ C$  12 часов. Образцы сульфатированного оксида алюминия (0.2, 0.4, 0.8, 1.6, 4, 8, 16 мас. %) были приготовлены путем пропитки по влагоемкости исходного гидроксида алюминия (Pural SB-1) сульфатом аммония, после чего прокалены при  $600^\circ C$  6 часов.

-магнетит  $Fe_3O_4$ -С1 получали соосаждением хлоридов железа (II) и (III);  $Fe_3O_4$ - $SO_4$  соосаждением из раствора солей  $FeCl_3$  и  $FeSO_4$ ;  $Fe_3O_4$ -газ методом конденсации из газовой фазы;  $Fe_3O_4$  с отрицательным зарядом поверхности получали при обработке наночастиц полученных из хлоридов с дополнительной модификацией лимонной кислотой –  $Fe_3O_4$ -ЛК.

-использовались различные производные аморфного  $SiO_2$ :  $SiO_2$ -А получали в результате газофазного гидролиза тетрахлорида кремния в пламени водорода (аэросил-380);  $SiO_2$ -Т при испарении кварца на ускорителе электронов в инертной среде при атмосферном давлении с последующим охлаждением высокотемпературного пара и улавливанием наночастиц в виде порошка (таркосил);  $SiO_2$ -био – биоморфный кремнезем, выделенный из хвоца;  $SiO_2$ -орг с использованием золь-гель синтеза из  $(C_2H_5O)_4Si$ .

-оксид титана ( $TiO_2$ ) получали по золь-гель технологии из тетраэтоксититана в изопропиловом спирте [241].

-оксид тантала ( $Ta_2O_5$ ) и его легированные Eu модификации были получены из  $(Ta(OC_2H_5)_5)$  и ацетата европия в инертной атмосфере аргона сольвотермальным методом по методике [242].

Исследование кислотно-основных свойств органических электролитов проводилось с использованием меламина и барбитуровой кислоты (Sigma-Aldrich), альгиновой кислоты Na-соли (молекулярная масса,  $M_w = 4.07 \times 10^5$ ). При получении органо-неорганических материалов использовались галловая, кофейная и феруловая кислоты (Sigma-Aldrich), лимонная кислота (РусХим ГОСТ 908-2004).

Исследование кислотно-основных взаимодействий при формировании модифицированных наноксидами эпоксидных полимеров проводили с использованием фенилглицидилового эфира (ФГЭ) (содержание эпоксидных групп

26%, на ЯМР  $C^{13}$ -спектре соединения присутствуют характеристические сигналы только ФГЭ), эпоксидный диановый олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 1587-84), изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид (изо-МТГФА) (ТУ 6-08-3321-73), 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол (Алкофен) (ТУ 22-362-95).

Основной способ получения нанокристаллических производных целлюлозы (НКЦ), используемых в настоящей работе, является регулируемая деструкция порошковой целлюлозы в системе «уксусная кислота/октанол-1» в присутствии вольфрамфосфорной кислоты  $H_3PW_{12}O_{40}$  (0,1-1,0 мольных %) [243]

Для получения золя нанокристаллического хитина (НКХ) использовали хитин из панцирей креветок в виде грубых хлопьев («Sigma-Aldrich»). Гидрозоль НКХ получали солянокислым гидролизом хитиновых хлопьев, очищали диализом и центрифугировали согласно описанному методу [110]

## **2.2 Методы исследования**

Аттестация наночастиц и характеристики получаемых материалов на их основе проводили преимущественно на базе ЦКП Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

### **2.2.1 Потенциометрическое титрование**

Изучение процессов протонирования и депротонирования на поверхности наночастиц проводили методом потенциометрического кислотно-основного титрования при помощи автоматического титратора Аквилон АТП-02 с использованием стеклянного комбинированного электрода марки ЭСК 10603

Значения рН фиксировали после добавления каждой порции титранта при установлении равновесия (неизменность значений рН в течении 1 мин). Титрование проводили в атмосфере аргона. При необходимости использовались фиксированные концентрации фонового электролита NaCl. Серию титрования для каждого образца проводили не менее трёх раз. Для расчёта  $pK_a$  кислотно-основных равновесий на поверхности частиц была применена расчетная модель из работы [50], которая позволяет определить не только константы поверхностного комплексообразования ( $pK_i$ ) соответствующих адсорбционных поверхностных центров, но также и концентрацию соответствующего поверхностного кислотно-основного центра у соединения с неизвестным химическим составом.

Титрование проводили раствором соляной кислоты и гидроксида калия с концентрацией 0.01н.

На основании полученных результатов проводился расчёт адсорбции Гиббса протонов ( $\Gamma_H$ , ммоль/г) в зависимости от рН среды по следующему уравнению:

$$\Gamma_H = \frac{V_{\text{общий}} \cdot (c_{H^+, OH^-, 0} - c_{H^+, OH^-, e})}{m},$$

где  $V_{\text{общий}}$  – объём титруемой системы,  $c_{H^+, OH^-, 0} - c_{H^+, OH^-, e}$  – разность между концентрацией добавленного потенциалопределяющего иона ( $H^+$ ,  $OH^-$ ) и исходной концентрацией данных ионов, высчитываемой из полученных значений на рН-метре,  $m$  – масса твердой фазы в образце.

### 2.2.2 Измерение дзета-потенциала и гидродинамического диаметра наночастиц

Значения дзета-потенциала водных растворов зелей наночастиц измеряли методом лазерного доплеровского электрофореза с использованием прибора Malvern Zetasizer Nano ZS (гелий-неоновый лазер; 4 мВт; 633 нм) в одноразовой капиллярной ячейке DTS1070 (Malvern). Все измерения проводились не менее трёх раз.

Гидродинамический диаметр частиц определяли с помощью динамического рассеяния света при температуре 25 °С с использованием прибора Malvern Zetasizer Nano ZS. Все измерения проводили не менее трёх раз.

### 2.2.3 Рентгенофазовый анализ образцов

Фазовый состав образцов определялся методом рентгеновской порошковой дифрактометрии на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с использованием  $Cu K_{\alpha}$  – излучения.

Расчет межплоскостных расстояний  $d/n$  проводился по формуле Вульфа – Брегга:

$$(d/n) = \frac{\lambda}{2 \sin(2\theta/2)},$$

где  $\lambda=0,154056$  нм – длина волны рентгеновского излучения;

$2\theta$  – величина регистрируемого на рентгенограмме угла отражения, соответствующего максимальной интенсивности профиля линии.

Идентификация порошковых рентгенограмм проводилась по рентгенометрическим данным картотеки Международного Центра Дифракционных Данных (Powder Diffraction Files, Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data, PDF JCPDS-ICDD), а также с помощью картотеки ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

Определение относительного содержания кристаллических фаз в образцах было выполнено с помощью программы «Powder Cell, v. 2.3».

Индекс кристалличности ( $I_c$ ,  $\pm 5\%$ ) для наноструктурированных образцов полисахаридов определяли с использованием уравнения [244]:

$$I_c = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}},$$

где  $I_{200}$  - интегральная интенсивность пика, приписанного кристаллическим областям ( $2\theta = 22.6^\circ$ ) для кристаллитов хитина, а  $I_{am}$  - минимальная интенсивность между пиками, приписанными  $\{200\}$  и  $\{110\}$  плоскостям ( $2\theta = 18.5^\circ$ ).

Кажущийся размер кристаллитов ( $L$ ) рассчитывали по всей ширине на половине высоты пика, приписываемого  $\{200\}$  и  $\{110\}$  плоскостям по уравнению Шеррера:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta},$$

где  $K$  – поправочный коэффициент (0.94),  $\lambda$  – длина волны излучения,  $\theta$  – угол дифракции, а  $\beta$  – полная ширина на половине максимальной высоты дифракционных пиков в радианах [245].

#### 2.2.4 Определение микроструктуры образцов

Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе TESCAN VEGA 3SBU в режиме упруго отраженных электронов (BSE). Локальный элементный состав образцов определялся с помощью энергодисперсионного микроанализатора X-ACT (EDS), совмещенного с электронным микроскопом.

Размер и морфологию капель эмульсий, определяли по микрофотографиям, полученным с помощью оптического микроскопа (микроскоп Olympus BX53, Япония), снабженного окуляром  $10\times$ , масляным иммерсионным объективом  $100\times$ . Эмульсию исследовали методом раздавленной капли. Для увеличения апертуры оптической системы было использовано иммерсионное масло минерального происхождения с коэффициентом преломления 1.518. Микрофотографии снимались в светлом поле при белом свете. Измерение диаметра капель эмульсии проводилось с помощью программного обеспечения ImageJ. При статистической обработке данных использовалось не менее 100 измерений для каждого образца. Расчёт среднего диаметра капель масла в эмульсии и среднеквадратичного отклонения проводился с помощью программного обеспечения Microsoft Office Excel. Построение гистограмм проводилось с помощью программного обеспечения OriginPro 2018.

Для определения морфологии полученных наночастиц были получены микрофотографии на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM 1400 (Jeol, Япония), работающем при 80 кВ.

### **2.2.5 Инфракрасная спектроскопия**

Инфракрасные (ИК) спектры с Фурье-преобразованием лиофильно высушенных образцов были получены с использованием ИК-спектрометра Prestige 21 («Shimadzu», Япония). Измерения проводились с интервалом  $4 \text{ см}^{-1}$  в области электромагнитного спектра от 400 до  $4000 \text{ см}^{-1}$  в режиме диффузного отражения. Данные обрабатывались с использованием программного обеспечения, предоставленного производителем («Shimadzu»).

### **2.2.6 ЯМР-спектроскопия**

Идентификация органических соединений проведена с использованием спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР)  $^{13}\text{C}$  на спектрометре Bruker Avance II 300, работающего на частоте 300 МГц в дейтерий-хлороформе при комнатной температуре.

### **2.2.7 Синхронный термический анализ**

Тепловые эффекты и гравиметрию образцов при термическом воздействии проводили методом совместной дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии образцов на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG. Для изучения неорганических и полисахаридных образцов использовались платиновые, а эпоксидных полимеров – алюминиевые ячейки.

### **2.2.8 Физико-механические испытания эпоксидных полимерных композиционных материалов**

Испытания полимерных матриц, отражающих зависимость изгибающего напряжения от относительной деформации при изгибе проводили по ГОСТ 4648-2014 (испытание при трехточечном изгибе), прочность на растяжение по ГОСТ 11262–2017 на универсальном приборе для механических испытаний МИМ.2-50 с термокамерой.

Истираемость определяли на машине барабанного типа МИВОВ-2 с возвратно-поступательным движением, по ГОСТ 11529-86. Сущность метода заключается в определении величины уменьшения толщины материала при истирании в течение заданного количества циклов испытания или в определении количества циклов испытания истирания слоя до износа на всю его толщину

### 3. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАВНОВЕСИЯХ

Наночастицы оксидов находят широкое применение в качестве защитных и структурирующих покрытий, катализаторов, доставщиков лекарств, модификаторов полимерных матиц и пр. [246] К настоящему времени разработано несколько подходов для синтеза наночастиц оксидов: золь-гель, плазмохимический, сольвоотермальный, электровзрыва, термолиза гидроксидов, сжигания и пр. [247].

В последние годы интенсивно развивается медицинское направление, где водно-солевые системы являются не только модельными, но и базовыми с точки зрения физиологических процессов. Также, в ряде случаев (в технологии их получения, изготовления промежуточных соединений или продуктов на основе оксидов) используются водные или водно-солевые системы. Поэтому, изучение поверхностных характеристик наночастиц, в указанных системах, имеет важное значение для их практического использования.

#### 3.1 Оксид алюминия

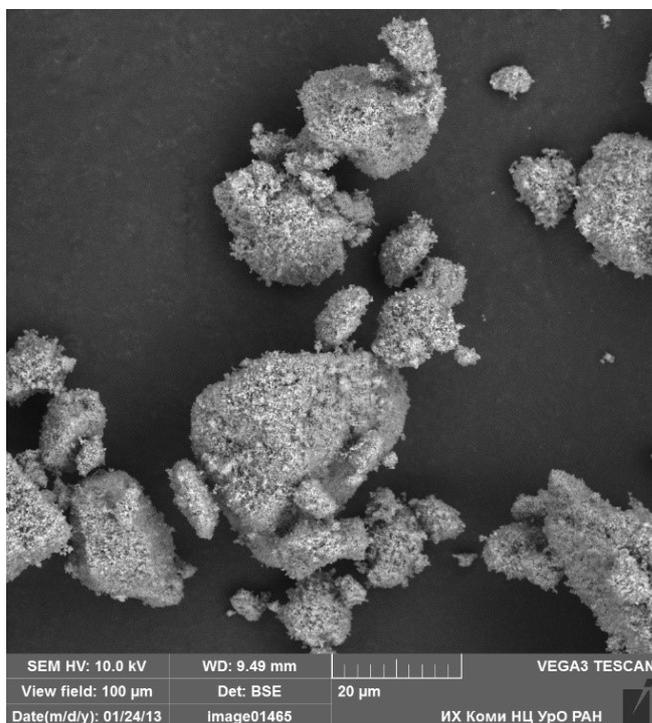
##### 3.1.1 Оксид алюминия полученный электровзрывом

На рисунке 42 приведена микрофотография порошка оксида алюминия полученного электровзрывом алюминия в кислородо-аргоновой атмосфере (ООО «Нанокс») –  $Al_2O_3$ -Н, по данным СЭМ (а) и ПЭМ (б).

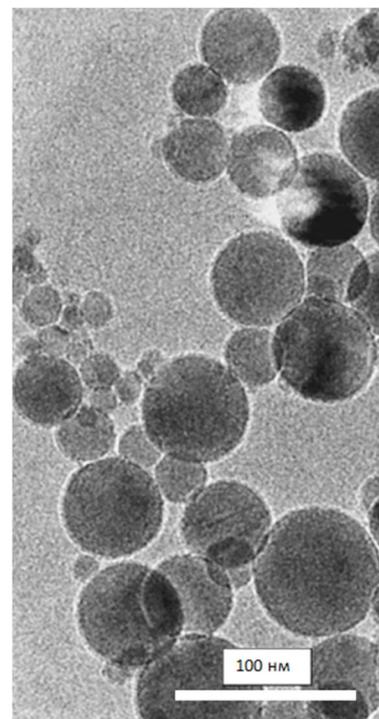
Наночастицы  $Al_2O_3$  имеют правильную сферическую форму и в сухом виде образуют микроразмерные агрегаты. Распределение частиц по размерам, построенное методом анализа изображений, имеет логнормальный вид со среднечисловым диаметром 21.8 нм. По данным рентгенофазового анализа образец состоит из 17%  $\gamma$ -  $Al_2O_3$  и 83%  $\delta$ -  $Al_2O_3$ . Площадь поверхности 46.4 м<sup>2</sup>/г (метод БЭТ).

Точка нулевого заряда ( $pH_{ТНЗ}$ ) = 4.6; изоэлектрическая точка ( $pH_{ИЭТ}$ ) = 9.2. Положение точки нулевого заряда определяет сродство поверхности к ионам, ионногенным поверхностно-активным веществам или полиэлектролитам, которые широко используются для изменения свойств поверхности [248]. В случае, если поверхность оксида является индифферентной для фонового электролита и отсутствуют другие процессы, потребляющие протоны, то  $pH_{ИЭП} = pH_{ТНЗ}$ . В присутствии специфически адсорбирующих ионов (компоненты фонового электролита, примесные ионы) сдвигаются как значения  $pH$ , так и суммарное потребление протонов (адсорбция Гиббса) и в этом случае  $pH_{ИЭП} \neq pH_{ТНЗ}$ . Смещение точки нулевого заряда в кислую область может быть также объяснено образованием

небольшого количества нитрата алюминия [249] (потеря массы образца оксида алюминия при прокаливании в интервале температур 200-500 °С составляет 0.41 мас.%). При диспергировании в воде, следы нитрата растворяются и образующиеся ионы  $Al^{3+}$  гидролизуются, сдвигая рН в слабокислую область.



а



б

Рисунок 42. Микрофотография порошка  $Al_2O_3$ -Н полученные с использованием сканирующей (а) и просвечивающей (б) электронной микроскопии [249].

Типичные зависимости относительной адсорбции Гиббса для протонов ( $\Gamma_H$ , ммоль/г) от рН, рассчитанные из кривых прямого и обратного потенциометрического титрования суспензии, показаны на рисунке 43. Титрование  $Al_2O_3$ -Н обратимо (рис. 43), следовательно, образцы в процессе титрования щелочью практически не изменяются. Одинаковый ход кривых титрования кислотой при разных концентрациях фонового электролита (рис. 44) можно объяснить расходом протонов на подавление процесса гидролиза нитрата алюминия. В случае титрования кислотой, при  $pH \leq 4$  начинается растворение оксида алюминия, о чем свидетельствует уменьшение значение  $\Gamma_H$ , при добавлении кислоты (рис. 44). Поэтому, равновесие, связанное с протонированием поверхности ( $pK_1$ ) при расчете констант поверхностного комплексообразования не учитывалось. Также необходимо отметить сильное влияние катионов фонового электролита на поверхностные процессы при  $pH \geq 5$  [250-253].

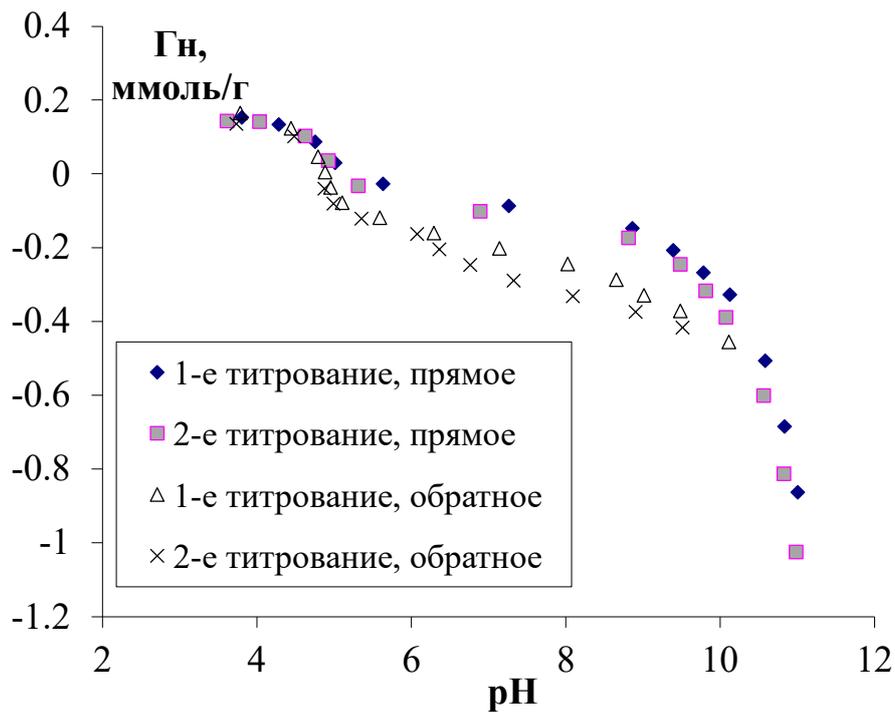


Рисунок 43. Зависимость относительной адсорбции ионов водорода на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}$  ( $0,001\text{n KCl}$ ) от рН.

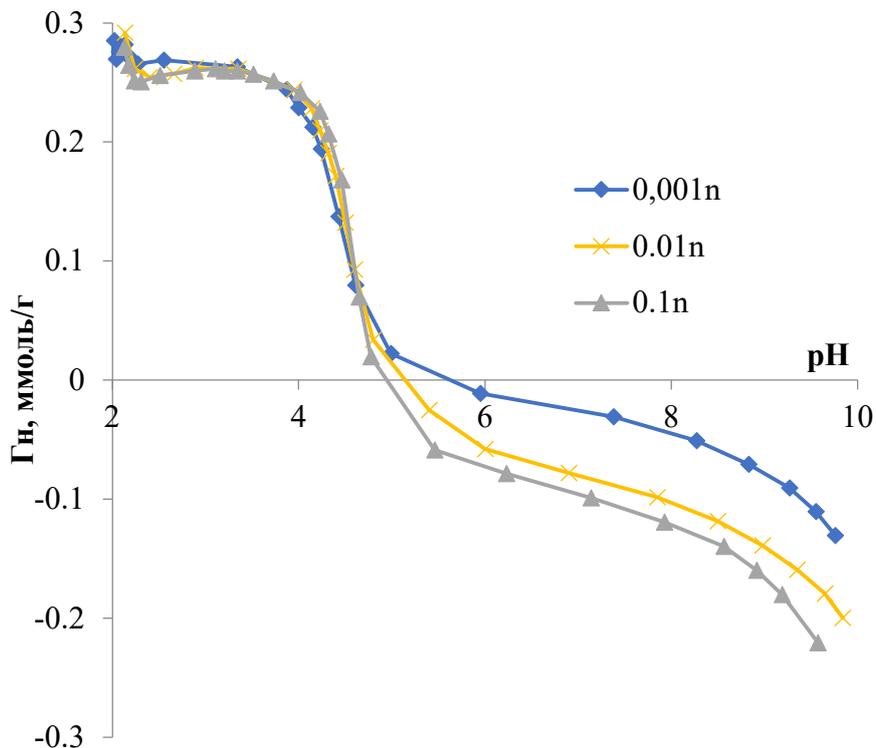


Рисунок 44. Зависимость относительной адсорбции ионов водорода на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}$  ( $\text{Гн}$ ), от рН в зависимости от концентрации фонового электролита ( $\text{KCl}$ ).

На основании кривых потенциометрического титрования проведен расчёт величин  $pK_i$  для кислотно-основных поверхностных равновесий оксида алюминия в зависимости от концентрации фонового электролита (табл. 6).

Таблица 6. Значения констант поверхностного комплексообразования ( $pK_i$ ) и количество соответствующих им кислотно-основных центров ( $q_i$ , ммоль/г) в зависимости от концентрации фонового электролита.

Равновесие	c (KCl), n	$pK_i, \Delta \pm 0.15$	$q_i, \Delta \pm 0.02$
$-Al-OH^+_2 Cl^- \leftrightarrow -Al-OH + H^+ + Cl^-$	0.001	4,85	0.26
	0.01	4.85	0.25
	0.1	4.85	0.26
$-Al-OH + Na^+ \leftrightarrow -Al-O^-Na^+ + H^+$	0.001	6.35	0.11
	0.01	6.40	0.16
	0.1	6.80	0.24
$-Al-OH \leftrightarrow -Al-O^- + H^+$	0.001	9,50	0.26
	0.01	9.65	0.24
	0.1	9.35	0.21

При экстраполяции полученных значений  $pK_i$  на нулевую концентрацию фонового электролита определяем истинное значение константы поверхностного комплексообразования (рис. 45).

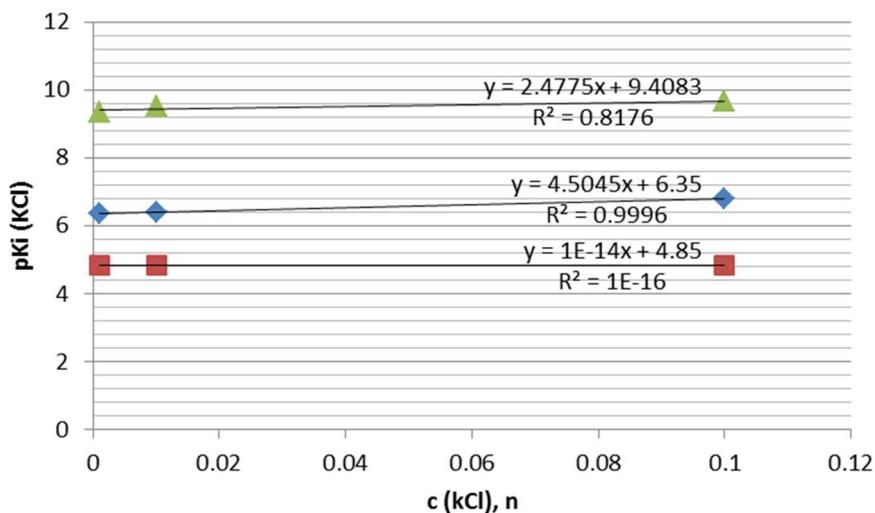


Рисунок 45. Определение величин  $pK_i$   $Al_2O_3-H$  с использованием метода экстраполяции на нулевую концентрацию фонового электролита.

Из рисунка 45 следует, что на поверхности оксида алюминия существует три кислотно-основных равновесия с  $pK_A=4.85$ ;  $pK_M=6.35$ ;  $pK_2=9.41$ . В дальнейшем при

расчетах будут приводиться величины констант поверхностного комплексообразования, уже с учетом проведенной экстраполяции.

В целом, полученные нами значения  $pK_i$  соответствуют величинам, приведенным в работе [249] с использованием программы Protokit 2.0.

На основании проведенного расчета и принимая во внимание известную геометрию частицы можно рассчитать плотность покрытия активных центров на единицу площади (плотность  $\delta$ -  $Al_2O_3=3.61 \text{ г/см}^3$ ). Так, для концентрации активных центров 0.1 ммоль/г, плотность их покрытия составляет 0.72 центра/нм<sup>2</sup>, для 0.2 ммоль/г – 1.44 центра/нм<sup>2</sup>, для 0.3 ммоль/г – 2.17 центра/нм<sup>2</sup>.

Важной составляющей для промышленного применения наночастиц является воспроизводимость свойств поверхности при их синтезе. Поскольку, незначительные отклонения в технологическом режиме могут привести к изменению поверхностных свойств наноксидов. Например, на рисунке 46 приведено изменение адсорбции Гиббса для протонов ( $\Gamma_H$ ) от pH среды в случае различных партий оксида алюминия (партии 783 (от 16.01.2015) и 829 (от 08.07.2016)). Для партии 783 расчет кислотно-основных свойств приведен выше.

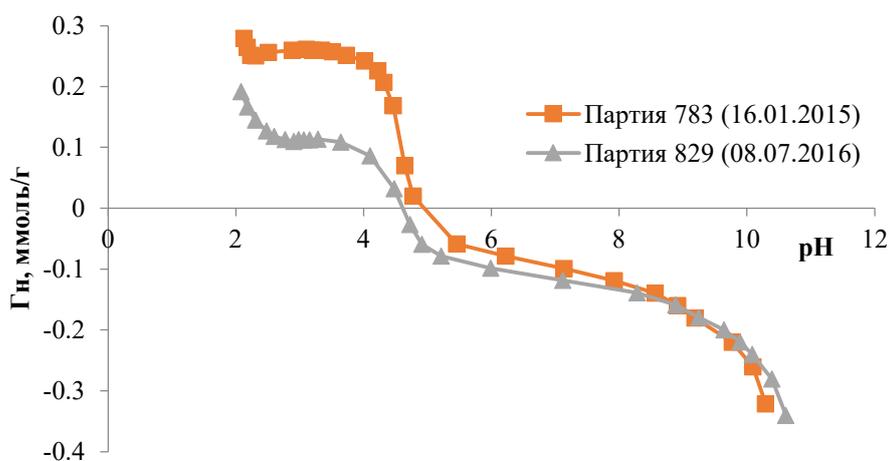


Рисунок 46. Зависимость относительной адсорбции ионов водорода на поверхности  $Al_2O_3$ -Н ( $\Gamma_H$ ), от pH для различных партий образцов (концентрация фоновое электролита (KCl) = 0.1n).

Как видно из рисунка, сорбция протонов на поверхности оксида алюминия в зависимости от партии различается, проведенный расчет показал, что для оксида алюминия (партия 829) характерны кислотно-основные равновесия с  $pK_A=4.7$  ( $q_A=0.11$  ммоль/г),  $pK_M=6.2$  ( $q_M=0.14$  ммоль/г),  $pK_2=9.5$  ( $q_2=0.22$  ммоль/г). При этом, депротонирование OH-групп ( $pK_2$ ), характеризуется высокой стабильностью и не зависит от технологических параметров получения.

Как было сказано, выше, согласно данным, приведенным в работе [254] на поверхности оксида алюминия, полученного электровзрывом из алюминия в атмосфере аргона, имеется некоторое количество его нитрата, образовавшегося в следствии недостаточной чистоты инертного газа. Для удаления не контролируемой солевой составляющей, был проведен диализ оксида  $Al_2O_3$ -Н (пористость 2-4 кДа). В результате получен оксид с обозначением  $Al_2O_3$ -Н-д.

На рисунке 47 представлена зависимость изменения адсорбции Гиббса от рН среды для  $Al_2O_3$ -Н-д при различных концентрациях фонового электролита

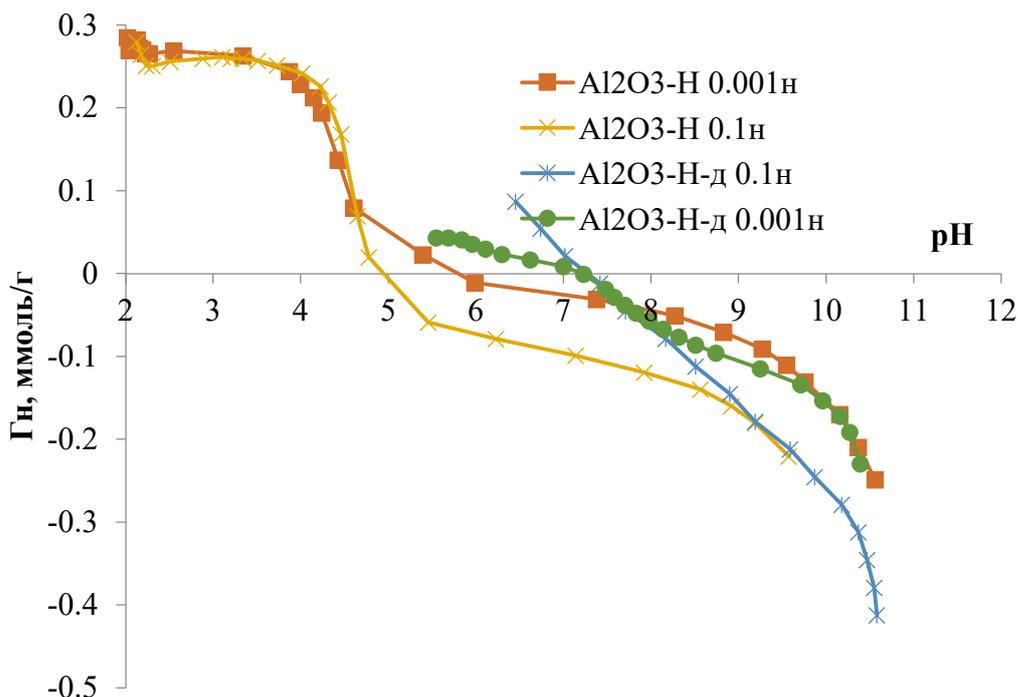
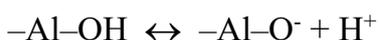


Рисунок 47. Зависимость адсорбции Гиббса протонов на поверхности  $Al_2O_3$ -Н ( $G_H$ ), до и после диализа, от рН (концентрация фонового электролита (KCl) = 0.001n и 0.1n).

Как видно из рисунка 47, удаление нитрата приводит к смещению точки нулевого заряда до 7.3 единиц рН, при этом значение адсорбции Гиббса в точке пересечения кривых титрования в зависимости от концентрации фонового электролита, практически равно нулю, что свидетельствует о полном удалении нитрата из водной дисперсии оксида. Несовпадение точки нулевого заряда с изоэлектрической объясняется тем, что часть нитрат-ионов остается в плоскости Штерна ДЭС и участвует в нейтрализации поверхностного заряда.

Для оксида алюминия, после диализа характерны следующие поверхностные кислотно-основные равновесия:





$$pK_2=9.55 (q_2=0.198 \text{ ммоль/г})$$

Сравнение трех форм оксида алюминия, полученного методом электровзрыва алюминия, показало высокую чувствительность его поверхности к протонированию поверхности (растворение) и взаимодействию с анионом фонового электролита (существенное изменение  $pK_A$  и количества центров в зависимости от предыстории образца). При этом равновесия, отвечающие за депротонирование ОН-групп (основные свойства) практически, не зависят от экспериментальных параметров.

### 3.1.2 Оксид алюминия полученный золь-гель методом из $\text{AlCl}_3$

Золь оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$ ) готовили гидролизом хлорида алюминия, растворенного в воде, путем добавления по каплям аммиака при перемешивании на магнитной мешалке при температуре 25 °С [158]. Полученный золь имеет следующие коллоидно-химические характеристики: массовая доля дисперсной фазы 3%;  $pH_{\text{ИЭП}}=5.5\pm 0.3$ ; средний гидродинамический диаметр частиц дисперсной фазы 10 нм,  $\xi$ -потенциал +44 мВ [255].

Лиофильная сушка золя оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl-л}$ ) не приводит к существенному изменению в размерах частиц (рис. 48).

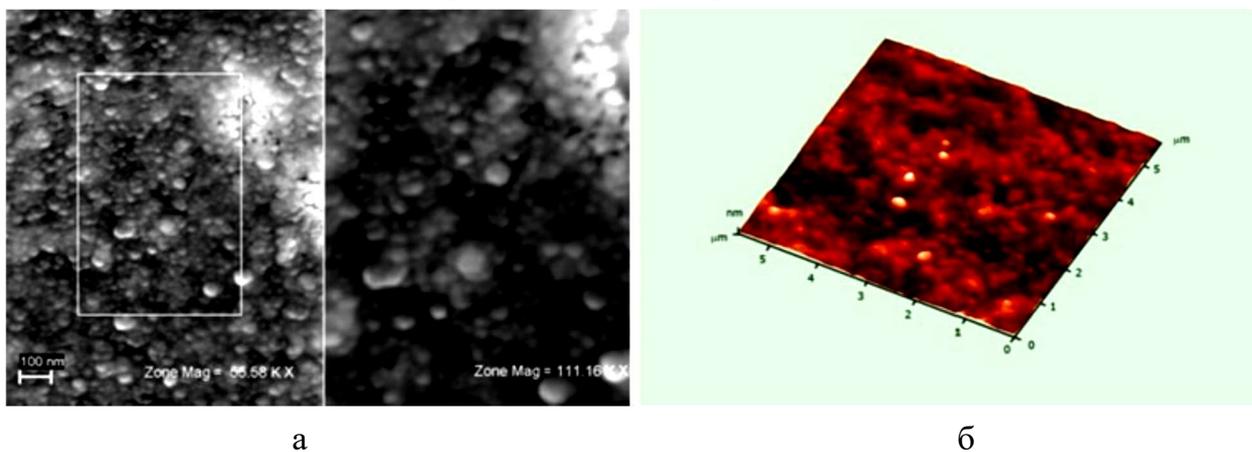


Рисунок 48. Микрофотографии порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl-л}$  полученного из золя  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$  по данным сканирующей (а) и атомно-силовой (б) микроскопии [256].

На рисунке 49 представлены кривые потенциометрического титрования золя оксида алюминия и порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из лиофильно высушенного золя.

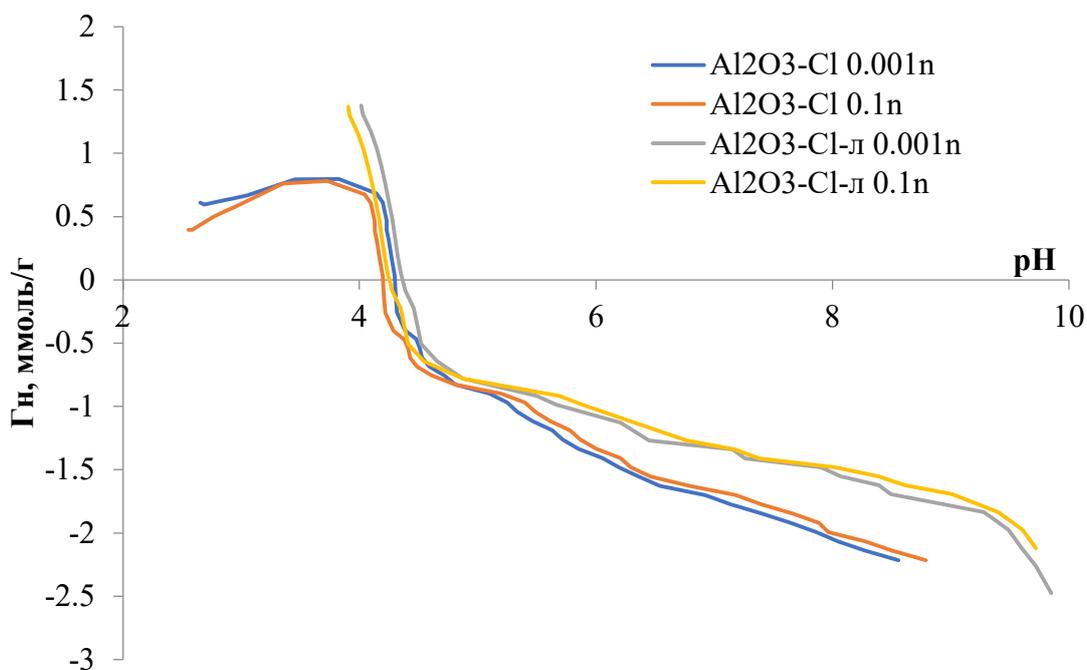


Рисунок 49. Зависимость относительной адсорбции ионов водорода на поверхности ( $\Gamma_H$ ) от pH для золя и порошка оксида алюминия, после его лиофильной сушки (концентрация фонового электролита (KCl)=0.1 и 0.001n).

Как видно из рисунка, точки пересечения кривых адсорбции Гиббса для золя и порошка оксида алюминия практически совпадают и лежат в отрицательных значениях (при  $pH=4.8$ ), что свидетельствует о значительном вкладе в нейтрализацию поверхностного заряда анионов электролита. При этом, изменение концентрации фонового электролита, не оказывает влияния на ход кривых, что может быть связано с формированием поверхностных комплексов с анионом в процессе синтеза наночастиц оксида алюминия. Порошок оксида алюминия более устойчив к изменению pH, по сравнению с золем, который, при  $pH \leq 3.9$  начинает растворяться, о чем свидетельствует характерное изменение адсорбции протонов, когда количество протонов определенных по измерению pH среды больше, чем теоретически рассчитанное при соответствующем добавлении кислоты. Это может быть связано с гидролизом  $AlCl_3$  образующимся при растворении наночастиц при их титровании HCl.

В таблице 7 приведены значения равновесных констант для поверхностных процессов и количество соответствующих им активных кислотно-основных центров.

Таблица 7. Значения констант поверхностного комплексообразования ( $pK_i$ ) и количество соответствующих им кислотно-основных центров ( $q_i$ , ммоль/г) для золя и лиофильно высушенного золя оксида алюминия.

Равновесие	Золь ( $Al_2O_3$ -Cl)	Порошок ( $Al_2O_3$ -Cl-л)
$-Al-OH^+_2 Cl^- \leftrightarrow -Al-OH+H^++ Cl^-$	$pK_A=4.4$	$pK_A=4.55$
	$q_A= 2.355$ ммоль/г	$q_A= 2.110$ ммоль/г
$-Al-OH + Na^+ \leftrightarrow -Al-O^-Na^+ + H^+$	$pK_M= 5.3$	$pK_M= 5.6$
	$q_M= 0.201$ ммоль/г	$q_M=0.127$ ммоль/г
$-Al-OH \leftrightarrow -Al-O^- + H^+$	$pK_2= 7.55$	$pK_2=8.45$
	$q_2= 0.768$ ммоль/г	$q_2= 0.806$ ммоль/г

Как видно, из таблицы 7, для нейтрализации поверхности наночастиц оксида алюминия, получаемого по золь-гель методу из хлорида алюминия необходимо в 10 раз больше анионов, чем катионов. По данным работы [256] в результате синтеза наночастиц оксида алюминия из его хлорида возможно образование структур типа Кеггина:  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ . В которой центральный тетраэдр окружен двенадцатью октаэдрами с идеальной тетраэдрической симметрией. Согласно литературным данным, первичные нерастворимые структуры имеют размер 1.8–2.4 нм, образуя рыхлые агломераты с общей формулой  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$  (где  $n = 2-3$ ) [257]. Поэтому, такое значительное количество отрицательно заряженных ионов, по сравнению с другими равновесиями, может быть объяснено формированием внешнесферных комплексов в двойном электрическом слое.

С учетом известного размера частиц рассчитанная плотность покрытия поверхностных активных центров для наноксида алюминия составляет 0.361 центр/нм<sup>2</sup>.

### 3.1.3 Оксид алюминия, полученный термическим разложением $AlOOH$

Оксид алюминия псевдобемитовой структуры ( $Al_2O_3$ -OH) и его сульфатированные производные готовили путем начальной влажной пропитки исходного гидроксида алюминия (Pural SB-1) раствором сульфата аммония. Затем образцы прокаливали при 600 °С в течение 6 часов. Образцы сульфатированного оксида алюминия, содержали 0.2, 0.4, 0.8, 1.6, 4.0, 8.0 и 16.0 мас.% сульфо-групп. Полученный оксид алюминия имеет структуру  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Площадь поверхности 210 м<sup>2</sup>/г (метод БЭТ). На рисунке 50 приведена микрофотография для стержнеобразных частиц оксида алюминия длиной в среднем 30 нм и диаметром 3 нм [258].

Концентрацию кислотных и основных центров на поверхности образцов сульфатированного оксида алюминия оценивали с использованием методов потенциометрического титрования и ЭПР спиновых зондов [10].

Следует подчеркнуть, что метод спиновых зондов позволяет изучить концентрацию донорных и акцепторных центров для дегидратированных образцов, т. е. является результатом корреляции особенностей исследуемой поверхности с внутренними структурными характеристиками.

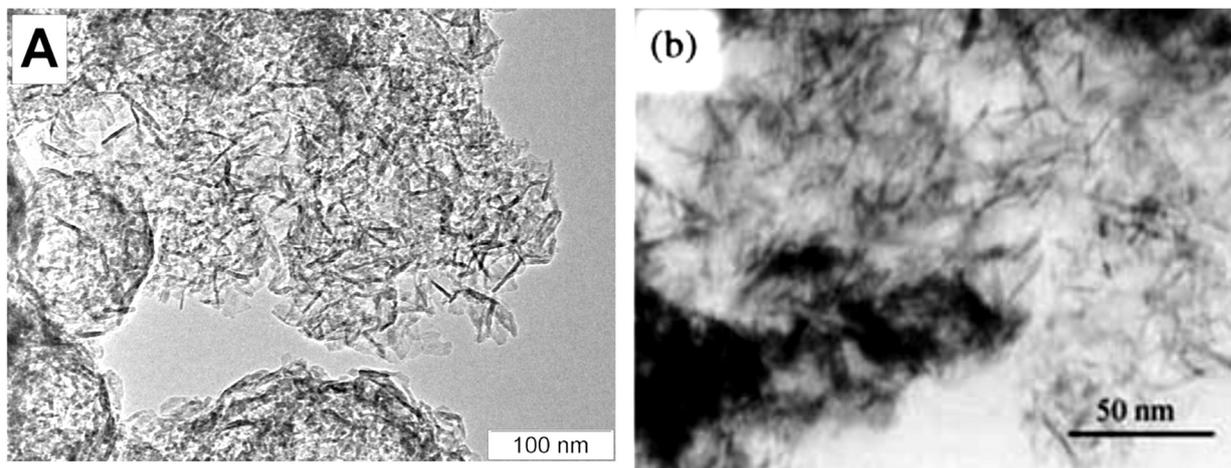


Рисунок 50. Микрофотографии ПЭМ образца оксида алюминия (а), полученного при прокаливании  $\text{AlOOH}$  (Pural SB-1) (b) [259].

Для метода спиновых зондов, количество кислотных (электроноакцепторных) центров рассчитывали по концентрации катион-радикалов, возникающих при адсорбции на них ароматических молекул с различными потенциалами ионизации ( $I_p$ ). Толуол использовали в качестве молекулы спинового зонда для определения концентрации сильных кислотных центров ( $I_p = 8.8$  эВ) (рис. 51а). Основные (электрондонорные) центры рассчитывали по методике, основанной на образовании анион-радикалов в результате адсорбции акцепторных молекул (1,3,5-тринитробензола ( $E_a = 2.1$  эВ)) (рис. 51б).

Результаты, представленные на рисунке 51, позволили оценить концентрацию кислотно-основных центров в зависимости от содержания сульфогрупп. Видно, что концентрация кислотных (акцепторных) центров монотонно возрастает (рис 51а), а концентрация электрондонорных – убывает, с увеличением содержания сульфат-ионов в исследуемом интервале концентраций. Для образца, содержащего 16.0% сульфат-ионов, концентрация кислотных центров (рис. 51а) превышает их концентрацию у исходного оксида алюминия более чем на один порядок. В то же время максимальное значение не превышает  $8 \times 10^{17}$  центров/г (что соответствует 1.5 мкмоль/г) для образца с наибольшим содержанием сульфатных

групп (16.0%). Данное значение составляет менее 1 %, от общего содержания Льюисовских кислотных центров на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [260].

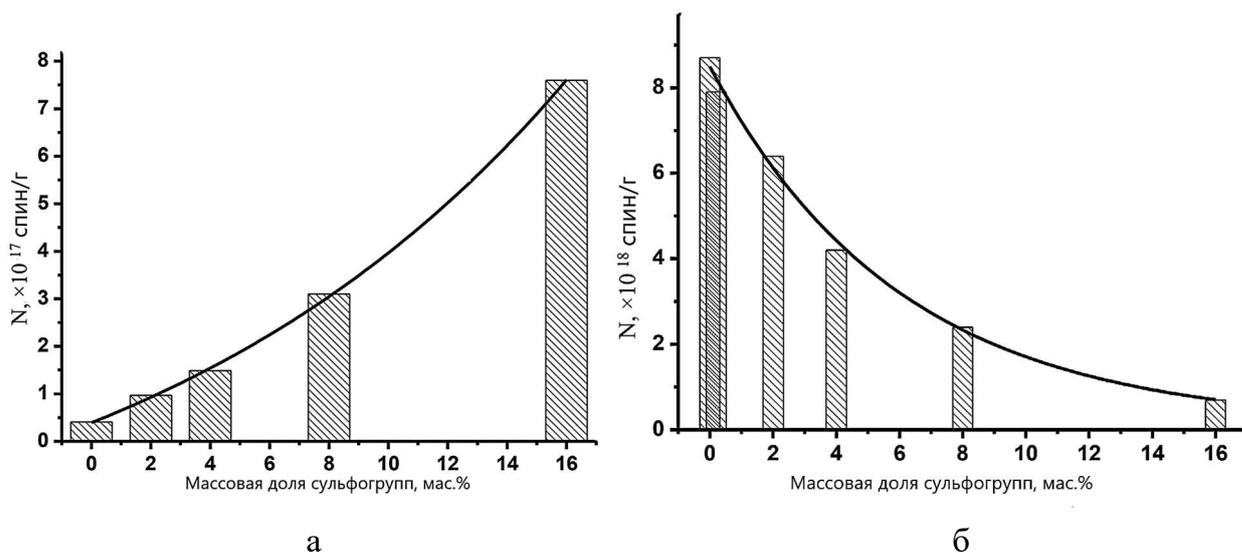


Рисунок 51. Влияние количества сульфо-групп на поверхности оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$  на концентрацию акцепторных (а) и донорных (б) центров по данным метода ЭПР-спиновых зондов.

На рисунке 52 приведена зависимость изменения адсорбции Гиббса от рН для водных дисперсий оксида алюминия и его сульфатированных производных при концентрации фоновго электролита 0.001n KCl.

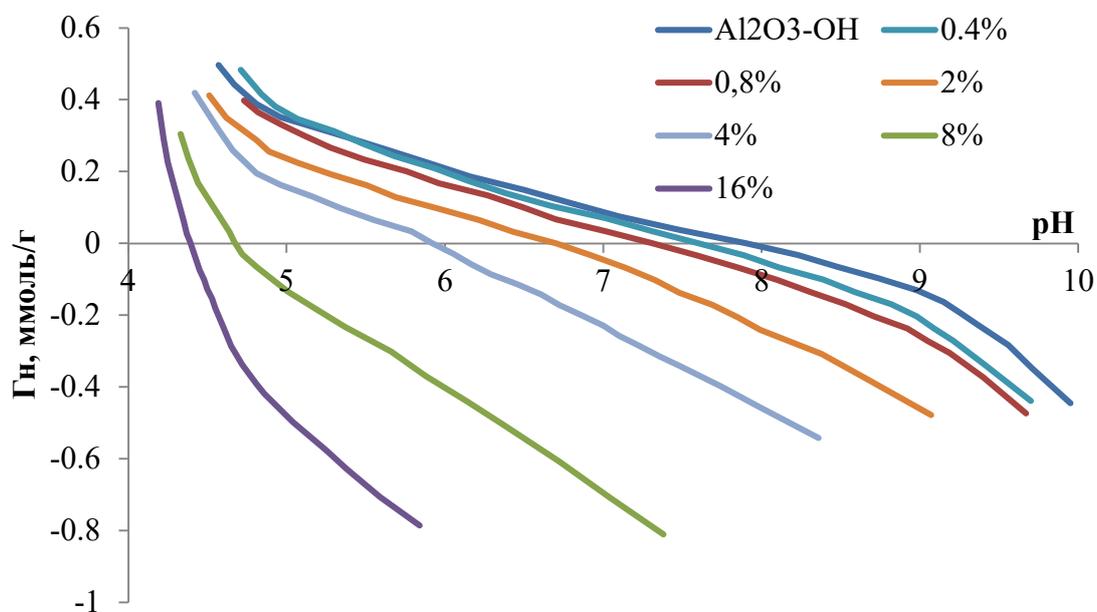


Рисунок 52. Зависимость относительной адсорбции ионов водорода на поверхности ( $\Gamma_H$ ) от рН для  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$  и его сульфатированных производных ( $c(\text{KCl}) = 0.001n$ ).

В таблице 8 приведены величины констант поверхностного комплексообразования ( $pK_i$ ) и число соответствующих адсорбционных центров ( $q$ ), для сульфатированных образцов оксида алюминия.

Таблица 8 Значения констант поверхностного комплексообразования ( $pK_i$ ) и концентрация соответствующих адсорбционных центров ( $q$ ).

Образец $Al_2O_3$	$pK_i$	$q_i$ , ммоль/г
0.0%	5.7	0.285
	7.1	0.143
	8.75	0.049
	9.75	0.561
0.4%	5.65	0.311
	6.95	0.127
	8.45	0.106
	9.4	0.442
0.8%	5.7	0.284
	7.25	0.136
	8.75	0.190
	9.3	0.360
2%	4.7	0.443
	6.35	0.086
	7.1	0.151
	8.4	0.376
4%	4.55	0.559
	6.65	0.320
	7.7	0.288
8%	4.1	1.319
	5.9	0.137
	6.8	0.505
16%	3.8	3.253
	6.05	0.395

Увеличение количества сульфатных групп приводит к уменьшению значения точки нулевого заряда поверхности с 7.9 до 4.39 (рис. 53).

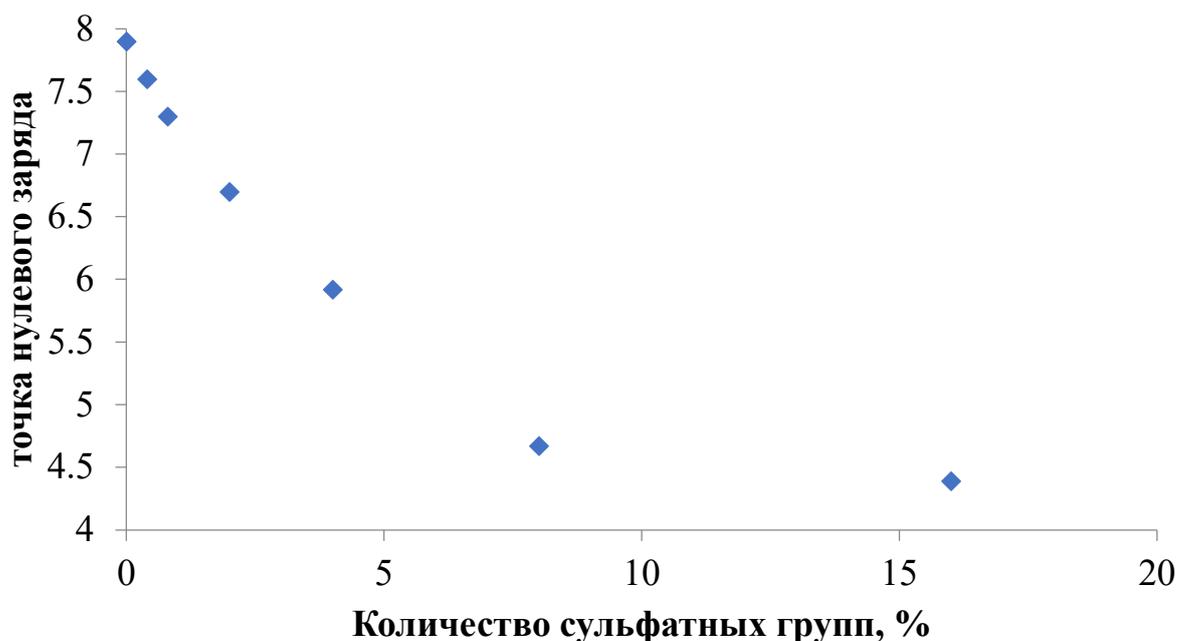


Рисунок 53. Изменение значения точки нулевого заряда поверхности образца  $Al_2O_3$ -ОН в зависимости от содержания сульфатных групп.

Следует подчеркнуть, что концентрация акцепторных центров, измеренная методом спинового зонда с применением органических соединений, более чем на порядок ниже по сравнению с данными, полученными потенциометрическим титрованием в водной среде. Это можно объяснить как высокой селективностью метода спинового зонда, так и зависимостью поверхностных кислотно-основных центров от природы реагента, приводящего к его взаимодействию. В этом случае будут обнаружены только акцепторные центры, способные ионизировать адсорбированную молекулу с определенным потенциалом ионизации  $I_p$ . Титрование не обладает такой избирательностью и обеспечивает общее значение концентрации акцепторных или донорных центров без учета их силы. Также подвижность протонов, в случае поверхностных реакций, значительно выше, чем у органических молекул.

Согласно определению, точка нулевого заряда ( $pH_{ТНЗ}$ ) является половиной суммы констант протонирования и депротонирования поверхностных ОН-групп в соответствии с равновесиями (1-2):



$$pH_{ТНЗ} = 1/2 (lgK_{a2} + lgK_{a1})$$

Значение точки нулевого заряда характеризует, какие поверхностные кислотно-основные центры преобладают. Если точка нулевого заряда находится в

щелочной области, то преобладают донорные (основные) центры, если в кислой – то акцепторные (кислотные). Поэтому при смене дисперсионной (реакционной) среды, например для эпоксидных олигомеров, при исследовании кислотно-основных (по Льюису) взаимодействий корректнее пользоваться значениями  $pH_{ТНЗ}$ , а не  $pK$  конкретных центров. Кроме того, точка нулевого заряда определяется приборно, что уменьшает вклад человеческого и экспериментального факторов в ошибку эксперимента.

Согласно модели поверхностного комплексообразования предполагается [14], что адсорбция (хемсорбция) ионов происходит не на всей поверхности адсорбента, а локализовано - на активных центрах.

В этой связи, по характеру изменения значений констант поверхностного комплексообразования ( $pK_i$ ) и соответствующих адсорбционных центров ( $q$ ) можно разделить на три группы в зависимости от степени сульфатирования: I группа – от 0 до 0.8 %; II – 2-8%; III – 16% (табл. 8).

Для первой группы, в соответствии с 2- $pK$  приближением, значения констант поверхностного комплексообразования можно соотнести со следующими равновесиями:

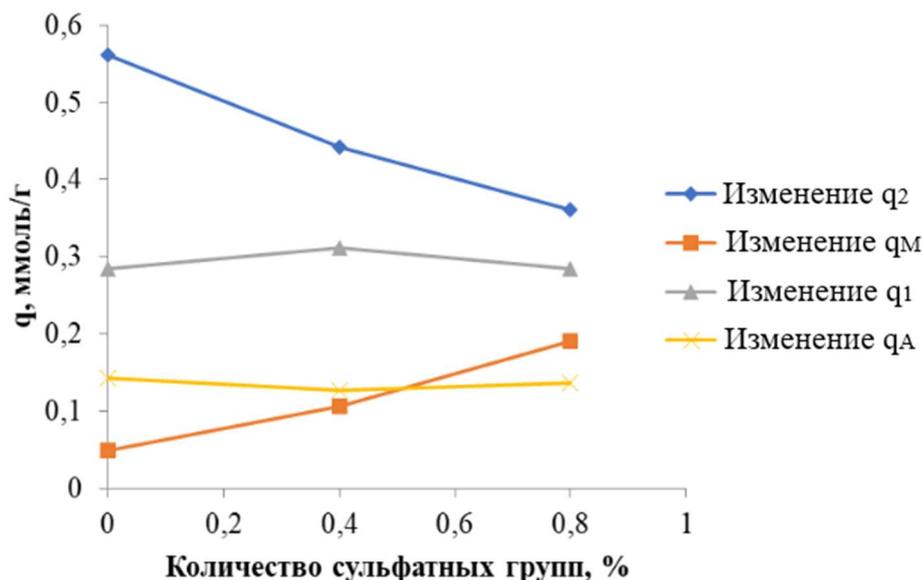
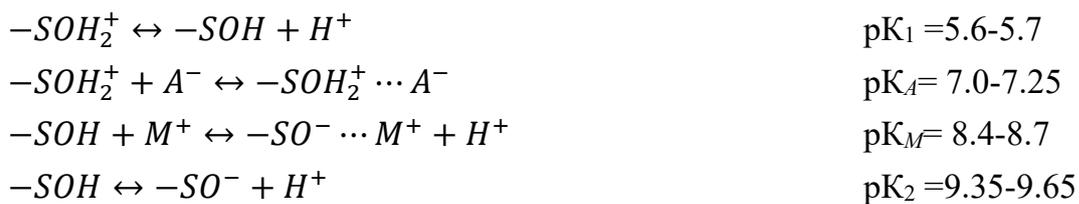


Рисунок 54. Изменение количества центров ( $q_i$ ), на которых протекают кислотно-основные равновесия с  $pK_i$  для образца  $Al_2O_3-OH$  в зависимости от содержания сульфатных групп.

При увеличении сульфатных групп от 0 до 0.8% происходит изменение количества адсорбционных центров, соответствующих равновесиям  $pK_2$  и  $pK_M$  (рис. 54).

Учитывая, что значения  $pK_1$  и  $pK_A$  практически не меняется, но наблюдается смещение точки нулевого заряда в кислую область, можно предположить, что сульфатирование происходит по донорным активным центрам ( $pK_M$ ) на поверхности оксида. И нейтрализация поверхностного заряда образующихся комплексов в растворе протекает за счет преимущественной сорбции катионов фонового электролита ( $pK_M$ ).

С увеличением степени сульфатирования до 2-8 % происходит изменение величин  $pK_i$  (табл. 8), по сравнению с I группой. Это может быть связано с тем, что все активные основные центры (соответствующих равновесию  $pK_2$ ) нейтрализованы, дальнейшее насыщение сульфатными группами происходит за счет включения других поверхностных групп, не участвующих в формировании двойного электрического слоя. При этом происходит дальнейшее смещение точки нулевого заряда в кислую область с увеличением значений констант поверхностного комплексообразования, соответствующих равновесию  $pK_1$  с 4.7 до 4.1. Количество адсорбционных центров, соответствующих этому равновесию, увеличивается с 0.443 до 1.319 ммоль/г.

Дальнейшее увеличение сульфогрупп (III группа) приводит к тому, что на поверхности присутствуют только кислотные (акцепторные) центры, величина  $pK_1$  которых составляет 3.25 (рис. 55).

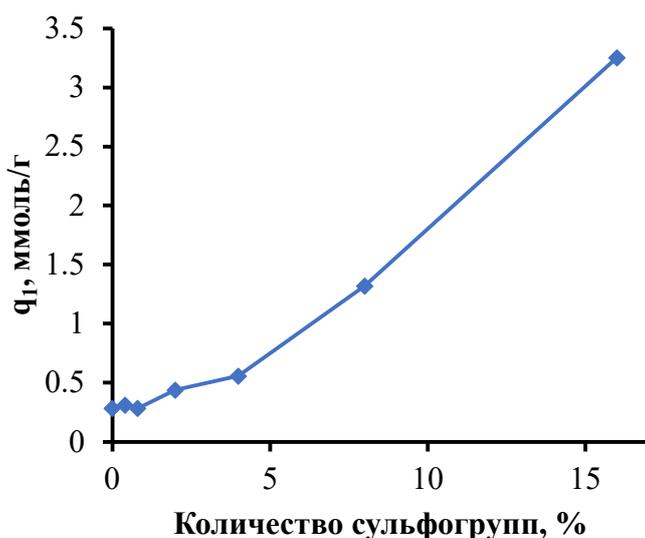


Рисунок 55. Изменение числа адсорбционных центров ( $q$ ), соответствующих равновесию  $pK_1$ , в зависимости от степени сульфатирования образца оксида алюминия.

Следует отметить, что линейная зависимость концентрации кислотных центров ( $q_i$ ) от количества сульфатных групп (до 4%) с  $pK_1$  качественно коррелирует с зависимостью их изменения, полученного с использованием метода спиновых зондов для кислотных центров с  $I_p = 7.4$  eV (рис. 56).

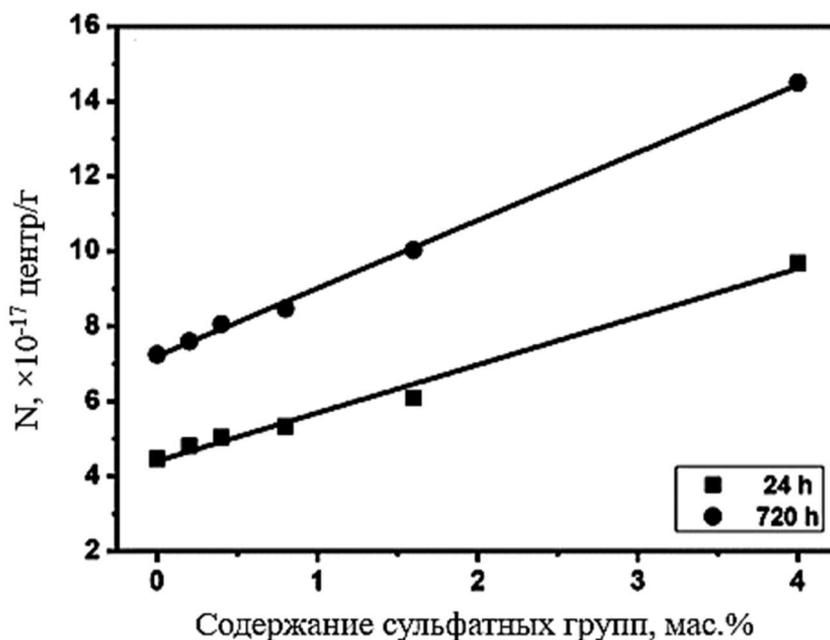


Рисунок 56. Изменение количества радикалов, образовавшихся в результате адсорбции антрацена ( $I_p = 7.4$  эВ). Радикалы накапливались в течение 24 ч и 720 ч (предельная концентрация).

Для электрондонорных центров наблюдается соответствующее снижение количества основных равновесий в исследуемом диапазоне.

Принимая во внимание размер частицы (длина 30 нм и диаметр 3 нм) при плотности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  3.68 г/см<sup>3</sup>, плотность распределения активных групп составляет 0.159 центров/нм<sup>2</sup>, для концентрации 0.1 ммоль/г; 0.317 центров/нм<sup>2</sup> (0.2 ммоль/г). Полученные данные хорошо коррелируют с результатами, полученными при исследовании сорбции СО на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , методом ИК-спектроскопии (0.15 центров/нм<sup>2</sup>) [30]. Это позволяет предположить, что поскольку равновесия с  $pK_1$  и  $pK_2$  связаны с процессами протонирования/депротонирования поверхностных ОН-групп при изменении рН, то очевидно, что равновесия с  $pK_A$  и  $pK_M$ , характеризуют кислотно-основные свойства поверхности оксида, без учета кислотности среды, в начальной точке титрования.

### 3.1.4 Оксид алюминия полученный золь-гель методом из изопропилата алюминия

Золь оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I-и}$ ) получали из изопропоксида алюминия по методу Йолдаса [241]. Молярный состав компонентов был  $n(\text{H}_2\text{O}): n(\text{Al}(\text{OPr-iso})_3): n(\text{HCl}) = 200: 1: 0.07$ .

Полученный оксид алюминия очищали от низкомолекулярных соединений диализом против воды (пористость полупроницаемой мембраны 2–4 кДа) ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I}$ ).  $\xi$ -потенциал золя оксида алюминия 49 мВ Порошкообразную форму получали, используя лиофильную сушку золя ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I-л}$ ).

По данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 57) и рентгенофазового анализа (рис. 58), наблюдается формирование дискообразных частиц диаметром 10-30 нм и толщиной 2-4 нм псевдобемитовой структуры ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ).

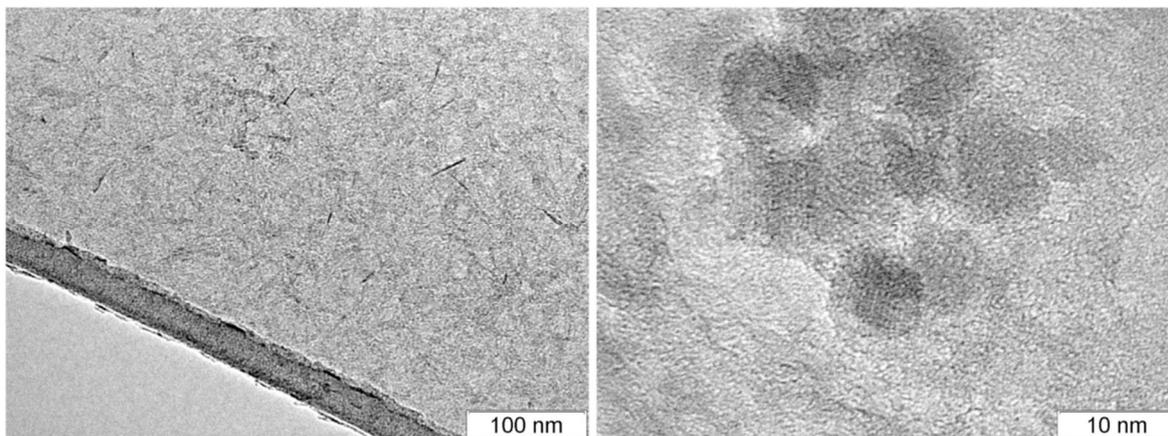


Рисунок 57 Микрофотография образцов оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I-л}$ , полученного из  $\text{Al}(\text{OPr-iso})_3$ , по данным просвечивающей электронной микроскопии.

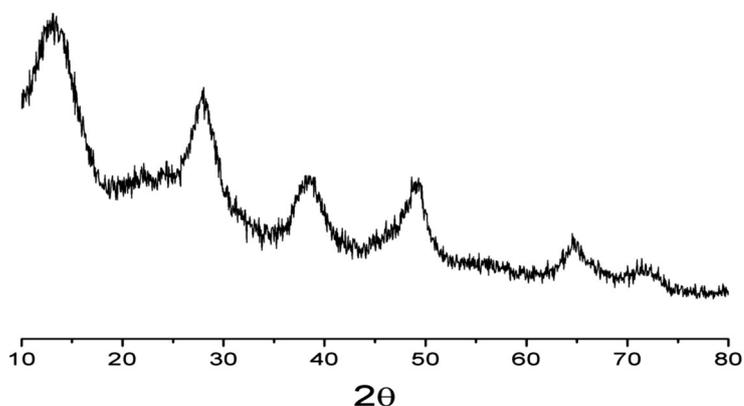


Рисунок 58. Рентгенограмма образца  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I-л}$  полученного из изопропилата алюминия.

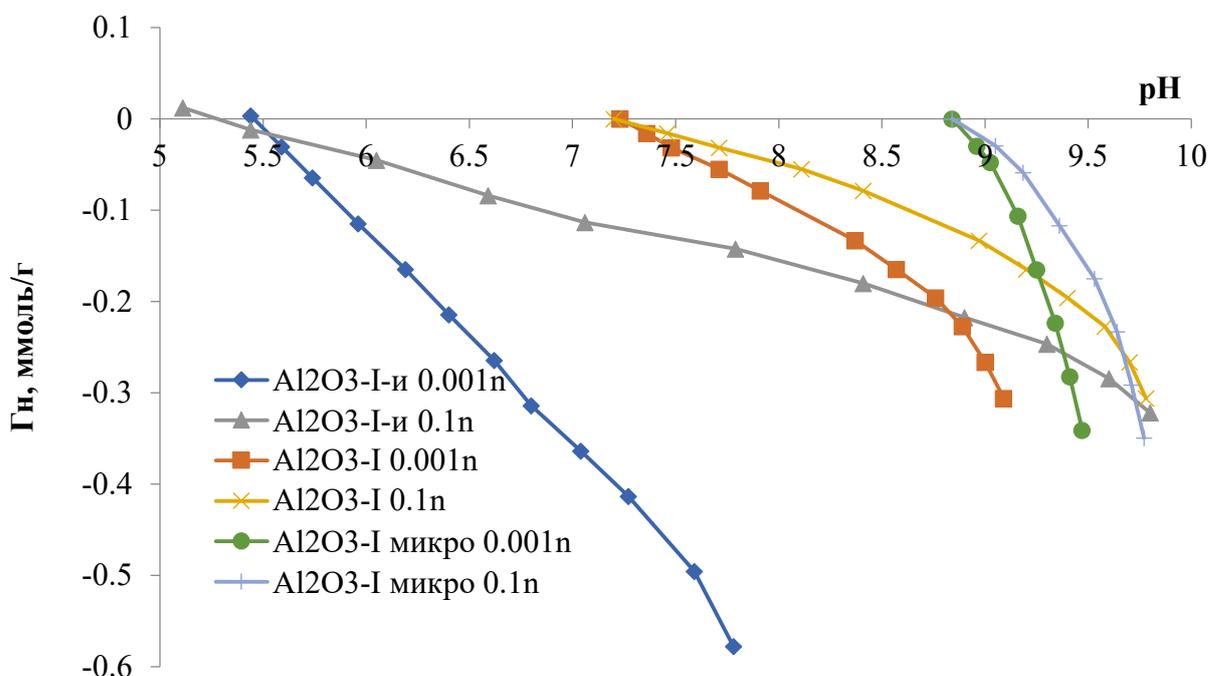


Рисунок 59. Зависимость относительной адсорбции ионов водорода на поверхности ( $\Gamma_n$ ) от pH для оксида алюминия (из Al (OPr-iso)<sub>3</sub>) в зависимости от степени его очистки от анионов (до диализа (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I-и), после диализа (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I микро получен при медленном окислении Al (OPr-iso)<sub>3</sub> при 500°C (1 час).

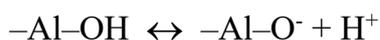
Изоэлектрическая точка водной дисперсии лиофильно высушенных наночастиц оксида алюминия после диализа ( $pH_{ИЭТ}$ ) 9.6, точка нулевого заряда ( $pH_{ТНЗ}$ ) оксида менялась в зависимости от продолжительности диализа (рис. 59) и составляла от 5.3 (до диализа) до 7.2 единиц pH (после диализа). Смещение точки нулевого заряда связано с удалением анионов с поверхности оксида. Этим можно объяснить смещение точки пересечения кривых потенциометрического титрования из области отрицательных значений адсорбции Гиббса в нулевую после проведения диализа. Полностью удалить анионы не удастся, поскольку они необходимы для стабилизации оксида в наносостоянии и препятствованию процесса коагуляции. Если их полностью исключить, например, при медленном окислении изопропилата алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> микро), то точка нулевого заряда приближается к 9 единицам pH, что практически совпадает с изоэлектрической точкой.

На основании полученных данных проведен расчет равновесных констант для поверхностных процессов и количество соответствующих им активных кислотно-основных центров в соответствии с 2pK-приближением:

1. для оксида алюминия, без диализа:



$$pK_M = 6.35 (q_M = 0.238 \text{ ммоль/г})$$



$$pK_2 = 8.60 (q_2 = 0.312 \text{ ммоль/г})$$

2. для оксида алюминия, после диализа:



3. для оксида алюминия (микро)



Диссоциация поверхностных гидроксильных групп приводит к перезарядке поверхности при  $pH > 9.6$ .

В соответствии с проведенным расчетом количества кислотно-основных центров на 1 грамм оксида алюминия после диализа и установленными геометрическими параметрами наночастиц проведен расчет плотности их распределения на единицу площади. Концентрация активных групп в количестве 0.148 ммоль/г соответствует 0.263 центров/нм<sup>2</sup>; 0.312 – 0.663 центров/нм<sup>2</sup>.

### 3.2 Магнетит

В работе использовали четыре типа наночастиц магнетита (МНЧ):

1. Наночастицы магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cl}$ ), полученные соосаждением хлоридов железа (II) и (III) с последующими стадиями промывки и УЗ диспергирования до получения стабильного гидрозоля (по методике [261]).

2. Наночастицы магнетита по п. 1, дополнительно модифицированные лимонной кислотой ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ЛК}$ ) с последующей промывкой и УЗ диспергированием до получения гидрозоля (по методике [261]).

3. Наночастицы магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SO}_4$ ), полученные соосаждением из раствора солей  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{FeSO}_4$  в соответствии с методикой [262-263].

4. Наночастицы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{газ})$ , полученные методом конденсации из газовой фазы [264].

Наночастицы золя  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cl}$  имеют сферическую форму (рис. 60а) со средним размером 10 нм (табл. 9). В водной среде наночастицы магнетита образуют небольшие агломераты с повышенным положительным дзета потенциалом (табл. 9). Морфологические характеристики наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ЛК}$  (рис. 60б, табл. 9) близки к наночастицам  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cl}$  ввиду одинаковой предыстории получения, однако в водной среде модифицированные частицы имеют отрицательный дзета-потенциал благодаря присутствию карбоксильных групп. Гидрозоли  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cl}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ЛК}$  являются стабильными в течении длительного времени.

Средний размер частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SO}_4$  по данным ПЭМ (рисунок 60в) также составляет около 10 нм. В золе наночастицы имеют дзета-потенциал +32.0 мВ (табл.

9). Частицы, полученные газофазным методом  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{газ})$ , в водной среде при УЗ диспергировании образуют стабильную в течении небольшого времени (до суток) дисперсию со средним гидродинамическим диаметром 100 нм и дзета потенциалом частиц + 31.9 мВ.

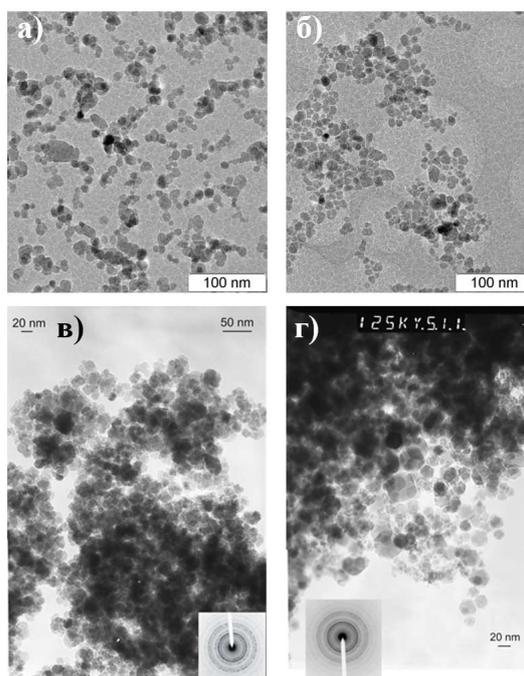


Рисунок 60. Микрофотографии ПЭМ наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cl}$  (а)  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ЛК}$  (б),  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SO}_4$  (в) и  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{газ})$  (г).

Несмотря на то, что потенциометрическое кислотно-основное титрование не дает прямой информации о составе межфазного слоя, поскольку изучается только изменение активности ионов водорода в водной фазе, оно является удобным и экспрессным методом для определения кислотно-основных свойств поверхности наночастиц оксидов (по ходу кривой титрования).

Таблица 9. Средний размер частиц, гидродинамический диаметр и дзета-потенциал наночастиц магнетита.

Образец	Средний размер частиц (ПЭМ), нм	Средний гидродинамический диаметр (ДРС), нм	Дзета потенциал, мВ
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cl}$	10	53	+ 41.2
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ЛК}$	9	50	- 29.2
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SO}_4$	10	65	+ 32.0
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{газ})$ *	20	100	+ 31.9

\* - Данные ДРС и дзета-потенциала приведены после УЗ-диспергирования сухого порошка в деионизированной воде.

На рисунке 61 представлено изменение адсорбции Гиббса ( $\Gamma_n$ , ммоль/г) в зависимости от pH водной дисперсии наночастиц магнетита, полученного различными методами. Титрование проводилось только 0.01 н KOH, т.к. при добавлении кислоты (HCl) происходит растворение наночастиц магнетита.

Как видно из рисунка 61, значение pH в точке нулевого заряда для  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cl}$  составляет 4.32. Точка пересечения кривых титрования для различных концентраций фонового электролита близка нулевому значению адсорбции протона ( $\Gamma_n=0.002$  ммоль/г), что свидетельствует о малом влиянии дополнительных ионов фонового электролита в нейтрализации поверхностного заряда наночастиц магнетита в золе.

Точка пересечения кривых потенциометрического титрования частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SO}_4$  (pH=5.54) при различных концентрациях фонового электролита находится в области отрицательных значений адсорбции Гиббса ( $\Gamma_n=-0.01$  ммоль/г). Это свидетельствует о значительном вкладе в нейтрализацию поверхностного заряда анионов фонового электролита.

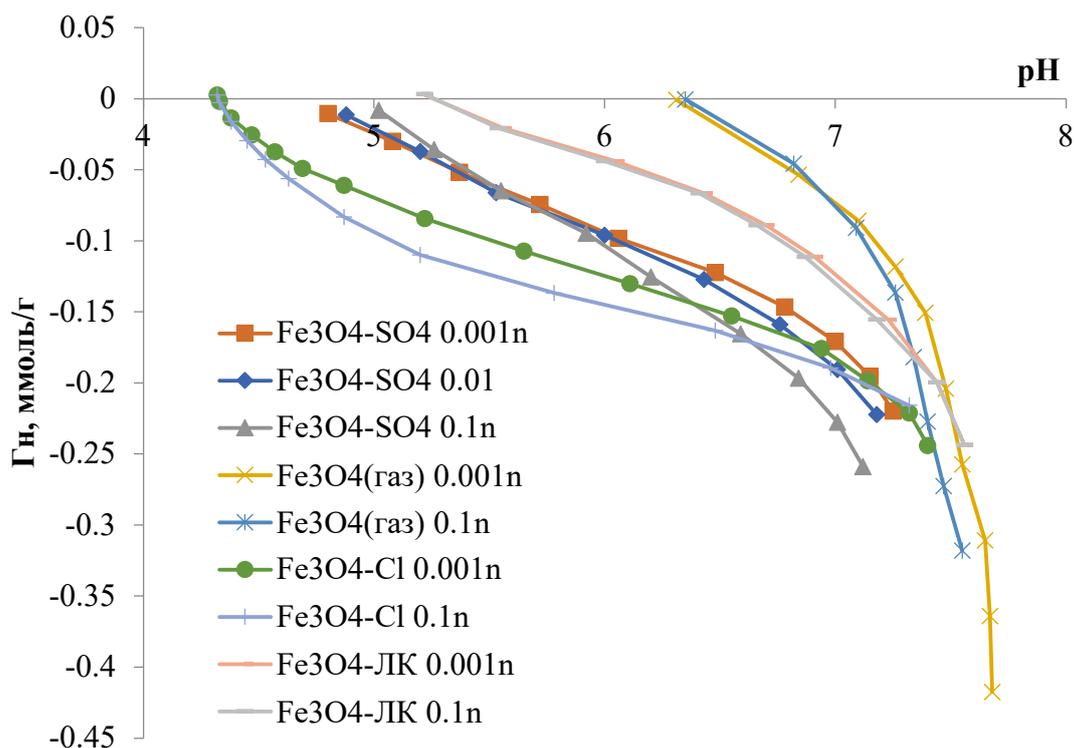


Рисунок 61. Изменение адсорбции Гиббса ( $\Gamma_n$ ) в зависимости от pH водной дисперсии наночастиц магнетита, полученного различными способами. Концентрация фонового электролита (KCl) 0.001 и 0.1н.

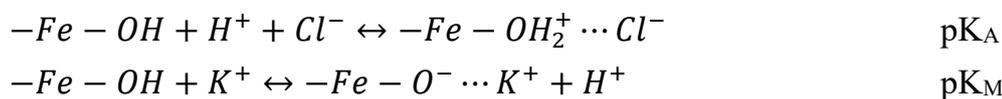
При стабилизации наночастиц золя магнетита лимонной кислотой ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ЛК}$ ) происходит перезарядка поверхности и точка нулевого заряда смещается в

область нейтральных значений рН ( $pH_{ТНЗ}=5.22$ ). При этом ионы фонового электролита практически не имеют вклада в формирование заряда поверхности с изменением рН. Это может быть связано с тем, что кислотно-основные центры на поверхности магнетита изначально блокированы молекулами лимонной кислоты, что затрудняет диффузию объемных гидратированных ионов к поверхности оксида. Наличие в золе избытка лимонной кислоты приводит к смещению точки нулевого заряда в более кислую область ( $pH_{ТНЗ}=3.84$ ) по сравнению с исходным золем ( $pH_{ТНЗ}(Fe_3O_4-Cl)=4.32$ ). При этом  $pH_{ТНЗ} Fe_3O_4-ЛК$  лежит выше нулевого значения Гиббсовой адсорбции, что характерно для протонированной поверхности. Не совпадение  $pH_{ТНЗ}$  с  $pH_{IEP}$  объясняется существенным влиянием ионов фонового электролита и молекул лимонной кислоты в нейтрализации поверхностного заряда и формировании слоя Штерна, в рамках трехслойной модели ДЭС.

Для водных дисперсий наночастиц  $Fe_3O_4$  полученного газозольным методом ( $Fe_3O_4(газ)$ ) точка нулевого заряда составляет  $pH_{ТНЗ} = 6.35$ .

В таблице 10 представлены значения констант поверхностного комплексообразования и количество соответствующих этим равновесиям кислотно-основным центрам.

Как было указано выше, ионы фонового электролита оказывают сильное влияние на формирование слоя Штерна ДЭС магнетита. Их сорбция на поверхности  $Fe_3O_4-Cl$  протекает сразу же при добавлении порций титранта ( $pK_{A,M}=4.4\pm 0.1$ ) в соответствии с уравнениями:



Как видно из таблицы 10, на поверхности наночастиц  $Fe_3O_4-Cl$  при титровании щелочью, наблюдается два равновесия. Меньшее значение  $pK$  относится к сорбции на поверхности ионов фонового электролита ( $pK_{A,M}$ ), а большее значение к депротонированию гидроксильных групп ( $pK_2$ ):



Общее количество активных кислотно-основных центров в водной дисперсии на поверхности частиц составляет  $\approx 0.3$  ммоль/г. Однако их участие в формировании заряда поверхности зависит от концентрации фонового электролита. Увеличение количества центров сорбции катиона с ростом концентрации фонового электролита указывает на то, что ионы фонового электролита оказывают сильное влияние на формирование слоя Штерна ДЭС магнетита, полученного по золь-гель технологии.

Таблица 10. Значения констант поверхностного комплексообразования ( $pK_i$ ) и количество соответствующих этим равновесиям кислотно-основным центрам ( $q_i$ ) в зависимости от концентрации фонового электролита (KCl).

Образец/ $pH_{ТНЗ}$	$c$ (KCl), моль/л	$pK_i \Delta \pm 0.15$	$q_i$ , ммоль/г $\Delta \pm 0.006$
$Fe_3O_4$ -Cl/4.32	0.001	4.40	0.195
		6.50	0.102
	0.01	4.40	0.225
		6.65	0.096
	0.1	4.40	0.288
		6.65	0.041
$Fe_3O_4$ -ЛК /5.22	0.001	5.40	0.134
		7.10	0.564
	0.1	5.45	0.138
		7.10	0.581
$Fe_3O_4$ (газ) /6.35	0.001	7.10	0.400
	0.1	6.95	0.439
$Fe_3O_4$ - $SO_4$ /5.54	0.001	5.15	0.117
		7.10	0.192
	0.01	5.15	0.121
		6.95	0.189
	0.1	5.15	0.156
		6.95	0.174

Согласно данным ТГА для  $Fe_3O_4$ -Cl (рис. 62), общая потеря массы, обусловленная потерей поверхностью наночастиц молекул физически и химически сорбированной воды, составила порядка 5.3%. Можно выделить несколько ступеней потери массы. Так, первая из них (30-165 °C) связана с удалением молекул физически адсорбированной воды (~ 2% потери массы, 1.13 ммоль/г) [265-266]. Следующая ступень (165-300 °C) потери массы (1.395%) связана с отщиплением поверхностных OH-групп. Дальнейшие ступени потери веса могут быть связаны с удалением химически сорбированного  $CO_2$  и частичным окислением  $Fe_3O_4$ . Незначительная потеря массы при температуре около 500 °C с выраженным экзотермическим эффектом можно приписать к кристаллизации гематита  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  [267].

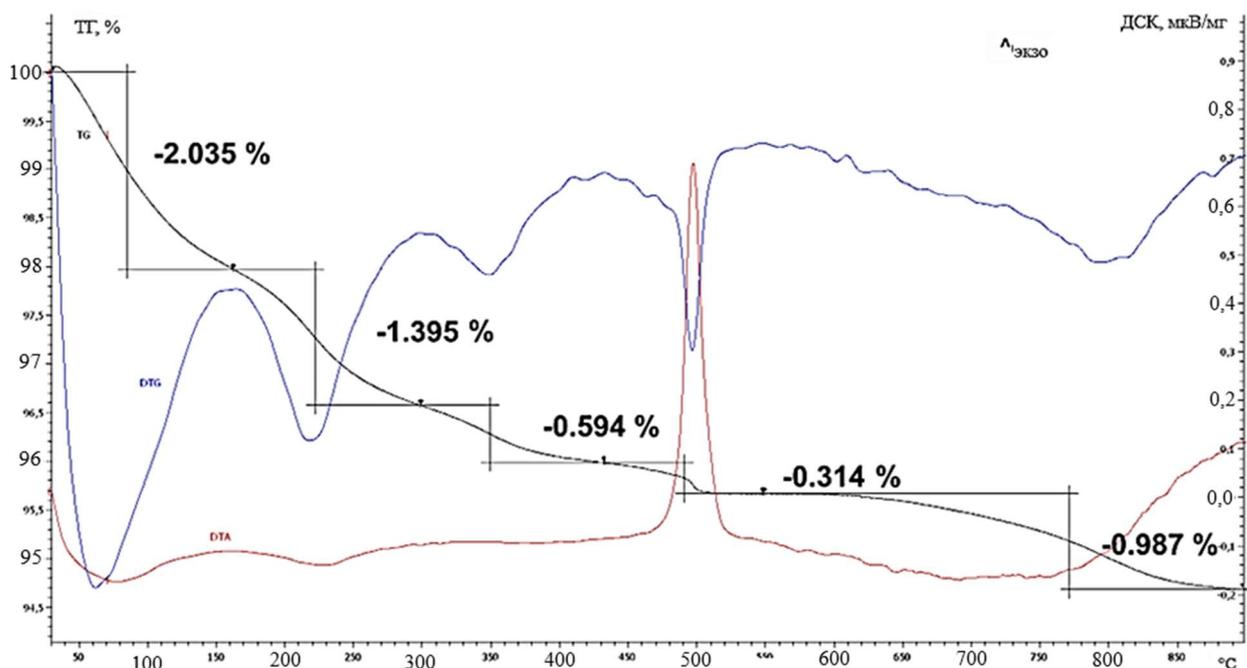
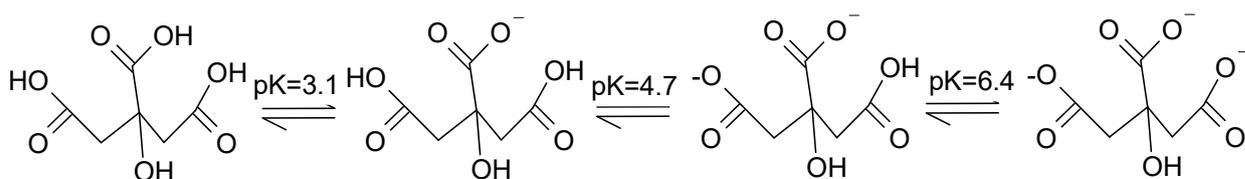


Рисунок 62. Результаты синхронного термического анализа (ТГА и ДСК) для  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cl}$ .

Таким образом, из результатов ТГА можно рассчитать, что частицы магнетита содержат 0.82 ммоль/г гидроксильных групп. Сопоставление с количеством поверхностных активных центров, определенных по результатам потенциометрии, свидетельствует об участии в кислотно-основных равновесиях около 35-40 % поверхностных гидроксильных групп.

Для лимонной кислоты (три кислотно-основных центра) величины  $pK_a$  составляют соответственно 3.1; 4.7; 6.4.



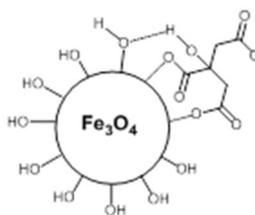
В соответствии с данными, приведенными в работе [268], если для соединений величины  $pK_a$  ионизируемых групп отличаются друг от друга меньше чем на 2 единицы, то обычные расчеты не дают точных результатов. Это связано с тем, что определение конца титрования после добавления одного эквивалента кислоты или щелочи затруднено, так как титрование второй группы начинается прежде, чем кончается титрование первой.

Согласно нашим расчетам по экспериментальным кривым титрования лимонной кислоты, значения констант ионизации для неё составили:  $pK_{a1}=3.95$ ;  $pK_{a2}=5.45$  и  $pK_{a3}=6.8$ . Наблюдаемые величины  $pK_a$  являются полусуммой величин  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$ , а также  $pK_{a2}$  и  $pK_{a3}$ .

В случае с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -ЛК присутствует равновесие с  $\text{p}K_i=5.40-5.45$ , которое характерно для диссоциации лимонной кислоты по второй ступени. Это подтверждает наше предположение о том, что фоновый электролит не принимает участия в нейтрализации поверхностного заряда, поскольку поверхность химически блокирована молекулами лимонной кислоты.

В зависимости от силы органической кислоты, основные центры поверхности оксидов могут взаимодействовать с низкомолекулярными карбоновыми кислотами двумя основными способами: с образованием ковалентных связей или за счет электростатических взаимодействий [92]. В первом случае наблюдается непосредственная связь между кислородом карбоксильной группы карбоновой кислоты и катионом поверхностного металла (монодентатная или бидентатная связь) с реакцией обмена. Во втором случае, адсорбция происходит путем сочетания водородных связей и электростатических взаимодействий без реакции обмена [95].

Поскольку для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -ЛК отсутствует равновесие, характерное для константы ионизации лимонной кислоты по первой ступени, то можно предположить, что молекула лимонной кислоты образует монодентатный комплекс с основными центрами на поверхности магнетита:



Третья ступень диссоциации лимонной кислоты практически совпадает с  $\text{p}K_2$  для наночастиц магнетита, поэтому может иметь место как количественное наложение центров за счет депротонирования поверхностных гидроксильных и карбоксильных групп магнетита и лимонной кислоты соответственно, так и взаимное влияние на смещение их констант равновесий.

Образование поверхностного комплекса подтверждается данными ИК-спектроскопии. На ИК спектрах для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Cl и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -ЛК, полученных с использованием приставки UATR и DRIFT (Институт органического синтеза УрО РАН) (рис. 63), полосы, относящиеся к колебаниям Fe-O, становятся менее выраженными, а полосы, характерные для колебаний функциональных групп молекулы лимонной кислоты, становятся, наоборот, более разрешёнными. Так, становятся видны полосы в области  $2928, 2856 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания C-H), проявляются обе полосы, характерные для асимметричных колебаний  $-\text{COO}^-$  группы ( $1706, 1649 \text{ см}^{-1}$ ).

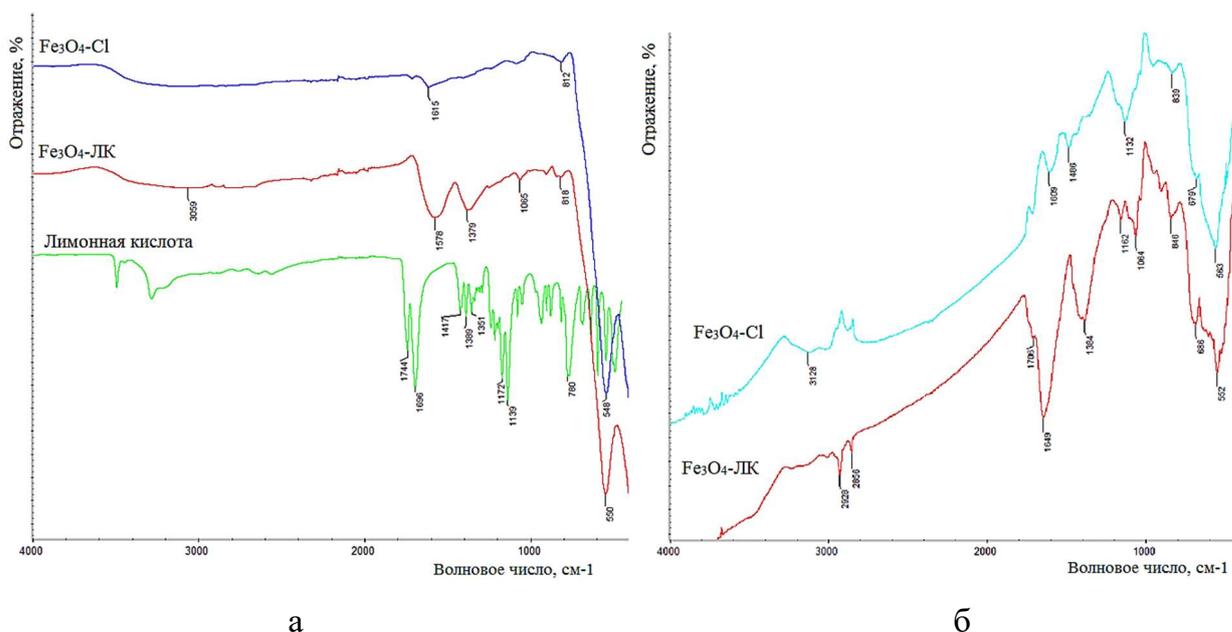


Рисунок 63. ИК спектры Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Cl и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ЛК, полученные с использованием приставок (а) UATR и (б) DRIFT.

По данным термогравиметрии, для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ЛК (рис. 64) также можно выделить первую ступень (30-160 °С) потери веса, связанную с удалением физически сорбированной воды (2.659 %). В диапазоне температур 160-630 °С присутствует 3 ступени потери веса. Первая из них (160-340 °С) соответствует потере веса (6.361 %), связанному с процессом декарбоксилирования [265]. Остальные менее выраженные ступени относятся к разложению углеродного скелета молекулы лимонной кислоты. Разность потери массы образцов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ЛК и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Cl в интервале температур 160-600 °С, связанном с разрушением лимонной кислоты, составляет 5.924 %. Таким образом, оценочное содержание лимонной кислоты на поверхности частиц составляет 0.31 ммоль/г.

По данным СНN-элементного анализа, частицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ЛК содержали 2.26% С и 0.49% Н, исходя из чего по аналогии с [269] было рассчитано содержание лимонной кислоты в образце – 0.31 ммоль/г, что полностью совпадает с результатами синхронного термического анализа.

В случае Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ЛК, сравнение количества лимонной кислоты, диссоциирующей по второй ступени (рК=5.45) (табл. 10), с элементарным анализом показывает, что 55% молекул лимонной кислоты образуют ковалентные связи с поверхностью магнетита образуя монодентатный комплекс, а остальная часть формирует отрицательный заряд поверхности, ориентируясь в плоскости Штерна двойного электрического слоя наноксида.

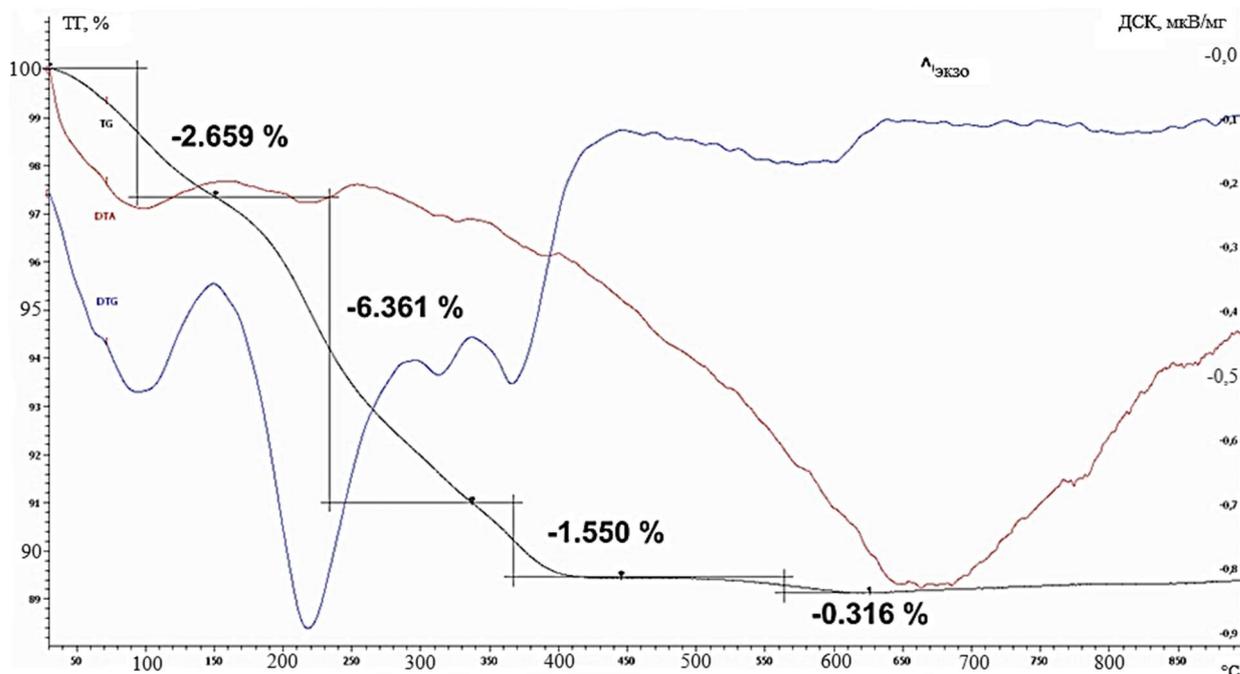


Рисунок 64. Результаты синхронного термического анализа (ТГА и ДСК) для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ЛК.

Для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SO<sub>4</sub> также наблюдается два кислотно-основных центра с pK<sub>M</sub>=5.15 и pK<sub>2</sub>≈7.0. Суммарное количество активных кислотно-основных центров на поверхности магнетита также около 0,3 ммоль/г, как и в случае исходного золя. По данным ТГА, общее количество гидроксильных групп составляет 0.62 ммоль/г [266]. Следовательно, половина поверхностных ОН-групп участвует в кислотно-основных взаимодействиях.

Полученный газофазным методом магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(газ) имеет самое высокое значение точки нулевого заряда поверхности (pH<sub>TНЗ</sub>=6.35). При этом, поскольку кривые титрования его водных дисперсий при разных концентрациях соли практически совпадают, ионы фонового электролита не оказывают влияние на нейтрализацию поверхностного заряда наночастицы и на поверхности присутствует только один кислотно-основной центр связанный с депротонированием поверхностных ОН-групп:



Подобный эффект можно объяснить особенностями получения наночастиц, при котором поверхностные кислотно-основные центры нейтрализуются за счет внутренней кристаллохимической перестройки. Этим же можно объяснить увеличение количества центров с pK≈7.0, до 0.4 ммоль/г.

### 3.3 Композитный материал в системе $\gamma$ -AlOOH/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Магнитные материалы, в том числе на основе магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, сегодня имеют очень широкий спектр применения. Так, магнетит применяется в спинтронике и электронике, машиностроении, катализе, химической и горнодобывающей промышленности (производство смазочных материалов, систем записи и хранения информации, магнитных жидкостных сепараторов) благодаря своим магнитным свойствам [270]. Биосовместимость магнетита позволяет использовать его в биомедицине для усиления контрастности и повышения диагностической чувствительности МРТ, адресной доставки лечебных средств к живым объектам, гипертермии с использованием переменного магнитного поля [271].

В то же время в научной литературе мало внимания уделяется изучению физико-химических и функциональных свойств системы бемит ( $\gamma$ -AlOOH) – магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Эта система не менее интересна, поскольку  $\gamma$ -AlOOH обладает высокой удельной поверхностью, хорошей химической стабильностью, биосовместимостью и низкой стоимостью. Он также проявляет антиоксидантную активность. Композит может быть перспективен в качестве магнитораделяемого адсорбента или катализатора благодаря магнитным характеристикам магнетита.

В работе использовали золи  $\gamma$ -AlOOH псевдобемитовой структуры (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I), кислотно-основные свойства которого описаны в разделе 3.1.4 и наночастиц магнетита стабилизированные лимонной кислотой (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ЛК) (раздел 3.2).

При смешивании золь отрицательно заряженные наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> прикрепляются к положительно заряженным наночастицам AlOOH посредством электростатического притяжения (гетерокоагуляция по безбарьерному механизму). С увеличением концентрации Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> дзета-потенциал уменьшался от ~ +43 мВ до -27 мВ, переходя через ноль при концентрации магнетита ~55 мас. %.

В ИК-Фурье-спектрах AlOOH (рис. 65) при 3316 и 3100 см<sup>-1</sup> наблюдаются пики асимметричных и симметричных валентных участков межслоевых ОН-групп. Полоса 1628 см<sup>-1</sup> относится к связи Н–О–Н. Пик при 1070 см<sup>-1</sup> соответствует  $\delta_s$ -моде бемита Al–O–H, а полосы при 400–900 см<sup>-1</sup> относятся к связи Al–O бемита [272].

ИК-Фурье-спектры композитов, содержащих 10 и 20 мас. % магнетита (рис. 65), практически идентичны спектру исходного бемита, то есть полосы магнетита в спектре этих композитов практически не проявляются. Это согласуется с очень слабым изменением дзета-потенциала до 30 мас. % Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. При содержании магнетита более 50 мас. % интенсивность пиков в области 2500–3800 см<sup>-1</sup> и при 1070 см<sup>-1</sup> снижается за счет уменьшения общего числа –ОН-групп. Также при содержании

магнетита более 50 мас. % в спектрах композитов появляются характерные для магнетита, стабилизированного лимонной кислотой, полосы симметричного и асимметричного валентного колебания звена С=О и СОО<sup>-</sup>. Характерные полосы бемита сохраняются в спектрах вплоть до его содержания в композите 10 мас.%. Добавка 10 мас.% бемита приводит к резкому уменьшению интенсивности полос симметричного и асимметричного валентного колебания звена С=О и СОО<sup>-</sup>. С увеличением содержания магнетита наблюдается наложение пиков 3316 см<sup>-1</sup> для бемита и 3443 см<sup>-1</sup> для магнетита. Это влияет на форму широкой полосы колебаний поверхностных гидроксильных групп. Таким, образом, в ИК-Фурье-спектрах композитов не обнаружено существенных сдвигов полос, что могло бы свидетельствовать о взаимодействии компонентов через цитратные группы.

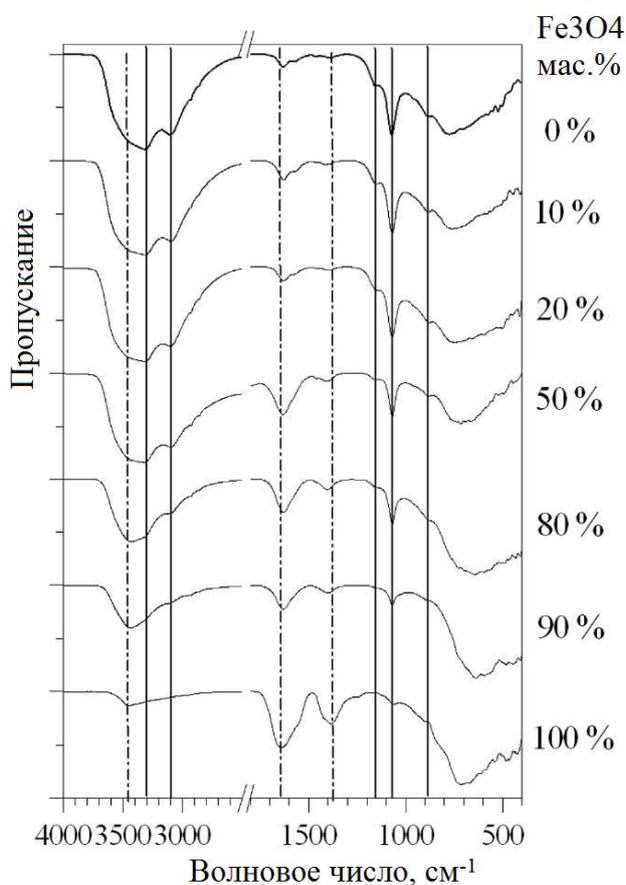


Рисунок 65. ИК-Фурье спектры бемита, магнетита и композитных порошков  $\text{AlOOH-Fe}_3\text{O}_4$ . Сплошная вертикальная линия соответствует полосам, характерным для  $\text{AlOOH}$ , штриховая линия соответствует полосам, характерным для магнетита.

На рисунке 66 представлено изменение адсорбции ионов водорода от pH для различных магнетитсодержащих систем: золь  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  стабилизированный лимонной кислотой; этот золь, высушенный при 100 °С; композитные частицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AlOOH}$  с содержанием магнетита (80, 50, 20, 0 мас.%) высушенные при 100 °С.

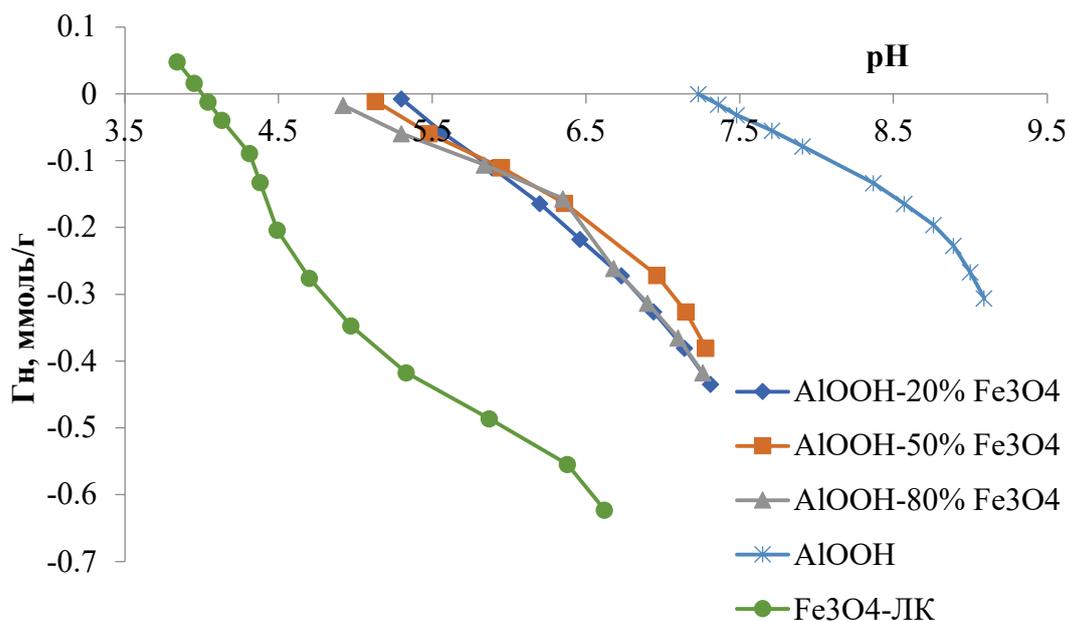


Рисунок 66. Изменение адсорбции Гиббса ионов водорода ( $G_H$ ) от pH для золя  $Fe_3O_4$  стабилизированный лимонной кислотой; этот золь, высушенный при  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ; композитные частицы  $Fe_3O_4/AlOOH$  с содержанием магнетита (80, 50, 20, 0 мас.%) высушенные при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  при концентрации фонового электролита ( $0.001\text{н KCl}$ ).

На основании полученной зависимости (рис. 66), проведен расчет констант поверхностного комплексообразования ( $pK_i$ ) и количество соответствующих этим равновесиям адсорбционных центров ( $q_i$ ) (табл. 11).

Совпадение значений  $pK_i=3.95$  для золя  $Fe_3O_4$  с константами ионизации лимонной кислоты, приведенными в работе [261] объясняется тем, что стабилизация наночастиц магнетита лимонной кислотой происходит в результате ее частичного ориентирования в плоскости Штерна двойного электрического слоя. При высушивании золя ( $Fe_3O_4$ -ЛК-л), происходит взаимодействие молекул кислоты с основными центрами магнетита с образованием ковалентных связей, что приводит к формированию новых кислотно-основных центров с  $pK_M=4.7$  и  $pK_2=6.8$ . Значение  $pK_2$ , отвечающее процессу депротонирования поверхностной OH-группы по уравнению (2), близко к величине, у исходного золя.

Для концентрации магнетита 100-80 мас.% значения  $pK_2$ , близки к значениям магнетита (таблица 11). В случае 50-20 мас.%  $Fe_3O_4$  значения константы поверхностного комплексообразования имеют промежуточное значение между магнетитом и бемитом.

При образовании гибридных частиц с бемитом, наблюдается линейное изменение константы поверхностного комплексообразования, отвечающей за

нейтрализацию поверхностного заряда анионом фонового электролита ( $pK_A$ ), в зависимости от соотношения исходных компонентов (рис. 67):

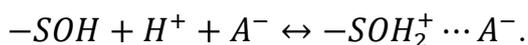


Таблица 11 Значения констант поверхностного комплексообразования ( $pK_i$ ) и количество соответствующих им кислотно-основных центров ( $q_i$ , ммоль/г) в зависимости от концентрации фонового электролита для магнетитсодержащих образцов и  $AlOOH$ .

Состав образца	$pK_A$ , $\Delta \pm 0.05$	$q_A$ , $\Delta \pm 0.01$ ; ммоль/г	$pK_2$ , $\Delta \pm 0.05$	$q_2$ , $\Delta \pm 0.01$ ; ммоль/г
$Fe_3O_4$ -ЛК золь	3.95	0.81	6.50	0.05
$Fe_3O_4$ -ЛК-л дисперсия	4.70	0.07	6.80	0.51
80% $Fe_3O_4$ - $AlOOH$	4.70	0.13	6.95	0.51
50% $Fe_3O_4$ - $AlOOH$	5.30	0.17	7.10	0.41
20% $Fe_3O_4$ - $AlOOH$	5.45	0.20	7.10	0.41
$AlOOH$	7.10	0.24	8.60	0.32

Это может быть связано с тем, что магнетит располагается, подобно ионам фонового электролита, в плоскости Штерна ДЭС (внешняя сфера) пластинчатой частицы псевдобемита. И нейтрализует заряд поверхности  $AlOOH$  за счет электростатических взаимодействий, без образования ковалентных связей.

Эти результаты согласуются с изменением дзета-потенциала композита в зависимости от соотношения исходных компонентов и концентрации фонового электролита (рис. 68а). Массовая доля наночастиц магнетита, при которых дзета-потенциал проходит через ноль, уменьшалась до 42 мас.% в присутствии 0.001н фонового электролита  $KCl$ . Также сужаются диапазоны устойчивости гибридных систем. Коагуляция происходит в диапазоне 17–70 мас.%  $Fe_3O_4$ ; дисперсии с содержанием магнетита до 10 и более 80 мас.% стабильны. Наличие электролита приводит к частичному уменьшению поверхностного заряда наночастиц, что способствует образованию более крупных гетероагрегатов.

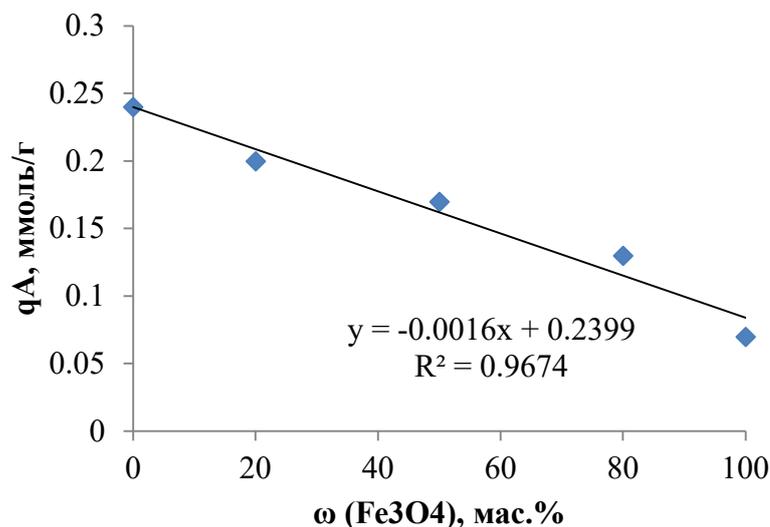


Рисунок 67. Изменение количества кислотно-основного центра  $q_A$  для гибридных частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AlOOH}$  в зависимости от массовой доли исходных компонентов.

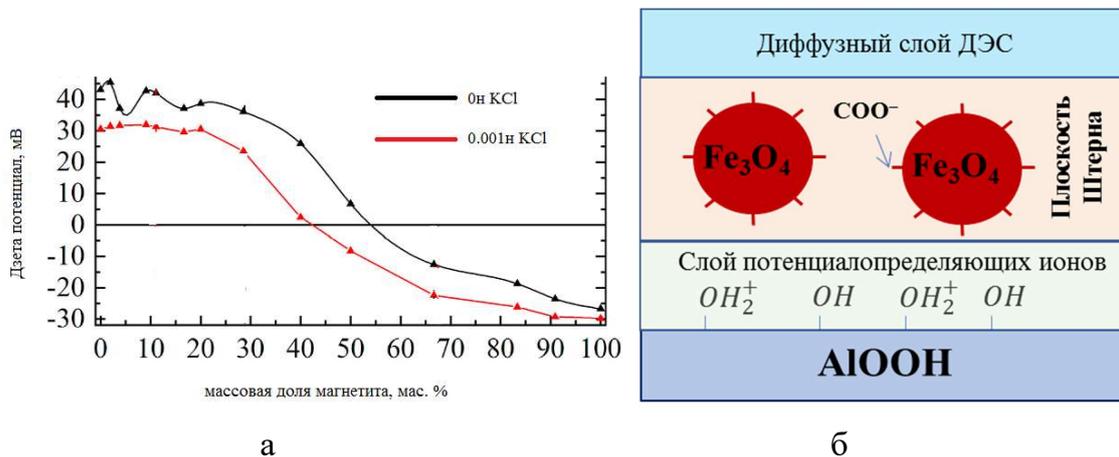


Рисунок 68. Изменение дзета-потенциала в системе  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AlOOH}$  в зависимости от содержания  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (а). Схема строения композитного материала в системе  $\gamma\text{-AlOOH}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  (б).

Совокупность результатов ИК-спектроскопии, потенциометрического титрования и лазерного доплеровского электрофореза позволяют предположить, что ядром формирующегося композита является пластинчатая частица бемита (рис. 68б), на которую, за счет кислотно-основных взаимодействий происходит адгезия сферических наночастиц магнетита, располагающихся в плоскости Штерна ДЭС  $\text{AlOOH}$  (механизм «внешнесферной адсорбции»).

### 3.4 Оксид кремния

Как было отмечено [273-274], в области практического применения кремнезема, важную роль играет химия его поверхности, поскольку известно, что даже в случае использования одинакового оксида кремния, часто получаются разные по свойствам материалы. Основной причиной этого является неопределенность поверхностных кислотно-основных центров, количество и распределение которых зависит от предыстории кремнезема [275]. Несмотря на то, что для оксида кремния введен расчетный термин – силанольное число, характеризующее количество ОН-групп на единицу площади и имеющее значение 4.6-4.9 групп/нм<sup>2</sup>, экспериментально было показано значительное отклонение от указанных значений (от 0.003 до 5.7 ОН-групп/нм<sup>2</sup>), в зависимости от метода получения, предыстории его обработки, дисперсности и пр. [276-277]. В этой связи, для исследования влияния перечисленных параметров использовались различные производные аморфного кремнезема: аэросил-380, таркосил (получен при испарении кварца на ускорителе электронов в инертной среде при атмосферном давлении с последующим охлаждением высокотемпературного пара и улавливанием наночастиц в виде порошка), биоморфный кремнезем, выделенный из хвоща по методике, приведенной в работе [278], SiO<sub>2</sub> полученный с использованием золь-гель синтеза из тетраэтоксисилана.

#### 3.4.1 Аэросил-380

Из литературы известно, что кремнезем (SiO<sub>2</sub>-А), полученный через газовую фазу, обычно менее гидрофилен, по сравнению с золь-гель методом, потому что высокая температура синтеза вызывает уменьшение числа ОН-групп, образующихся в процессе синтеза [279].

На рисунке 69 приведено изменение адсорбции Гиббса протонов (Гн) на поверхности SiO<sub>2</sub>-А в зависимости от рН среды и концентрации фонового электролита (KCl).

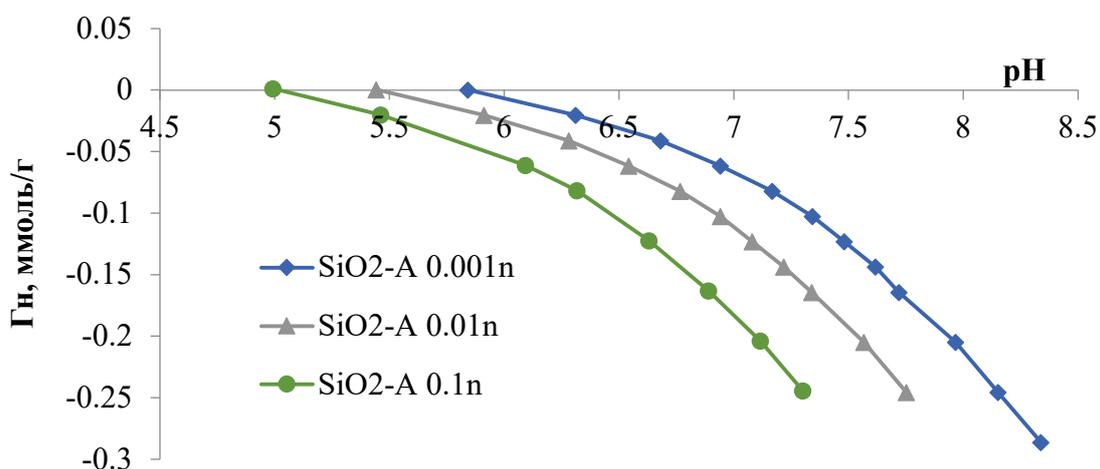


Рисунок 69. Изменение адсорбции Гиббса протонов на поверхности аэросила-380 ( $SiO_2-A$ ) в зависимости от pH среды и концентрации фоновых электролитов ( $KCl$ ).

Как видно из рисунка 69, кривые потенциометрического титрования в точке нулевого заряда не пересекаются, что является следствием специфической сорбции катиона фоновых электролитов [280]. При этом, смещение точки нулевого заряда ( $pH_{PZC}$ ) аэросила имеет линейную зависимость: 5.84 единицы pH (0.001n  $KCl$ ); 5.44 (0.01n  $KCl$ ) 4.99 (0.1n  $KCl$ ) свидетельствует об усилении процесса диссоциации силанольных групп на поверхности аэросила с увеличением концентрации фоновых электролитов. Подобное смещение может наблюдаться вследствие раскрытия связанных водородными связями друг с другом силанольных групп, за счет конкурирующего взаимодействия с ионами фоновых электролитов. Поэтому, в случае с аэросилом, варьирование концентрации ионов в водно/солевой дисперсии, является эффективным способом повышения активности поверхности.

В соответствии с 2pK-моделью, на основании полученной зависимости  $G_n(pH)$ , проведен расчет констант поверхностных равновесий. На поверхности аэросила существует два кислотно-основных равновесия с  $pK$   $6.3 \pm 0.10$  ( $q=0.058$  ммоль/г) и  $7.80 \pm 0.15$  ( $q=0.293$  ммоль/г). Полученные данные хорошо согласуются с результатами, полученными с использованием колебательной спектроскопии с суммированием частоты (Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy) и приведенными в работе [281], соотношение количества кислотно-основных центров указано, как 15 -20 и 80-85 % от общего их количества.

Важно отметить, что согласно DFT-расчетам, приведенным в работе [35], количество водородных связей между OH-силанольными группами и силоксановыми мостиками ( $\equiv Si-O-Si \equiv$ ), являющихся слабыми основаниями Льюиса, также составляет 19 %.

На рисунке представлено изменение адсорбции Гиббса протонов на поверхности указанного выше образца аэросила-380, после года хранения, в зависимости от рН среды и концентрации фонового электролита (KCl).

Характер кривых зависимости  $\Gamma_n(\text{pH})$ , для аэросила не изменился (рис. 70), однако смещение точки нулевого заряда в более щелочную область может быть объяснено, тем, что при хранении, большее количество силанольных групп образуют между собой водородные связи, которые не участвуют в поверхностных кислотно-основных равновесиях.

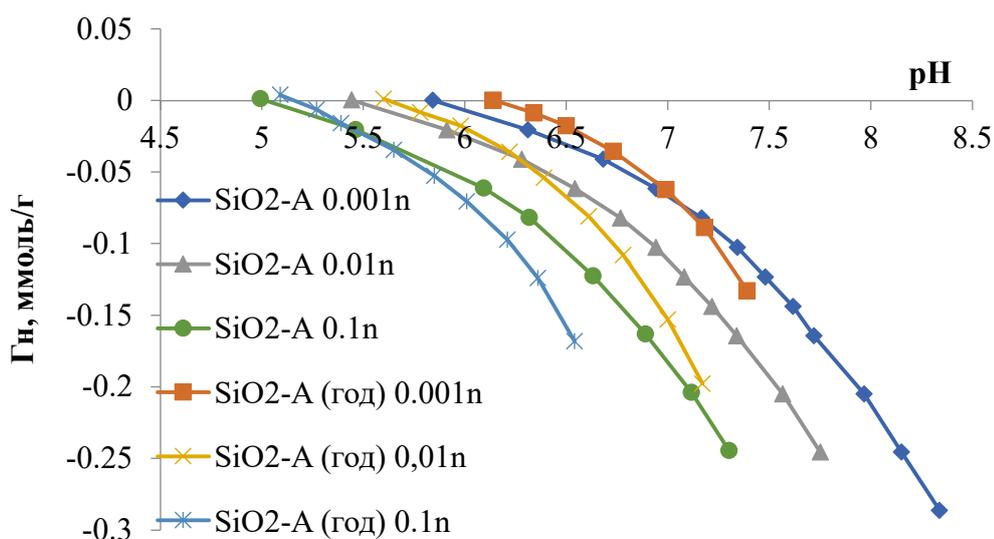


Рисунок 70. Изменение адсорбции Гиббса протонов на поверхности аэросила-380, после года хранения, в зависимости от рН среды и концентрации фонового электролита (KCl).

На рисунке 71 представлено изменение значений  $\text{pK}_M$  и  $\text{pK}_2$  в зависимости от концентрации фонового электролита.

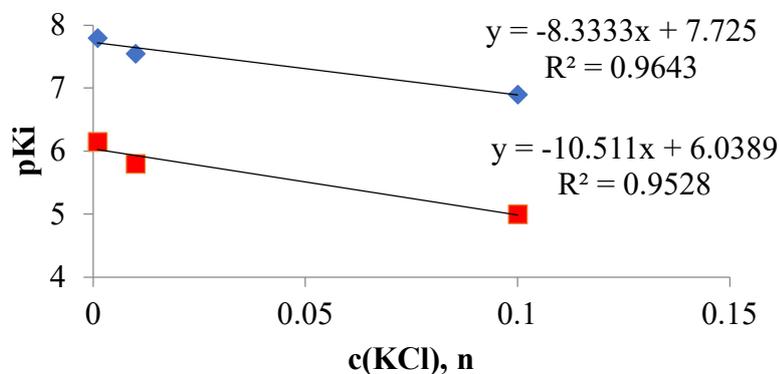


Рисунок 71. Изменение значений  $\text{pK}_M$  (синие ромбы) и  $\text{pK}_2$  (красные квадраты) для аэросила-380 ( $\text{SiO}_2\text{-A}$ ), после года хранения, в зависимости от концентрации фонового электролита.

При экстраполяции линии тренда на нулевую концентрацию фонового электролита получаем следующие значения  $pK_i$  для аэросила-380:  $pK_M=6.44\pm 0.15$ ,  $pK_2=7.72\pm 0.15$ . Сравнение величин  $pK_i$  аэросила-380, показывает, что активность поверхностных центров, после хранения, практически не меняется, однако количество кислотно-основных равновесий соответствующих  $pK_M$  уменьшается с 0.058 до 0.036 ммоль/г, а  $pK_2$  увеличивается с 0.293 до 0.486 ммоль/г (рис. 72).

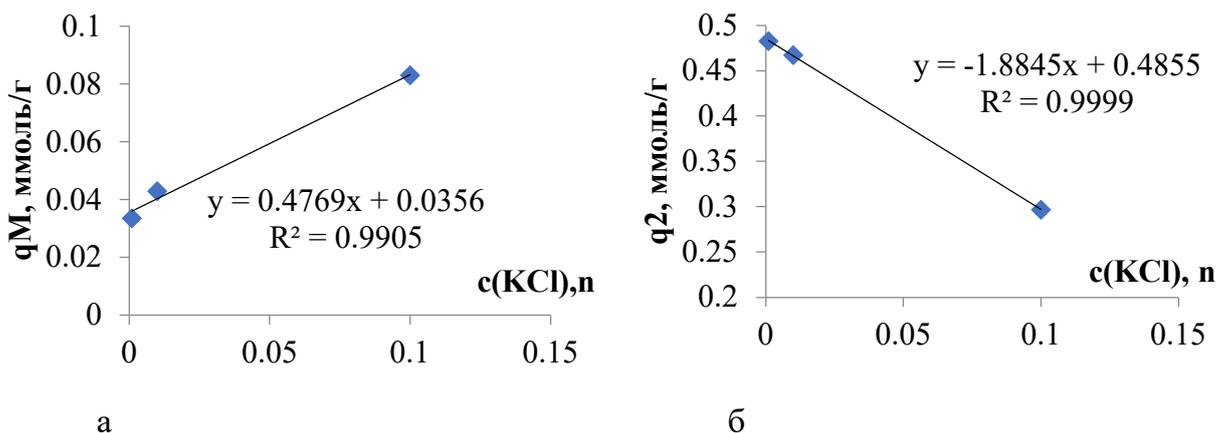
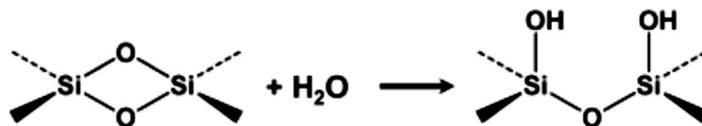


Рисунок 72. Количество кислотно-основных центров, соответствующих равновесиям с  $pK_M$  (а) и  $pK_2$  (б) для  $SiO_2$ -А, после года хранения, в зависимости от концентрации фонового электролита (KCl).

Таким образом, степень гидроксирования поверхности аэросила сильно зависит от возраста образца. При этом необходимо учитывать, что при старении поверхности аэросила происходит увеличение концентрации силанольных с одновременным уменьшением силоксановых групп. Это является результатом расщепления Si-O-Si мостиков молекулами воды с образованием двух взаимно-связанных силанольных групп [282]:



В работах [283-286] отмечается, что наночастицы оксида кремния диаметром 7 нм в Аэросиле, за счет водородных связей, образуют устойчивые агломераты размером около  $50\pm 15$  нм (рис. 73)

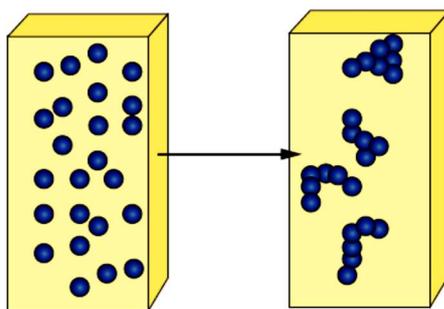


Рисунок 73. Схема образования агломератов из наночастиц SiO<sub>2</sub> в Аэросил-380.

Поэтому, в зависимости от размера частиц SiO<sub>2</sub>, при плотности Аэросил-380 2.0 г/см<sup>3</sup> [286] согласно нашим экспериментальным данным, распределение поверхностных активных кислотно-основных центров колеблется от 0.43 центров/нм<sup>2</sup> (для агломератов 50 нм) до 4.86 центров/нм<sup>2</sup> (для частиц диаметром 7 нм). Последнее значение хорошо согласуется с расчетными величинами и может служить косвенным подтверждением устойчивости сформированных агрегатов наночастиц оксида кремния в водно-солевых дисперсиях.

#### 3.4.2 Таркосил

Таркосил (SiO<sub>2</sub>-Т) – коммерческое название нанодисперсного порошка оксида кремния, получаемого при испарении его техногенных или природных прекурсоров (кварцит, кварцевый песок) на ускорителе электронов в воздушной атмосфере при атмосферном давлении, с последующим охлаждением высокотемпературного пара и улавливанием наночастиц в виде порошка [287]. Этот способ реализован в совместном проекте Института теоретической и прикладной механики СО РАН и Института ядерной физики СО РАН (г. Новосибирск).

Продукт характеризуется высокой степенью чистоты – 99.9 %, что соответствует другому нанодисперсному порошку кремнезема – Аэросилу. По данным рентгенофазового анализа основными фазами являются – аморфный кремнезем (94 %) и β-SiO<sub>2</sub> (6 %) [288]. По данным просвечивающей электронной микроскопии средний размер наночастиц составляет 23 нм (рис. 74) [289-290]

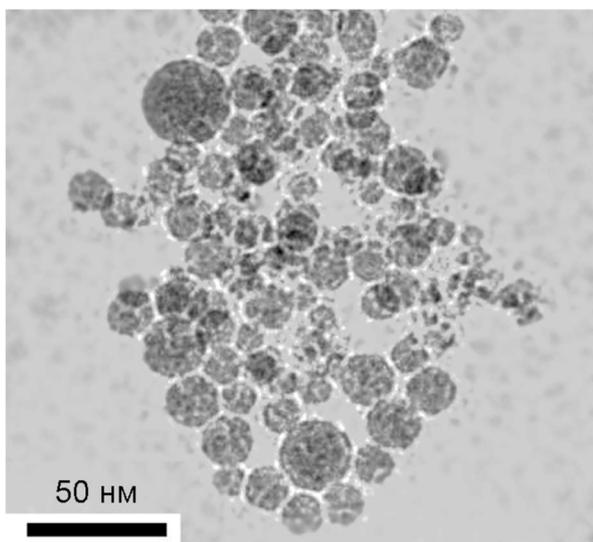
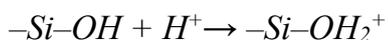


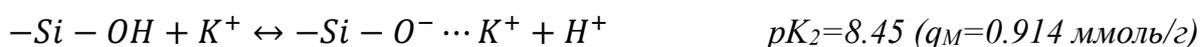
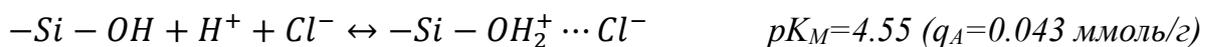
Рисунок 74. Данные просвечивающей электронной микроскопии для образца нанодисперсного диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>-Т) с удельной поверхностью 116 м<sup>2</sup>/г [290].

Как видно из рисунка 75 точка пересечения кривых потенциометрического титрования находится в области положительных значений адсорбции Гиббса ионов водорода, что свидетельствует об участии катионов фонового электролита в нейтрализации поверхностного заряда. При этом, в кислой среде, ход кривых практически совпадает, что может быть связано с полным протонированием поверхностных силанольных групп, при котором сорбция катиона минимальна:



Для частиц Таркосила, даже в сильноокислых и щелочных средах, не наблюдается их растворения, что свидетельствует об их значительной химической устойчивости.

На основании полученных кривых проведен расчет поверхностных констант комплексообразования ( $pK_i$ ) для наночастиц Таркосила. В соответствии с 2рК-моделью для его поверхности характерны следующие кислотно-основные параметры:



Полученные значения  $pK_i$  хорошо согласуются с данными, полученными с использованием метода генерации второй оптической гармоники для поверхности раздела кремнезем/вода:  $pK_a = 4.5, 8.5$  [291]. Смещение значений  $pK_i$  Таркосила в область больших величин, по сравнению с Аэросил-380 (SiO<sub>2</sub>-А) может быть объяснено методологией синтеза, поскольку при испарении кварца с последующей конденсацией его паров образуются преимущественно силоксановые центры, которые при взаимодействии с водой дают две силанольные группы. Поэтому, количество центров с  $pK_2$ , отвечающей за диссоциацию силанольных групп, в случае

Таркосила в два раза выше, чем у Аэросил-380: 0.914 и 0.486 ммоль/г соответственно.

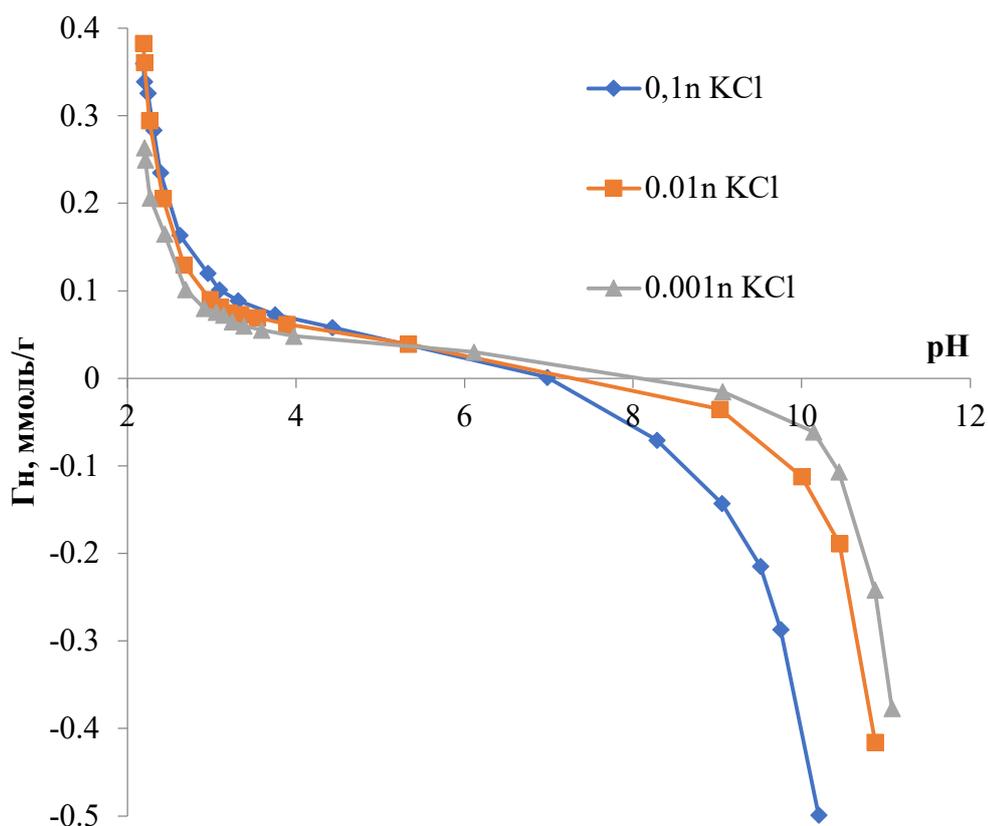


Рисунок 75. Изменение адсорбции Гиббса протонов на поверхности Таркосил ( $\text{SiO}_2\text{-T}$ ), в зависимости от pH среды и концентрации фонового электролита (KCl).

Принимая во внимание средний размер частиц Таркосила – 23 нм, а также плотность аморфного кремнезема  $2.32 \text{ г/см}^3$  [292], плотность распределения поверхностных активных кислотно-основных центров составляет  $4.61 \text{ центр/нм}^2$ . Совпадение расчетного значения количества силанольных групп на поверхности кремнезема с экспериментальным позволяет предположить, что при диспергировании Таркосила в водно-солевой системе формируются не агломераты, а наблюдается образование отдельных наночастиц.

### 3.4.3 Биоморфный оксид кремния

На рисунке 76 приведено изображение образца биоморфного кремнезема ( $\text{SiO}_2\text{-био}$ ), по данным сканирующей электронной микроскопии.

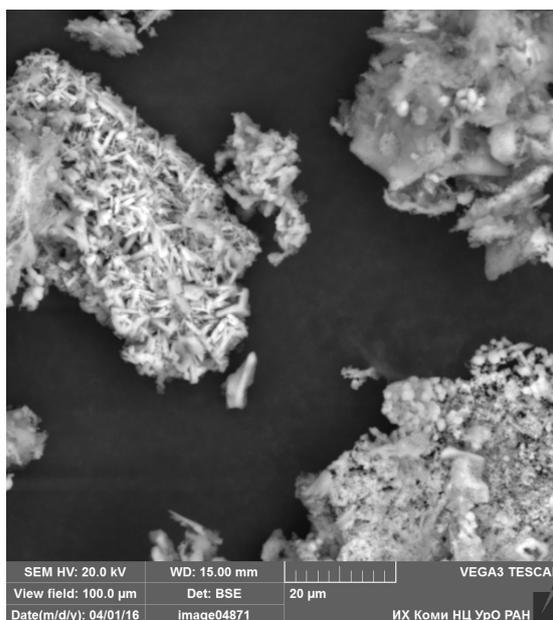


Рисунок 76. Микрофотография образца биоморфного кремнезема, по данным сканирующей электронной микроскопии.

Оксид кремния имеет не только различную форму (от игольчатых до сферических частиц), но и полидисперсен (размер частиц от 6 мкм и меньше).

На рисунке 77 представлено изменение адсорбции Гиббса протонов на поверхности биоморфного кремнезема, полученного из хвоща по методике, приведенной в работе [278] в сравнении с таркосилом и аэросилом.

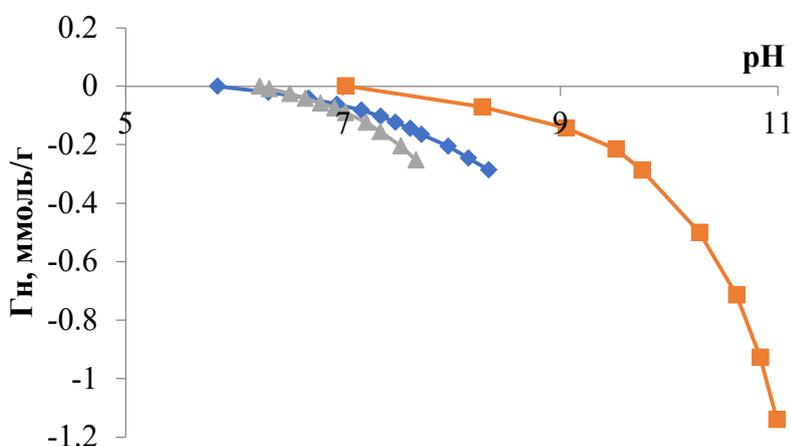


Рисунок 77. Изменение адсорбции Гиббса протонов на поверхности таркосила (оранжевая), аэросила (синяя) и биоморфного (серая линия) кремнезема (концентрация фонового электролита (KCl) 0.001n).

Как видно из кривых титрования (рис. 77) по своим поверхностным характеристикам биоморфный кремнезем соответствует аэросилу (табл. 12).

Таблица 12. Значения констант поверхностного комплексообразования ( $pK_i$ ) и количество соответствующих им кислотно-основных центров ( $q_i$ , ммоль/г) для биоморфного кремнезема.

Равновесие	$SiO_{2\text{биоморф}}$	
	$pK_i$	$q_i$ , ммоль/г
$-Si-OH + K^+ \leftrightarrow -Si-O^{\cdots}K^+ + H^+$	6.3	0.039
$-Si-OH \leftrightarrow -Si-O^- + H^+$	7.55	0.307

#### 3.4.4 Оксид кремния, полученный по золь-гель методу из ТЭОСа

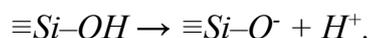
Золь оксида кремния ( $SiO_2\text{-орг}$ ) получали из тетраэтоксисилана по методике, приведенной в [293], в соответствии с уравнениями:



Гидролиз ТЭОС проводили в течение трех часов.

Полученные наночастицы  $SiO_2$  имеют  $\xi$ -потенциал -38-40 мВ потенциал, гидродинамический диаметр 100 нм. Затем, золь был лиофильно высушен и прокален при 100 °С, в течении 2 часов. На рисунках 78-79 представлена зависимость относительной адсорбции ионов водорода на поверхности ( $\Gamma_H$ ) от pH для лиофильно высушенного золя оксида кремния (из  $(C_2H_5O)_4Si$ ) (рис. 78), а также этого золя после изотермической выдержки при 100 °С (рис. 79), в зависимости от концентрации фонового электролита (KCl).

Для поверхности наночастиц кремнезема, полученного золь-гель методом, в водно/солевой дисперсии, точка пересечения кривых титрования находится в отрицательной области значений адсорбции Гиббса (при  $pH \approx 4$ ) (рис. 78) и не пересекается с осью абсцисс, что не позволяет определить точку нулевого заряда поверхности. Это может быть связано, с диссоциацией поверхностных силанольных групп по уравнению [294]:



Так же необходимо учитывать возможность образования в системе анионных производных кремниевых кислот ( $nSiO_2 \cdot mH_2O$ ) и их сорбцию на поверхности оксида кремния.

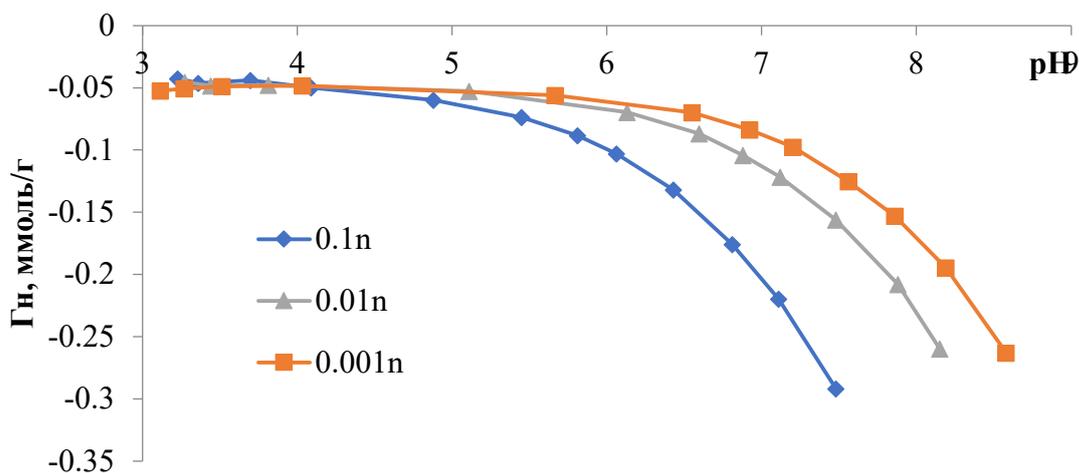


Рисунок 78. Зависимость относительной адсорбции ионов водорода на поверхности ( $\Gamma_H$ ) от pH для лиофильно высушенного золя  $\text{SiO}_2$ -орг в зависимости от концентрации фонового электролита (KCl).

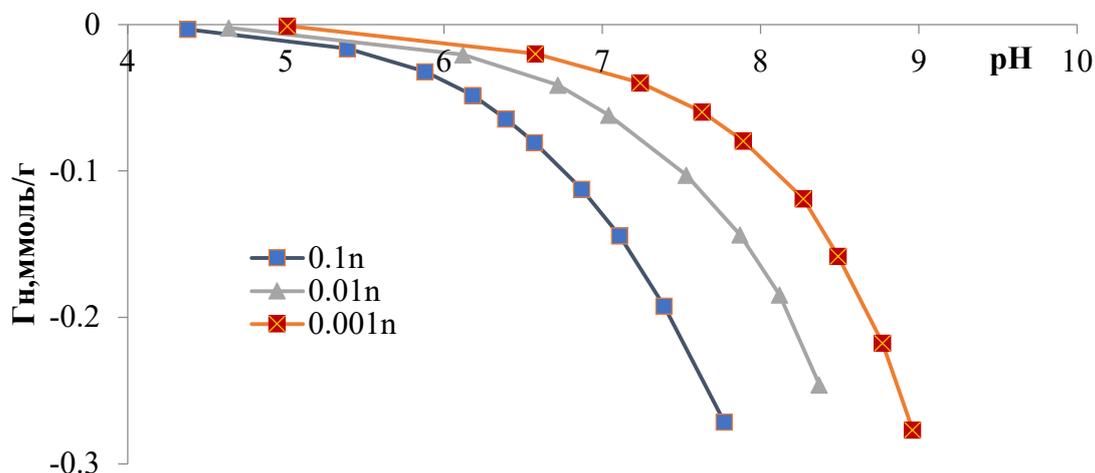


Рисунок 79. Зависимость относительной адсорбции ионов водорода на поверхности ( $\Gamma_H$ ) от pH для лиофильно высушенного золя  $\text{SiO}_2$ -орг с последующей изотермической выдержкой при 100 °C (2 часа), в зависимости от концентрации фонового электролита (KCl).

Для лиофильно высушенного золя кремнезема при  $\text{pH} \leq 4$  (рис. 78) наблюдается уменьшение значений адсорбции Гиббса ионов водорода, что свидетельствует о растворении наночастиц  $\text{SiO}_2$  в кислой среде. После прокаливании частицы более стабильны, однако небольшое отрицательное значение адсорбции Гиббса (-0.001 ммоль/г) является также следствием наличия на поверхности небольшого количества анионов, участвующих в формировании заряда поверхности (рис. 79).

В рамках 2pK-приближения проведен расчет значений  $pK_i$  и количество соответствующих кислотно-основных центров (табл. 13) для лиофильно высушенного золя кремнезема и после его прокаливания при 100 °С.

Таблица 13. Значения констант поверхностного комплексообразования ( $pK_i$ ) и количество соответствующих им кислотно-основных центров ( $q_i$ , ммоль/г) для лиофильно высушенного золя кремнезема ( $SiO_2$ ) и после его прокаливания при 100 °С ( $SiO_2^{100}$ ).

Равновесие	$SiO_2\text{-орг}$		$SiO_2\text{-орг}^{100}$	
	$pK_i$	$q_i$ , ммоль/г	$pK_i$	$q_i$ , ммоль/г
$-Si-OH + K^+ \leftrightarrow -Si-O^{\cdots}K^+ + H^+$	6.75	0.020	7.21	0.011
$-Si-OH \leftrightarrow -Si-O^- + H^+$	7.85	0.209	8.24	0.287

В работе [295] для золя кремнезема, полученного из ТЭОС и прокаленного при температуре 500 °С значения констант поверхностного комплексообразования составляют  $7.25 \pm 0.14$  и  $8.56 \pm 0.13$ . При этом предполагалось, что заряд определяется наличием депротонированных центров  $\equiv SiO^-$ . Авторы также указывают, что по данным дифференциального термического анализа у исследуемого образца силикагеля наблюдается четыре процесса удаления воды с температурными интервалами 20 – 190 °С, 60 – 750 °С, 530 – 900 °С и 750 – 1100 °С. Первый пик связан с удалением физически сорбированной воды, последующие три соответствуют разрушению силанольных групп. Количество которых определено как  $0.62 \pm 0.03$  ммоль/г. Таким образом, можно предположить, что в кислотно-основных равновесиях в водно-солевой системе принимают участие от 30 до 50 % силанольных групп.

Увеличение количества групп с  $pK_2$ , для оксида кремния после прокаливания при 100 °С, может быть объяснено уменьшением связанных между собой водородными связями ОН-групп и переходом их в изолированный тип силанольных групп [26].

### 3.5 Оксид титана

Поверхность раздела между оксидом титана и водными растворами имеет большое значение во многих физико-химических процессах. В частности, имеется большое количество исследований в области коллоидной химии, химии окружающей среды, катализа, биомедицинского применения [296]. Наночастицы  $TiO_2$ , широко используются во многих областях, включая очистку воды,

косметологию, фотокатализаторы, фармацевтические препараты и пищевые красители [297]. Несмотря на то, что годовой объем применения наночастиц оксида титана составляет более 10000 тонн [298], в настоящее время все еще не решен вопрос относительно степени влияния их физико-химических характеристик на процессы на границе раздела фаз.

Анализ литературы показывают, что кислотно-основные свойства поверхности могут варьироваться в широких пределах, в зависимости от способа получения частиц, его дисперсности, предыстории получения, метода исследования и пр. Например, точка нулевого заряда поверхности оксида титана колеблется от 4.5 до 7.5 единиц pH [53]. Поэтому, контроль за свойствами поверхности наночастиц оксида, прежде всего кислотно-основными, т.к. они формируют поверхностный заряд, является обязательным этапом любого технологического процесса.

На рисунке 80 представлена зависимость адсорбции Гиббса протонов от pH для золя оксида, полученного из тетраэтоксититана в изопропиловом спирте по технологии, описанной в [241].

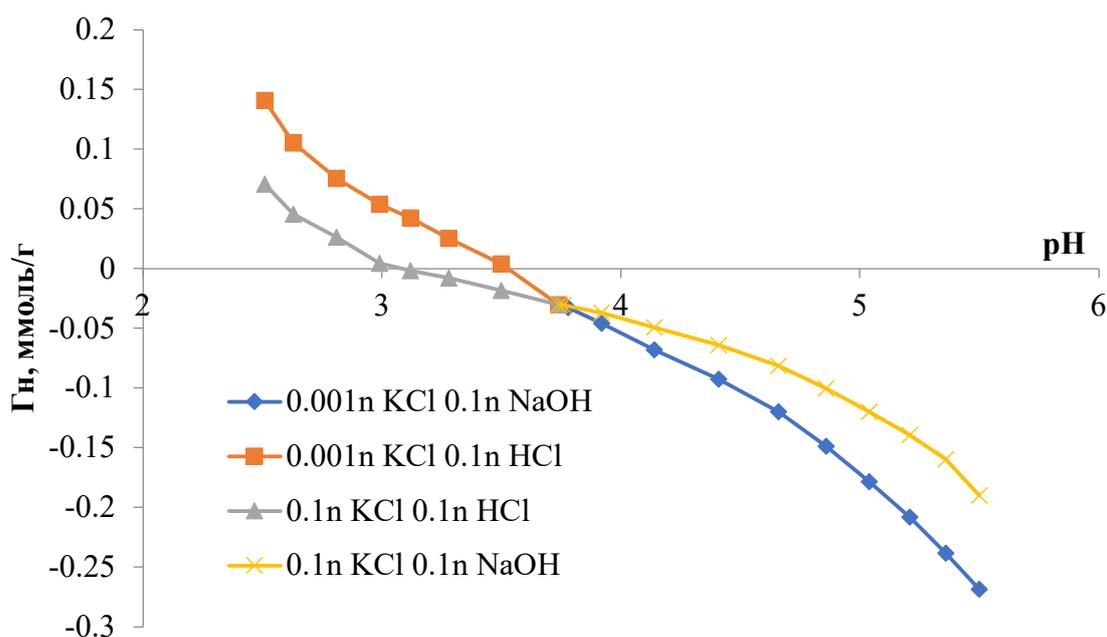


Рисунок 80. Зависимость относительной адсорбции ионов водорода на поверхности ( $G_n$ ) от pH для золя оксида титана, в зависимости от концентрации фонового электролита (KCl).

Как видно из рисунка 80, точка пересечения кривых титрования находится в отрицательной области значений  $G_n$ , это свидетельствует о значительном вкладе в нейтрализацию поверхностного заряда отрицательно заряженных ионов. По данным

работ [299-300], при золь-гель синтезе происходит образование различных производных титановых кислот, например мета-титановой – (H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>) [301] (рис. 81).

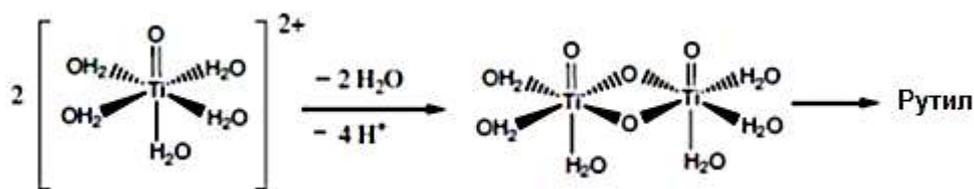


Рисунок 81. Схема вероятного механизма кристаллизации TiO<sub>2</sub> в растворах с низким pH [301].

Расчет значений рК<sub>i</sub>, в рамках 2рК-приближения и количество соответствующих кислотно-основных центров для золя оксида титана приведен в таблице 14.

Сравнение литературных и экспериментальных данных показывает, что химия поверхности оксида титана очень различна и это не позволяет спрогнозировать активность центров, количество которых, по данным работы [304], практически не зависит от полиморфной модификации оксида титана: анатаз (2.6), брукит (2.4), рутил (2.5), аморфный (2.9 мкмоль/м<sup>2</sup>). Указанное количество активных центров (табл. 14) соответствуют плотности их распределения 1.60±0.15 центр/нм<sup>2</sup>. В работе [305], по данным термогравиметрического анализа плотность распределения поверхностных активных ОН-групп у анатаза полученного при гидролизе TiCl<sub>4</sub> в газовой фазе составляет 5.7-6.1 центров/нм<sup>2</sup>, а по золь-гель методу 5.4 центра/нм<sup>2</sup>. Полученные значения значительно отличаются от модели, для расчета параметров двойного электрического слоя с полностью гидроксильной поверхностью TiO<sub>2</sub> – 12 центров/нм<sup>2</sup> [306].

Таблица 14. Значения констант поверхностного комплексообразования (рК<sub>i</sub>) и количество соответствующих им кислотно-основных центров (q<sub>i</sub>) для золя TiO<sub>2</sub>.

Равновесие	рК <sub>i</sub>	q <sub>i</sub> , ммоль/г
-Ti-OH + H <sup>+</sup> → -Ti-OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2.45	0.038
-Ti-OH <sub>2</sub> <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ↔ -Ti-OH+H <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup>	3.2	0.07
-Ti-OH + K <sup>+</sup> ↔ -Ti-O <sup>-</sup> ·K <sup>+</sup> + H <sup>+</sup>	4.7	0.138
-Ti-OH ↔ -Ti-O <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	5.6	0.225

В литературе приводится большой массив данных по исследованию кислотно-основных свойств различных полиморфных модификаций оксида титана.

В таблице 15 приведены известные значения  $pK_i$ , для различных водных дисперсий  $TiO_2$ , по результатам их потенциометрического титрования.

Таблица 15. Константы поверхностного комплексообразования для  $TiO_2$ .

$pK_1$	$pK_A$	$pK_M$	$pK_2$	Ссылка
4.0	7.9	9.1	13.0	[302]
3.2	5.5	6.45	8.8	[303]
4.0	5.8	6.2	8.0	[27]
2.32	2.86	7.09	8.06	[55]

Такие существенные отличия (табл. 15) можно связать со значительным влиянием особенностей синтеза  $TiO_2$  на физико-химические свойства поверхности. Поэтому, для корректного анализа экспериментальных данных важно знать свойства оксида титана после каждого синтеза. В связи с этим, изучение кислотно-основных свойств поверхности – важный этап, для получения материала содержащего наночастицы с воспроизводимыми параметрами.

### 3.6 Оксид тантала (V)

В большинстве случаев практического применения наночастиц предполагается наличие водно-солевых поверхностных равновесий, которые оказывают существенное влияние на кислотно-основные свойства оксидов. Это происходит вследствие того, что при контакте жидкости с твердым телом, свойства поверхностного слоя каждой фазы под взаимным влиянием изменяются [41].

Оксид тантала ( $Ta_2O_5$ ) и его легированные Eu модификации были получены из ( $Ta(OC_2H_5)_5$ ) и ацетата европия в инертной атмосфере аргона сольвотермальным методом по методике [307].

В зависимости от pH, для водно/солевых систем, поверхность частиц характеризуется поверхностным зарядом, возникающим, как результат протонирования/депротонирования поверхностных гидроксильных групп ( $-S-OH$ ). На рисунке 82 представлено изменение сорбции протонов ( $\Gamma_H$ ) на поверхности  $Ta_2O_5$  в золе и водной дисперсии, после лиофильной сушки, в зависимости от pH ( $c(NaCl)=0.01n$ ).

Из зависимости  $\Gamma_H(pH)$  для золя и водной дисперсии  $Ta_2O_5$  (рис. 82) видно, что при высушивании золя не наблюдается принципиальных изменений в кислотно-основных характеристиках поверхностных реакционных центров. Небольшое смещение кривых можно объяснить увеличением размера частиц, происходящих при

сушке золя. При этом, характер кривых, при титровании кислотой, можно объяснить процессами агрегации дисперсной фазы, приводящее к изменению их удельной площади поверхности с уменьшением рН и выделением избытка протонов при слипании частиц. При титровании щелочью, размер частиц дисперсной фазы не меняется, поэтому в дальнейшем исследование кислотно-основных свойств поверхности для Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> проводился на основании кривых потенциометрического титрования NaOH.

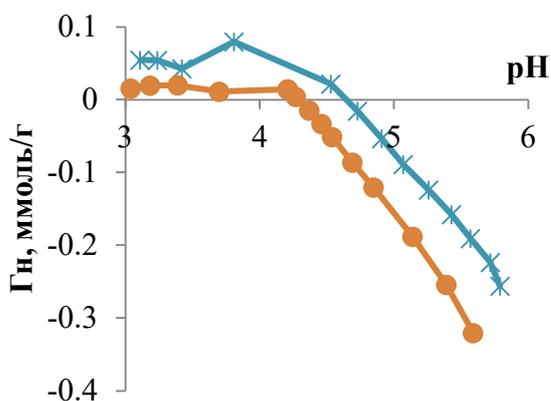


Рисунок 82. Изменение сорбции ионов водорода (ГН) на поверхности Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в золе (оранжевая) и водной дисперсии, после лиофильной сушки (голубая линия) в зависимости от рН (с (NaCl)=0.01n).

Сорбция протонов, в случае золя и порошка оксида тантала, существенно зависит от концентрации фонового электролита в исходной дисперсной системе (рис. 83).

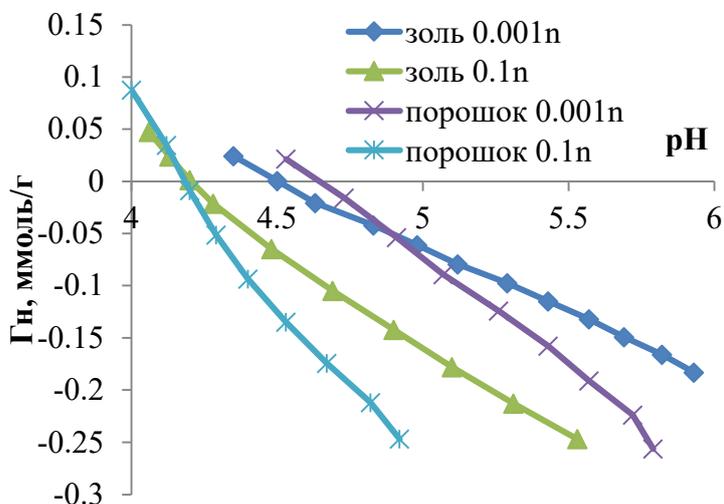
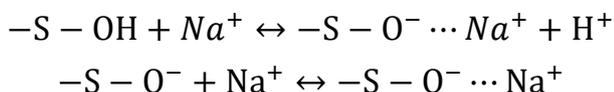


Рисунок 83. Изменение сорбции ионов водорода (ГН) на поверхности Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в золе и водной дисперсии, в зависимости от рН и концентрации NaCl.

С увеличением концентрации NaCl, наблюдается смещение кривых изменения ГН(рН) в кислую область (рис. 83). Данный факт, свидетельствует об участии катионов фонового электролита в нейтрализации отрицательного заряда на поверхности Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, возникающего в результате диссоциации гидроксильных групп:



Катионы фонового электролита, нейтрализуя отрицательный заряд, способствуют усилению диссоциации поверхностных ОН-групп, что приводит к уменьшению рН среды с увеличением их концентрации.

В случае допированных систем, с изменением концентрации фонового электролита, подобного эффекта не наблюдается, что позволяет предположить участие редкоземельного атома в стабилизации структуры поверхности оксида тантала (рис. 84).

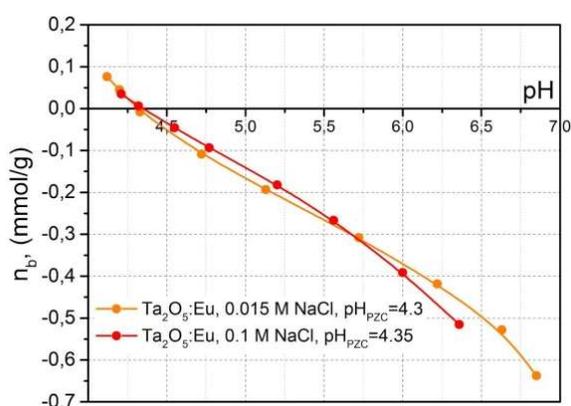


Рисунок 84. Изменение сорбции протонов ( $\Gamma_n$ ) на поверхности  $Ta_2O_5:Eu$  в водной дисперсии в зависимости от рН ( $c(NaCl)=0.015$  и  $0.1M$ ).

В таблице 16 представлены данные расчетов констант диссоциации поверхностных групп ( $pK_i$ ) и их концентрации ( $q_i$ ) для  $Ta_2O_5$  в зависимости от концентрации фонового электролита.

Таблица 16. Константы поверхностного комплексообразования ( $pK_i$ ) и количество, соответствующее этим равновесиям центров ( $q_i$ ) для золя и водной дисперсии  $Ta_2O_5$ .

Вид оксида	$pK_i, \Delta \pm 0.15$	$q_i, \text{ммоль/г } \Delta \pm 0.05$
золь	$pK_M=5.0$	0.28
	$pK_2=5.9$	0.21
дисперсия	$pK_M=5.0$	0.23
	$pK_2=5.75$	0.17
$Ta_2O_5:Eu$ (1.5 мол. %) дисперсия	$pK_M=5.0$	0.35
	$pK_2=6.0$	0.36

Как видно из таблицы 16, для золя и порошка оксида тантала, а также его допирование европием не приводит к изменению констант поверхностного комплексообразования. Однако вследствие меньшего размера частиц  $Ta_2O_5$  в золе, нейтрализация их поверхностного заряда, за счет сорбции катионов фонового электролита (по уравнению (4)), более выражена, чем в водной дисперсии.

### 3.7 Заключение по главе

Анализ многочисленных экспериментальных данных показывает, что вследствие высокой реакционной способности поверхности наночастиц, контроль за ее свойствами – один из важнейших инструментов в получении материалов с воспроизводимыми параметрами.

Несмотря на то, что потенциметрическое титрование не дает прямой информации о составе межфазного слоя, поскольку изучается только изменение активности ионов водорода в водной фазе. Однако он является удобным и экспрессным методом для определения кислотно-основных свойств поверхности наночастиц оксидов (по ходу кривой титрования). А расчет, основанный на адсорбции Гиббса протонов, позволяет определить не только значения констант поверхностного комплексообразования в рамках 2pK-модели, но и количество соответствующих им кислотно-основных центров. В качестве недостатка метода можно отметить, недостаточную его селективность, не позволяющую распределить активные центры по их видам, но в большинстве случаев этого и не нужно.

На качественные и количественные параметры поверхности наночастиц оксидов оказывают влияние как технологические параметры их получения, так и физико-химические параметры окружающей среды (рН, ионная сила, вид фонового электролита). Газофазный метод синтеза, по сравнению с золь-гель методом, дает более химически устойчивые наночастицы. Кислотно-основные свойства поверхности золь наночастиц оксидов, полученных из неорганических прекурсоров, практически не зависят от количества дополнительно растворенных в системе электролитов. Необходимо также отметить, что по кривым титрования можно контролировать, например растворение наночастиц. Контроль растворения позволяет понять их поведения в реальных системах - в крови, техпроцессах и т.д.

На основании количественных данных относительно кислотно-основных центров при условии известных геометрических параметров исследуемых наночастиц возможно рассчитать плотность распределения кислотно-основных центров на их поверхности. Большой разброс литературных значений этого параметра, может быть объяснен высокой склонностью наночастиц образовывать устойчивые агрегаты за счет электростатических взаимодействий или водородных связей.

Стабилизация наночастиц оксидов в золе органическими кислотами может сопровождаться формированием ковалентных связей. На примере золя магнетита показано, что 55% молекул лимонной кислоты образуют ковалентные связи с поверхностью магнетита, а остальная часть образует отрицательный заряд

поверхности ориентируясь в плоскости Штерна двойного электрического слоя наноксида формируя монодентатный комплекс.

На примере сульфатированного оксида алюминия установлена схожая корреляционная зависимость в характере изменении точки нулевого заряда его водных дисперсий и количества донорно-акцепторных центров при адсорбции на них ароматических молекул с различными потенциалами ионизации в зависимости от количества поверхностных сульфатных групп. Точка нулевого заряда, как полусумма констант поверхностного комплексообразования отвечающих протонированию ( $pK_1$ ) и депротонированию поверхности ( $pK_2$ ), характеризует, какие поверхностные кислотнo-основные центры преобладают. Если точка нулевого заряда находится в щелочной области, то преобладают донорные (основные) центры, если в кислой – то акцепторные (кислотные). Поэтому при смене дисперсионной среды (другой потенциал ионизации, подвижность молекул), например для эпоксидных олигомеров, при исследовании влияния кислотнo-основных (по Льюису) взаимодействий корректнее пользоваться значениями точки нулевого заряда, как усредненной величиной.

Проведено изучение кислотнo-основных свойств водных дисперсий наночастиц магнетита, полученного различными способами. Для полученных наночастиц точка нулевого заряда варьировалась от 4.32 до 6.35 единиц pH. Данный разброс значений связан с особенностями формирования двойного электрического слоя в водно-солевых дисперсиях, связанного с участием ионов электролитов (в том числе и цитрат ионов) в нейтрализации поверхностного заряда (равновесия относимые к  $pK_{A,M}$ ). При этом характеристическая константа депротонирования OH-групп для  $Fe_3O_4$  (равновесие  $pK_2$ ), зависящая от кристаллохимического строения поверхности, изменяется в узком интервале  $6.60 \leq pK_2 \leq 7.1$ .

Гетерокоагуляция оксидов, сопровождается кислотнo-основными взаимодействиями. На примере системы  $AlOOH/Fe_3O_4$  установлено, что наночастицы магнетита сорбируются на поверхности оксигидроксида алюминия в плоскости Штерна ДЭС. Поэтому, в зависимости от соотношения исходных компонентов, образование гибридных частиц сопровождается линейным изменением  $pK_A$ , отвечающей за нейтрализацию поверхностного заряда анионом фонового электролита. Введение электролита приводит к дополнительному уменьшению поверхностного заряда наночастиц, что способствует образованию более крупных гетероагрегатов. Преимуществами полученных нанокомпозитов по сравнению с аналогичными системами являются низкая стоимость, простота приготовления, высокая адсорбционная емкость и стабильность при циклическом

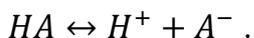
использовании. Благодаря своим магнитным свойствам их легко отделить от очищенной жидкости с помощью постоянного магнита.

Установлено, что при  $\text{pH} > 4$  все образцы  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  обладают высокой агрегативной устойчивостью. Для золь и порошка оксида тантала (V), с увеличением концентрации катионов фонового электролита, участвующих в нейтрализации отрицательного заряда поверхности, усиливается депротонирование поверхностных OH-групп, что приводит к уменьшению pH дисперсионной системы. В случае допированных систем, с изменением концентрации фонового электролита, подобного эффекта не наблюдается, что позволяет предположить участие редкоземельного атома в стабилизации структуры поверхности оксида тантала. У всех исследуемых образцов, константы поверхностных кислотно-основных равновесий практически не различаются и составляют:  $\text{pK}_M = 5.0 \pm 0.15$  и  $\text{pK}_2 = 5.9 \pm 0.15$

#### 4. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ГИБРИДНЫХ ЧАСТИЦ И КОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

Протонирование/депротонирование один из важнейших химических процессов, протекающих в водных растворах, коллоидных системах, дисперсиях, биологических системах и пр. С участием этих реакций молекулы превращаются в ионы и взаимодействуют с окружающей средой; образуется двойной электрический слой; формируется заряд клеточных мембран. Взаимодействия органических кислот и оснований с поверхностью оксидов в водных средах является важным аспектом ряда технологических и природных процессов, включая фотосенсибилизацию, задержку удобрений и пестицидов в почвах, катализ и фотодеграцию загрязняющих веществ [308]. В этой связи, понимание поверхностных процессов требуется для прогнозирования свойств подобных систем. Например, с помощью ИК-спектроскопии [309-310] было показано, что адсорбция молекул карбоновых кислот, в зависимости от кислотно-основной природы субстрата, протекает посредством формирования ковалентных связей с поверхностными ионами металлов, либо их ориентирования в поверхностных координационных комплексах двойного электрического слоя.

Для исследования кислотно-основных равновесий органических кислот и оснований в водных/неводных растворителях широко применяется потенциометрическое титрование. Расчет констант диссоциации водорастворимых соединений строится из определения соотношения ионов, на которое диссоциирует вещество и его исходных молекул в зависимости от pH среды. Например, для случая диссоциации кислоты, с гипотетическим равновесием:



Для сильно разбавленных растворов константа ионизации определяется по уравнению Гендерсона-Хассельбаха:

$$Ka = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}, \quad pK_a = pH + \lg[HA] - \lg[A^-] \quad (1)$$

Выражение (1) позволяет определить константу ионизации любой водорастворимой кислоты. Необходимым условием является – известный химический состав соединения, для определения эквивалентных концентраций титранта.

При формировании органо-неорганического гибридного соединения, изучение реакций протонирования/депротонирования на поверхности также очень важно, поскольку свойства поверхностного слоя каждой фазы под взаимным

влиянием изменяются. Поэтому, определение констант диссоциации поверхностных кислотно-основных центров в органо-неорганическом гибриде является методологически важной задачей.

В рамках теории двойного электрического слоя для водных дисперсий оксидов, реакции протонирования/депротонирования поверхностных ОН-групп, можно записать в виде:



где  $-S$  – обозначает поверхность твердого тела.

В соответствии с уравнениями (2) и (3), при постоянстве ионной силы раствора [311]:

$$K'_{a1} = \frac{[H^+][-SOH]}{[-SOH_2^+]}$$

$$K'_{a2} = \frac{[H^+][-SO^-]}{[-SOH]}$$

Или в логарифмической форме:

$$pK'_{a1} = pH + \lg[-SOH_2^+] - \lg[-SOH] \quad (4)$$

$$pK'_{a2} = pH + \lg[-SOH] - \lg[-SO^-] \quad (5)$$

Сравнение уравнений (1), (4) и (5) показывает, что константы протонирования/депротонирования в случае слабой кислоты и поверхностных процессов имеют одинаковую математическую запись и зависят от природы аниона (в случае водорастворимого соединения) или субстрата (в случае оксида).

Таким образом, для решения поставленной задачи можно использовать методику расчета кислотно-основных поверхностных равновесий для водных дисперсий оксидов. Если представить моновалентную молекулу слабой органической кислоты, как модель поверхности с одним кислотно-основным центром, то это позволит, при использовании расчетного метода – «рК-спектроскопии», одновременно определить, как константы ионизации органического соединения, так и поверхностного комплексообразования оксида.

## 4.1 Расчет констант ионизации с использованием метода «рК-спектроскопии»

### 4.1.1 Соединения, имеющие одну группу, способную к ионизации

В результате потенциометрического титрования водных дисперсий оксидов и растворов веществ мы получаем зависимости изменения рН от объема титранта. На первом этапе апробации расчетного подхода «рК-спектроскопия», для определения констант ионизации, использовались известные литературные данные

по титрованию растворов слабых органических кислот или оснований. Для определения их  $pK_a$ , рассчитывалась зависимость изменения адсорбции Гиббса протонов от pH:

$$\Gamma_H = \frac{V_{total}(c_{H^+,OH^-,0} - c_{H^+,OH^-,e})}{m},$$

где  $\Gamma_H$  – адсорбция Гиббса протонов,  $V_{total}$  – объем титруемой системы,  $c_{H^+,OH^-,0}$  –  $c_{H^+,OH^-,e}$  – разность между добавленной концентрацией потенциалоопределяющего иона ( $H^+$ ,  $OH^-$ ) и измеренной на pH-метре,  $m$  – масса вещества

На основании данных потенциометрического титрования, приведенных в работе [91] проведен расчет  $pK_a$  ряда соединений (рис. 85).

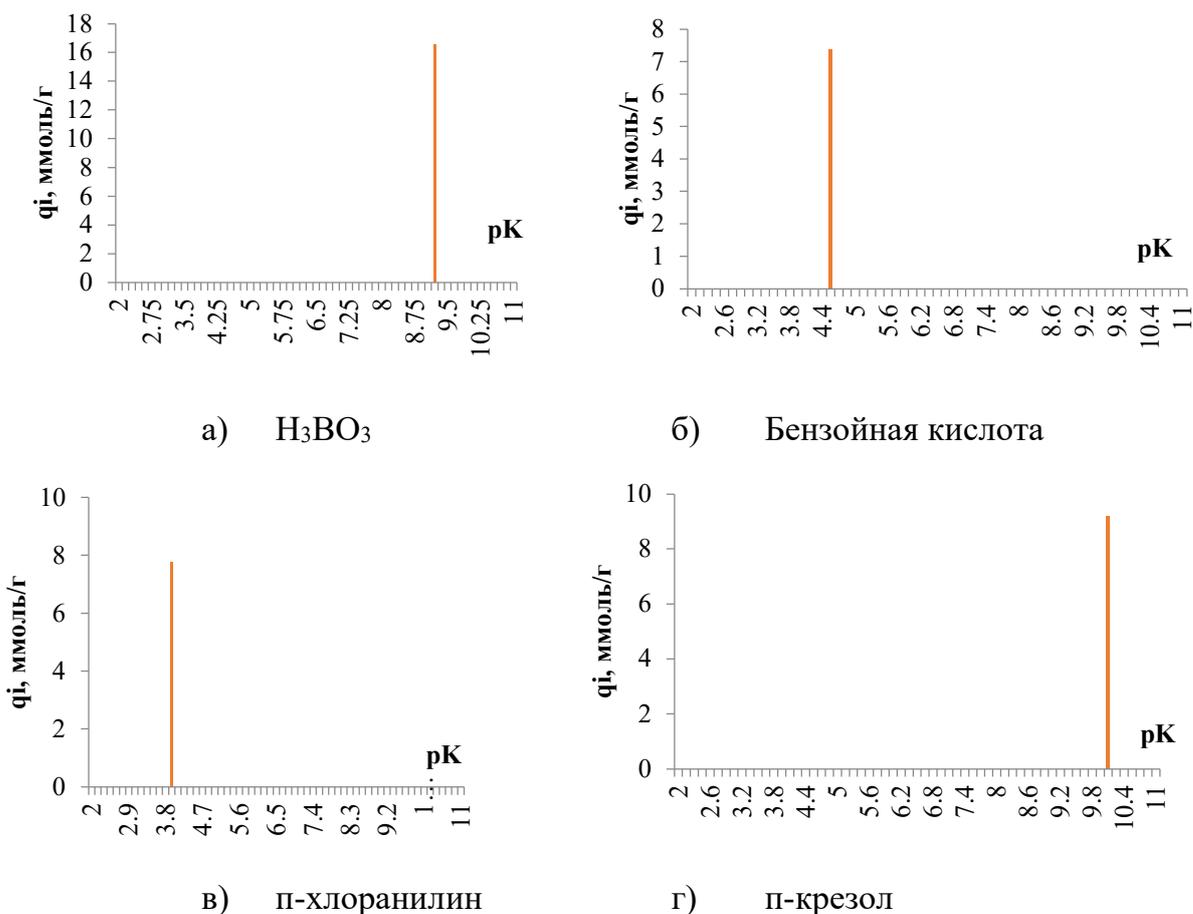


Рисунок 85.  $pK_a$  борной (а); бензойной (б) кислот; п-хлоранилина (в); п-крезола (г) рассчитанные с использованием математической модели – «pK-спектроскопии».

Получено хорошее согласование между расчетами величин  $pK_a$  (рис. 85) и выполненных в работе [91]. Для борной кислоты ( $H_3BO_3$ ) (рис. 85а) приведено значение  $pK_a=9.25\pm 0.06$  ( $9.26\pm 0.03$  с учетом концентрации ионов гидроксила) и количество групп диссоциирующих по первой ступени составляет  $q_i=16.17$  ммоль/г (т.к. диссоциация протекает только по первой ступени, количество групп соответствует количеству вещества борной кислоты) [91], по данным pK-

гистограммы  $pK_a=9.23\pm 0.05$ , количество соответствующих кислотно-основных центров  $q_i=16.5\pm 0.4$  ммоль/г. Для бензойной кислоты ( $C_7H_6O_2$ ) (рис. 85б) приведены  $pK_a=4.12\pm 0.01$  и  $q_i=8.19$  ммоль/г [91], по данным «рК-спектроскопии»  $pK_a=4.10\pm 0.04$ , количество соответствующих кислотно-основных центров  $q_i=8.3\pm 0.3$  ммоль/г. В случае п-хлоранилина ( $C_6H_6ClN$ ) (рис. 85в), из приведенных литературных данных величины  $pK_a=3.93\pm 0.03$  и  $q_i=7.83$  ммоль/г [91], а рассчитанные методом «рК-спектроскопии»  $pK_a=3.95\pm 0.03$  и  $q_i=7.7\pm 0.2$  ммоль/г. Для п-крезола ( $C_7H_8O$ ) (рис. 85г) приведено значение  $pK_a=10.14\pm 0.03$  и  $q_i=9.24$  ммоль/г [91], рассчитанные величины по нашему подходу составляют  $pK_a=10.12\pm 0.05$  и  $q_i=9.20\pm 0.05$  ммоль/г.

Важно учитывать, что при обычном подходе, для расчета величин  $pK_a$  необходимо знать химический состав титруемого соединения, вследствие необходимости добавления эквимольных порций титранта. В случае модели, основанной на зависимости  $G_n(pH)$ , достаточно знать массу навески и объем титруемой системы.

Для титрования растворов соединений, область титрования которых лежит в интервале от 4 до 10 единиц рН, проводятся довольно простые расчеты, связанные с нахождением соотношения ионов и исходных молекул, в соответствии с уравнением Гендерсона-Хассельбаха. Однако часто область титрования лежит вне области  $pH=4-10$  и в этом случае необходимо вводить поправку на концентрацию ионов гидроксила или водорода [91].

На втором этапе, расчет рК-гистограмм соединений проводился на основании наших экспериментальных данных потенциметрического титрования растворов веществ с известным  $pK_a$  (рис. 86) [312].

На рис. 86а представлен график изменения рН водного раствора фенола, хч, ООО НеваРеактив, ( $m=0.47\pm 0.008$  г) в зависимости от объема добавляемой щелочи.

В соответствии с расчетом, по уравнению (1), константа ионизации фенола, с учетом концентрации гидроксил-ионов составляет  $pK_a=9.98\pm 0.03$ . В соответствии с рК-гистограммой (рис. 86б) величина константы ионизации составляет  $pK_a=10.0\pm 0.01$ , а количество соответствующего кислотно-основного центра  $q_i=10.25\pm 0.1$  ммоль/г. Экспериментально определенное количество реакционных центров хорошо совпадает с заданным количеством гидроксильных групп фенола ( $10.4\pm 0,1$  ммоль/г).

В случае галловой кислоты ( $m=0.4722$  г, объем раствора 50 мл),  $pK_a=4.4\pm 0.1$ , количество кислотно-основных центров с данным  $pK_a$   $q_i=5.89\pm 0.04$  ммоль/г.

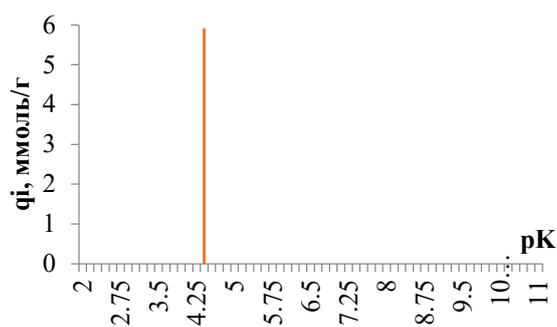
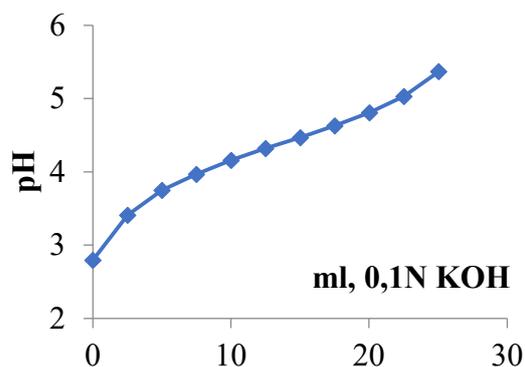
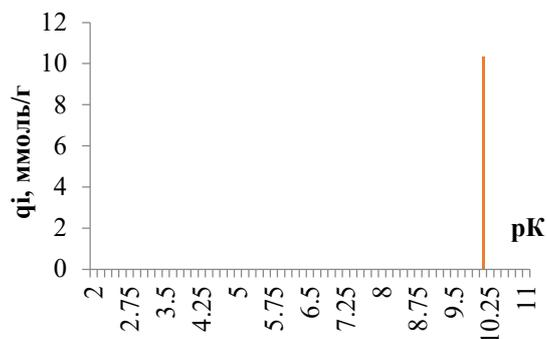
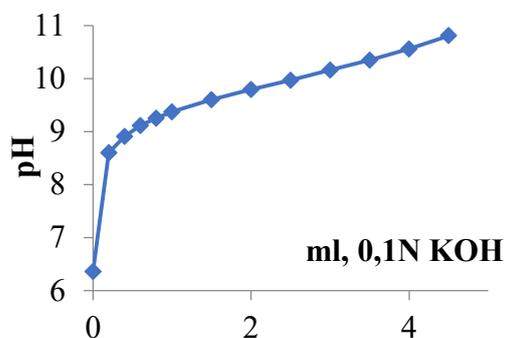
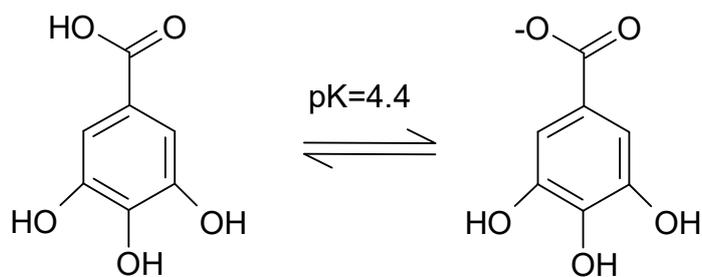


Рисунок 86. Изменение pH водного раствора фенола (а) и галловой кислоты (в) в зависимости от объема KOH добавляемого в раствор;  $\text{pK}_a$  фенола (б) и галловой кислоты (г).

Полученные значения  $\text{pK}_a$  для галловой кислоты хорошо совпадают с известными литературными данными [312], но несколько выше значений, полученных с использованием модельных расчетов, приведенных на онлайн платформе Chemicalize от ChemAxon (рис. 87)

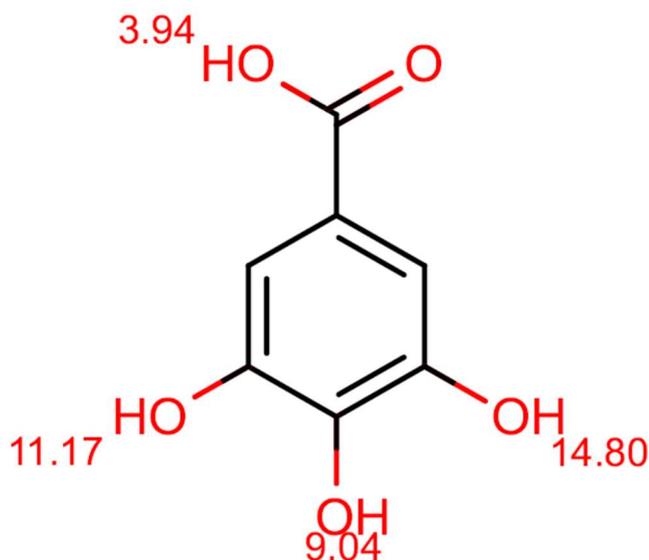


Рисунок 87. Значения  $pK_a$  кислотно-основных центров в галловой кислоте, по данным модельных расчетов, приведенных на онлайн платформе Chemicalize от ChemAxon.

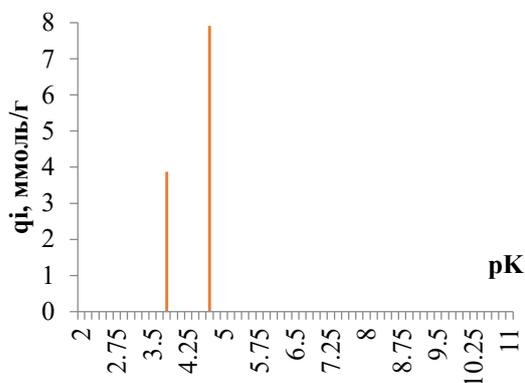
Необходимо отметить, что в случае « $pK$ -спектроскопии», для определения  $pK_a$ , важно знать только массу титруемого вещества. Как видно из приведенных результатов (рис. 85-86), кроме величины  $pK_a$ , можно определить количество кислотно-основного центра, соответствующее количеству вещества, и путем простых расчетов рассчитать молекулярный вес соединения, с одним кислотно-основным центром.

#### 4.1.2 Соединения, имеющие несколько групп, способных к ионизации

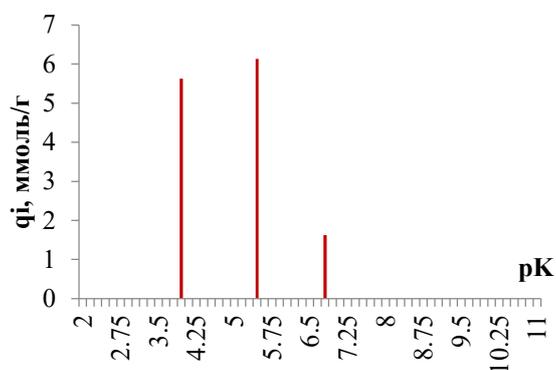
Многие вещества имеют две и более групп, способные к ионизации. В соответствии с данными, приведенными в работе [313], если для соединений величины  $pK_a$  ионизируемых групп отличаются друг от друга меньше чем на 2.5 единицы, то обычные расчеты не дают точных результатов. Это связано с тем, что определение конца титрования после добавления одного эквивалента кислоты или щелочи затруднено, так как титрование второй группы начинается прежде, чем кончается титрование первой.

В случае янтарной кислоты (рис. 88а), в соответствии с данными приведенными в работе [313] при титровании ее 0.01М раствора установили, что  $pK_{a1}=4.09\pm 0.03$ ,  $pK_{a2}= 5.42\pm 0.03$ . По данным « $pK$ -спектроскопии»,  $pK_{a1}=3.95\pm 0.06$ ,  $pK_{a2}= 4.75\pm 0.08$ . Величина  $pK_{a2}$  рассчитанная предложенным методом практически совпадает, с полусуммой значений  $pK_a$  для янтарной кислоты. В предложенном нами

методе нет поправок на титруемые параллельно кислотно-основные центры, что приводит к смещению значения  $pK_{a2}$  в меньшую сторону. С этим же эффектом можно связать перераспределение количества кислотно-основных центров, соответствующих конкретным равновесиям с  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$ . Количество таких центров для янтарной кислоты, составляет по 8.46 ммоль/г для каждого равновесия соответственно.

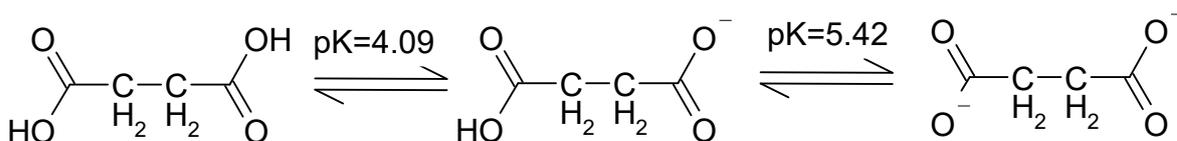


а) Янтарная кислота

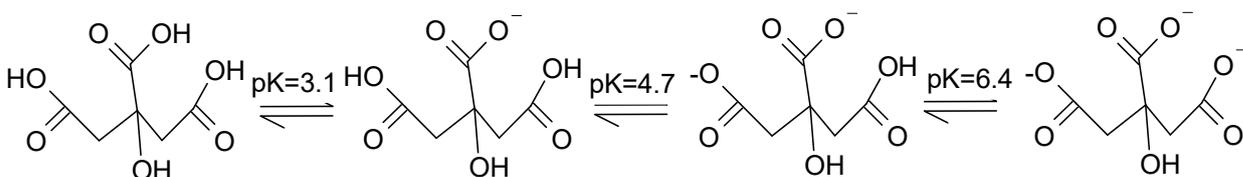


б) Лимонная кислота

Рисунок 88.  $pK$ -гистограмма янтарной (а) и лимонной (б) кислот.



Для лимонной кислоты (три кислотно-основных центра) величины  $pK_a$  составляют соответственно 3.1; 4.7; 6.4. По данным, приведенным на  $pK$ -гистограмме значения  $pK_{a1}=3.95$ ;  $pK_{a2}=5.45$  и  $pK_{a3}=6.8$  (рис. 88б). Наблюдаемые величины  $pK_a$  являются полусуммой величин  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$ , а также  $pK_{a2}$  и  $pK_{a3}$ .



В случае соединений, значения  $pK_a$  кислотно-основных центров которых различаются более чем на 2 единиц, можно получить их точные величины проведя расчет  $pK$ -гистограмм по отдельным ступеням диссоциации. Например, для кофейной кислоты, согласно литературным данным значения  $pK_a$  для первой и второй ступени диссоциации составляют 3.9-4.4 и 8.4-8.7, соответственно [312, 314-315]. По данным, приведенным на  $pK$ -гистограмме (рис. 89), с учетом его построения для каждой ступени диссоциации отдельно, значение  $pK_{a1}=4.3\pm 0.03$ ;  $pK_{a2}=8.3\pm 0.03$ .

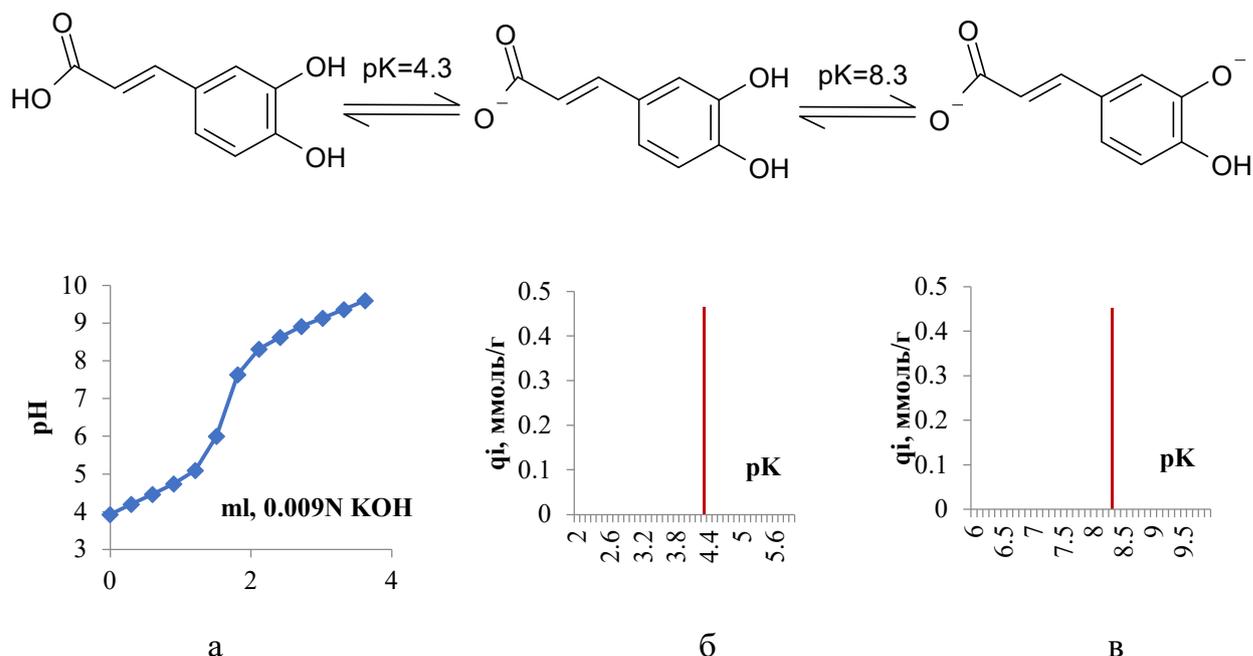
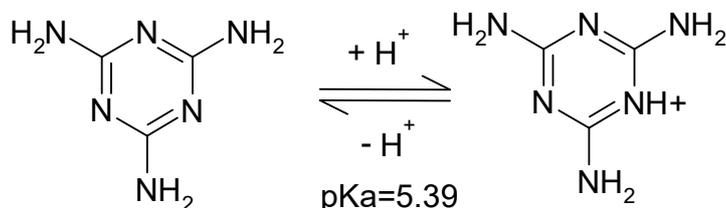
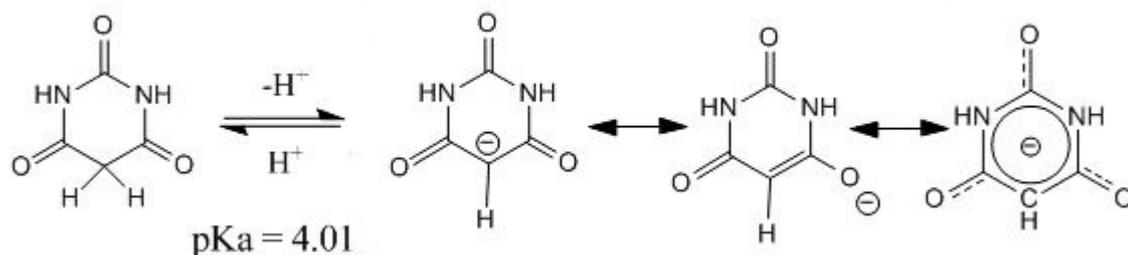


Рисунок 89. Изменение pH водного раствора кофейной кислоты (а) в зависимости от объема титранта (KOH); pK-гистограммы первой (б) и второй ступени диссоциации кофейной кислоты (в).

#### 4.2 Исследование кислотно-основных свойств композита меламина с барбитуровой кислотой

Как было показано в предыдущих разделах потенциметрическое кислотно-основное титрование является простым методом для исследования равновесий в водных растворах слабых кислот и оснований в зависимости от pH. На примере органических частиц, полученных при смешении меламина с барбитуровой кислотой (рис. 90а), исследованы кислотно-основные свойства образованного композита. Для индивидуальных соединений: барбитуровой кислоты (ВА) и меламина (М) (Sigma-Aldrich), в соответствии с методикой, приведенной в [91], значения констант ионизации составили  $4.25 \pm 0.15$  и  $5.15 \pm 0.10$  соответственно. Эти данные хорошо согласуются со значениями  $pK_a$ , полученными спектрофотометрическим методом [316]. Рассчитанные величины  $pK_a$ , с использованием Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02 ( $pK_a$  (барбитуровой кислоты)=4.01;  $pK_a$  (меламина)=5.39) имеют значительные отклонения от экспериментальных:



При смешении растворов меламина (М) и барбитуровой кислоты (БК) были получены наночастицы композита М+БК. Точка нулевого заряда композита ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) составляет 5.20, что практически равно полусумме значений  $\text{pH}$  водных растворов исходных соединений (7.73 для меламина и 3.14 для барбитуровой кислоты). Это позволяет предположить, эквимольную стехиометрию компонентов в композите.

Расчет параметров поверхностных кислотно-основных равновесий для органического композита осуществлялся с использованием расчетного метода «рК-спектроскопия» [50].

На рисунке 90б представлена зависимость изменения относительной адсорбции ионов водорода ( $\Gamma_{\text{H}}$ ) на поверхности композита М+БК от  $\text{pH}$ . Можно выделить три области значений  $\text{pH}$ , на которых наблюдается характеристическое изменение адсорбции ионов водорода: в интервалах до 2.4, 2.4-8.1 и от 8.1 (рис. 90) единиц  $\text{pH}$ . Крайние интервалы связаны, с процессом растворения композита в сильноокислых и сильнощелочных средах. В среднем интервале композит устойчив к растворению.

На основании кривых потенциометрического титрования проведен расчёт величин  $\text{pK}_i$  и количество соответствующих этим равновесиям кислотно-основных центров в композите:  $2.30 \pm 0.15$  ( $2.90 \pm 0.10$  ммоль/г);  $4.25 \pm 0.10$  ( $0.47 \pm 0.03$  ммоль/г);  $8.75 \pm 0.10$  ( $3.38 \pm 0.10$  ммоль/г).

Сопоставляя полученные данные, можно сделать вывод, что меламина и барбитуровая кислота образуют комплекс со стехиометрическим соотношением исходных соединений. Однако, наличие равновесия с  $\text{pK}_a = 4.25$ , свидетельствует, что около 14 % связей между барбитуровой кислотой и меламином осуществляется за счет электростатических (дисперсионных) взаимодействий. Этим же процессом, можно объяснить наличие перегиба при  $\text{pH}$  2.8 на кривой сорбции (рис. 90).

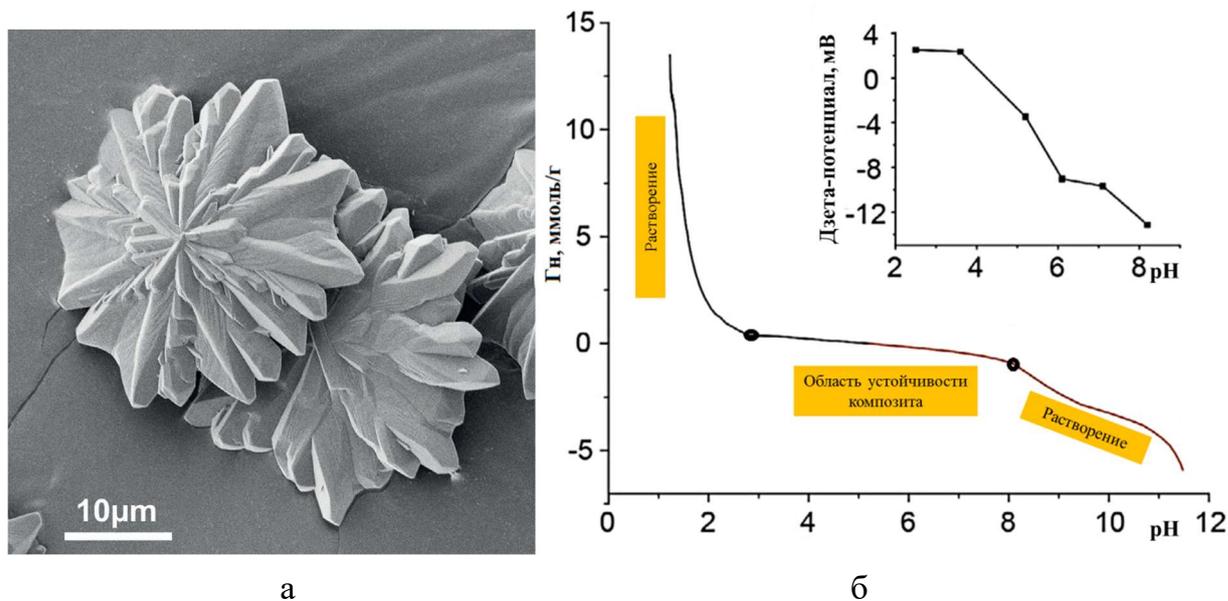


Рисунок 90. Микрофотография СЭМ (а) и изменение относительной адсорбции ионов водорода от рН, при титровании 0.1М НСl (черная линия) и NaOH (красная линия), дзета-потенциала (врезка) (б) частиц композита М+БК.

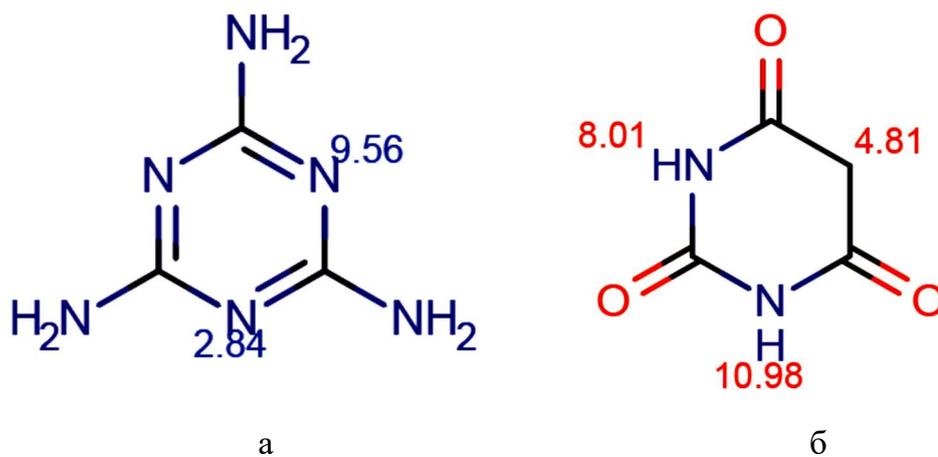


Рисунок 91. Значения  $pK_a$  кислотно-основных центров в меламине (а) и барбитуровой кислоте (б). По данным модельных расчетов, приведенных на онлайн платформе Chemicalize от ChemAxon.

При этом, 86% связей приводят к формированию новых химических структур, с новыми кислотно-основными центрами ( $pK_a=2.3$  и  $8.75$ ). По данным литературы и модельным расчетам, приведенным на онлайн платформе Chemicalize от ChemAxon (рис. 91)  $pK_a$  2.3 можно соотнести с протонированием вторичной аминогруппы в гетероцикле [90], а 8.75 с депротонированием третичного азота в ароматическом гетероцикле (производные пиридина, триазина) [317]. Смещение

значений расчетных значений  $pK_a$  по сравнению с экспериментальными, можно объяснить перераспределением электронной плотности в молекулярных структурах при формировании композита.

Таким образом, именно устойчивость донорно-акцепторных связей, образующихся при кислотно-основном взаимодействии между меламином и барбитуровой кислотой определяют устойчивость полученного композита при различных pH водного раствора.

### 4.3 Кислотно-основные свойства полиэлектролитов на основе альгината Na

Альгиновая кислота – гетерополисахарид, содержащийся в бурых морских водорослях и в капсулах некоторых бактерий. Этот полисахарид состоит из звеньев гулурановой и маннуроновой кислот, соединенных  $\beta$  (1 → 4) гликозидными связями. Производное альгиновой кислоты, содержащее амидные и аминогруппы (Альг-ДЭА), синтезировано присоединением этилендиамина к активированным карбодиимином карбоксильным группам полисахарида (рис. 92).

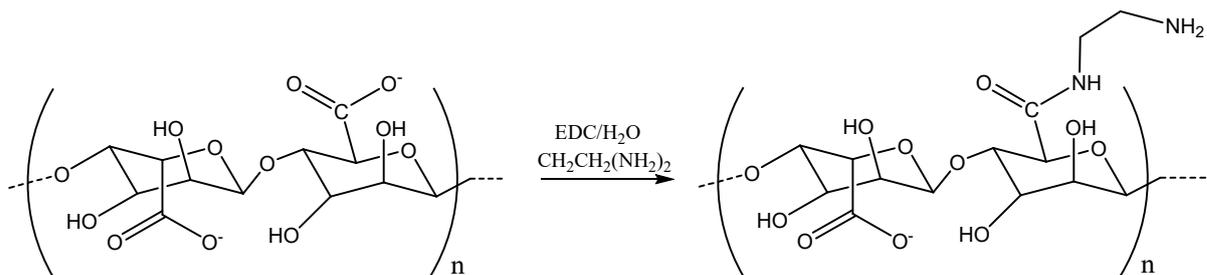


Рисунок 92. Схема синтеза Альг-ДЭА.

Расчет  $pK_a$  для водорастворимых полиэлектролитов, в отличие от отдельных молекул, имеет свои особенности, связанные с тем, что пограничный слой вблизи молекулы полимера может иметь pH отличный от его значений в объеме раствора [318]. Это связано с тем, что протоны сильнее удерживаются в граничном слое молекулы полиэлектролита и вследствие этого, его pH становится более кислым. Таким образом, потенциметрическое титрование, основанное на общем значении pH, не учитывает pH в пограничном слое. Как следствие, происходит завышение как pH исследуемой системы, так и величин  $pK_a$  рассчитанных на основании экспериментальных данных [319]. Например, для альгината-Na значения  $pK_a$ , полученные на основании только данных потенциметрии, имеют разброс от 4.0 до 4.6 [320-321]. Совмещение полученных результатов с данными лазерного

доплеровского электрофореза, учитывающего заряд в пограничном слое, привело к более точной оценке  $pK_a = 3.5 \pm 0.1$  [319, 322].

Также необходимо учитывать, что катион натрия не связан ковалентно с отрицательно заряженной карбоксильной группой альгината-Na, поэтому важным параметром, оказывающим влияние на кислотно-основные равновесия, будет ионная сила [323-325]. Ионы фонового электролита оказывают влияние на нейтрализацию депротонированных карбоксильных групп, и способствуют переходу избытка протонов приграничного слоя в объем раствора, что приводит к снижению pH системы [321]. Например, в 0.1 N растворе NaCl для альгината-Na значение  $pK_a$  составляет 3.5 [326].

Наличие в макромолекуле альгиновой кислоты большого количества карбоксильных групп, придающих ей отрицательный заряд, позволяют формировать полиэлектролитные комплексы с положительно заряженными макромолекулами или внутренних связей с аминогруппами остатков этилендиамина. Например, известны комплексы альгиновой кислоты и хитозана [327-329]. Формирование комплекса между альгинатом и хитозаном подтверждается, в том числе, наличием кислотно-основных центров с  $pK_a$  3.6 и 6.5 характерных для карбоксильных групп альгината и аминогрупп хитозана, соответственно [330].

На рисунке 93 представлено изменение адсорбции протонов ( $\Gamma_H$ ) в зависимости от pH и концентрации фонового электролита для водных растворов альгината натрия и его модифицированного производного.

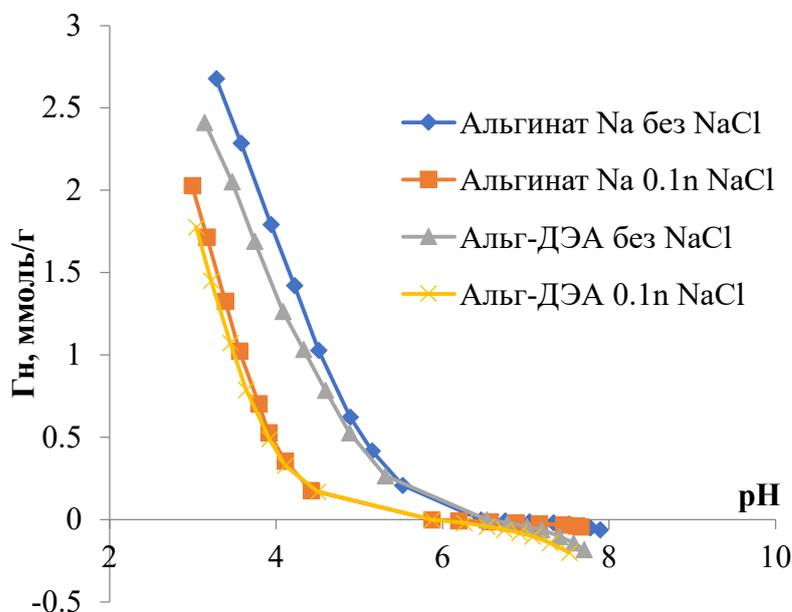
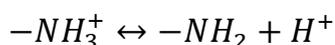


Рисунок 93. Изменение адсорбции Гиббса протонов ( $\Gamma_H$ ) в зависимости от pH и концентрации фонового электролита для водных растворов альгината натрия и Альг-ДЭА.

Смещение кривых титрования альгината-Na и его амид/аминосодержащего производного Альг-ДЭА в более кислую область (рис. 93) при увеличении концентрации фонового электролита можно объяснить участием катионов фонового электролита в нейтрализации депротонированных карбоксильных групп и переходом протонов из граничного слоя молекулы полиэлектролита в объем раствора [321]. Этот эффект приводит к смещению  $pK_a$  равновесия:  $-COOH \leftrightarrow -COO^- + H^+$  с  $4.1 \pm 0.15$  (без фонового электролита) до  $3.50 \pm 0.15$  (концентрация фонового электролита 0.1 N).

Для модифицированного производного Альг-ДЭА, помимо  $pK_a$ , характерных для карбоксильных групп, имеются кислотно-основные равновесия депротонирования аминогруппы:



Причем, с увеличением концентрации NaCl также наблюдается смещение  $pK_a$  с  $7.10 \pm 0.15$  (без фонового электролита) до  $6.65 \pm 0.15$  (концентрация фонового электролита 0.1n). При увеличении концентрации электролита происходит снижение значения pH для обоих полимеров. Это свидетельствует о том, что ионы фонового электролита способствуют переходу избытка протонов приграничного слоя в объем раствора.

В водной среде молекулы исследуемых полиэлектролитов образуют устойчивые мицеллоподобные комплексы за счет водородных связей между кислотно-основными центрами молекулы. На рисунке 94 представлено изменение дзета-потенциала и размера образующихся “комплексов” от pH для исходного альгината-Na и его модифицированного производного Альг-ДЭА.

Альгинат натрия относят к pH-чувствительным полимерам, поскольку степень диссоциации их функциональных групп зависит от pH. В случае альгината Na ( $pK_{OH}(\text{альгинат Na})=7.50 \pm 0.15$ ), при  $pH \approx 6.5$  имеется небольшое количество диссоциированных OH-групп:  $-OH \leftrightarrow -O^- + H^+$ . С уменьшением pH (увеличением концентрации  $H^+$ ) до 6.2 происходит подавление этого процесса при одновременном сжатии частицы (рис. 94б) вследствие уменьшения электростатического отталкивания между молекулами с формированием более плотных структур. Резкое уменьшение размера, при небольшом изменении pH позволяет предположить, что сжатие сопровождается формированием системы водородных связей между водородом OH- и кислородом  $COO^-$ -групп. Плотность отрицательных зарядов увеличивается, что способствует росту дзета-потенциала частицы (рис. 94а). При pH

6.2-6.0 происходит избыточная сорбция протонов, сопровождающаяся уменьшением отрицательного дзета-потенциала (рис. 7а) и ее полиэлектролитным набуханием (рис. 94б). При  $\text{pH} < 6.0$  равновесие  $-\text{COO}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow -\text{COOH}$  начинает смещаться в сторону недиссоциированной формы карбоксильной группы. Это приводит к уменьшению дзета-потенциала и размера частицы (рис. 94а, б), т.к. ослабевают силы электростатического отталкивания между молекулами с формированием более плотного клубка.

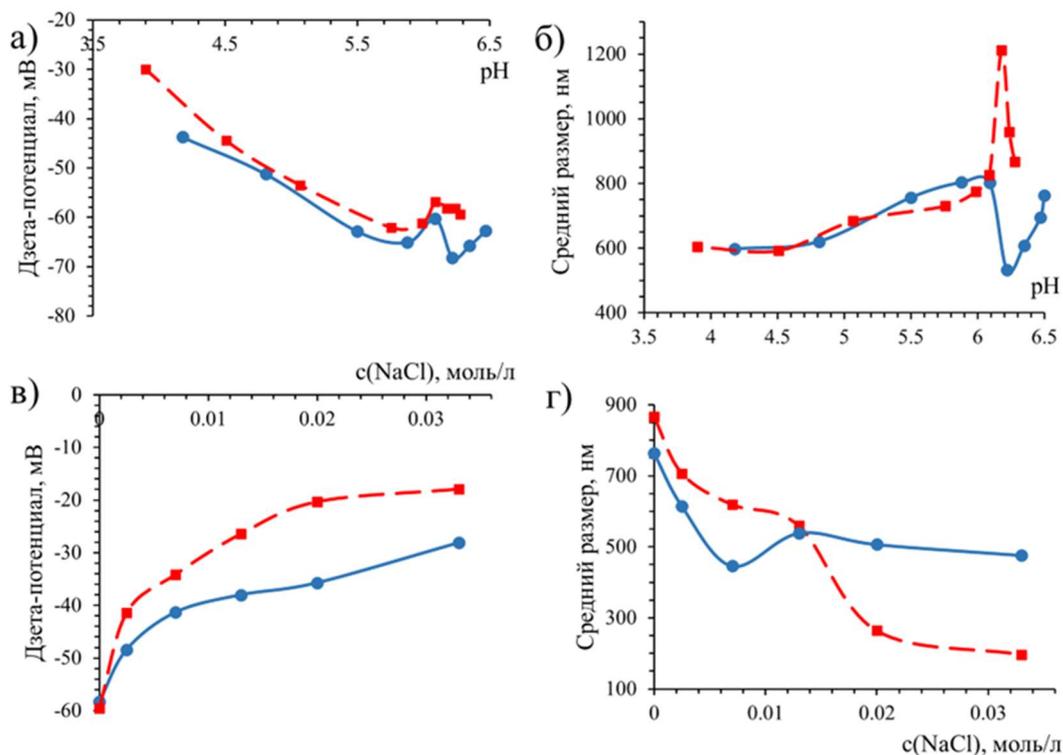


Рисунок 94. Изменение дзета-потенциала (а, в) и размера (б, г) образующихся частиц в зависимости от pH среды (а, б) и концентрации фонового электролита (в, г) для исходного альгината-Na (сплошная линия) и Альг-ДЭА (прерывистая линия) ( $\omega = 0.2$  мас. %).

В случае Альг-ДЭА в исследуемом интервале pH 3-8 диссоциация OH-групп не выявлена. По всей видимости, введение аминогрупп приводит к смещению диссоциации OH-групп в более щелочную область. Например, для хитозана  $\text{pK}_{\text{OH}} = 8.80 \pm 0.15$ . Также на примере полиэлектролитного комплекса альгината с хитозаном было установлено, что образование гелевых структур происходит в результате электростатического взаимодействия между положительно заряженной аминогруппой и отрицательно заряженным карбоксилем альгината [329]. Учитывая эти факторы, можно предположить, что с уменьшением pH на первом этапе в интервале pH 6.4-6.2 происходит избыточная сорбция протонов и

полиэлектролитное набухание частицы, в которой молекулы за счет системы водородных связей формируют полиэлектролитный комплекс. При pH 6.2, которое совпадает с альгинатом Na, наблюдается резкое уменьшение размеров и дзета потенциала (рис. 94а, б), что можно связать с началом процесса образования недиссоциированных форм и потреблением избытка протонов в равновесии:  $-\text{COO}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow -\text{COOH}$ . При  $\text{pH} < 6.0$ , ход зависимостей дзета-потенциала и гидродинамического диаметра для альгината натрия и альг-ДЭА практически совпадает, что обусловлено постепенным увеличением количества недиссоциированных форм COOH-групп с уменьшением pH.

При увеличении концентрации электролита (NaCl) в обоих случаях наблюдается снижение дзета-потенциала (рис. 94в-г), так как катионы участвуют в нейтрализации заряда депротонированных карбоксильных групп альгината натрия и Альг-ДЭА. Снижение электростатического отталкивания между макромолекулами при введении электролита сопровождается сжатием частиц, что приводит к снижению среднего гидродинамического диаметра (рис. 94г). Некоторый рост средних размеров при введении 13 мМ NaCl в случае альгината натрия можно связать со снижением pH до  $\sim 6.0$ , где наблюдался резкий рост размеров (рис. 94б).

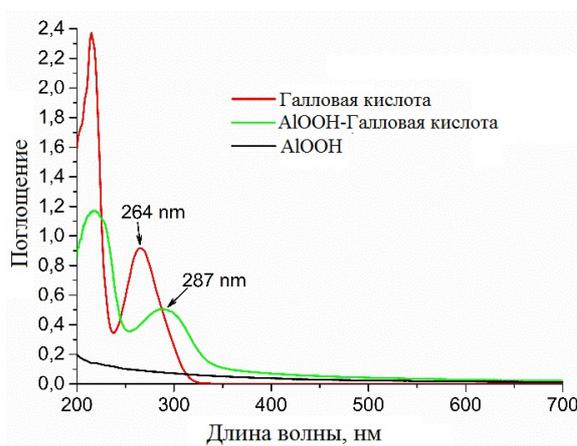
#### **4.4 Иммобилизация галловой, феруловой, кофейной кислот на наночастицах AlOOH**

В работах было показано [102-103], что при взаимодействии карбоновых кислот с поверхностью оксидов в воде возможно два типа адсорбционных механизмов: адсорбция на внутренней границе слоя Штерна двойного электрического слоя (плоскость для потенциалопределяющих ионов) и адсорбция во внешней плоскости Штерна (плоскость для противоионов фонового электролита). Например, цитрат и оксалат анионы, сорбируясь во внутренней плоскости ДЭС оксида алюминия, приводят к существенному смещению изоэлектрической точки в кислую область, за счет образования поверхностных комплексов между несоординированным атомом Al и анионом кислоты [104]. Также, необходимо учитывать соотношение кислотно-основных свойств оксида и органического соединения. Например, в работе [99], показано, что адсорбция кофейной кислоты на поверхность оксида титана протекает с участием катехольных групп.

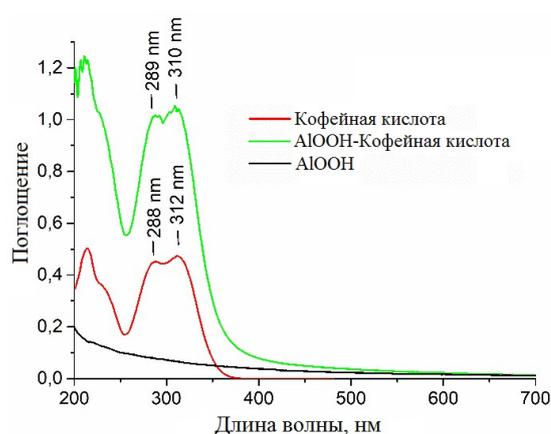
На примере золя псевдобемита  $\gamma\text{-AlOOH}$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I}$ ) полученного из изопропилата алюминия ( $\text{Al}(\text{OPr-iso})_3$ ) (раздел 3.1.4) проведено изучение формирования гибридных частиц с галловой, феруловой и кофейной кислотами (10

мас.%). По данным ПЭМ наночастицы  $\gamma$ -AlOOH имеют пластинчатую форму с диаметром 10-30 нм и толщиной 2-4 нм (рис. 57).

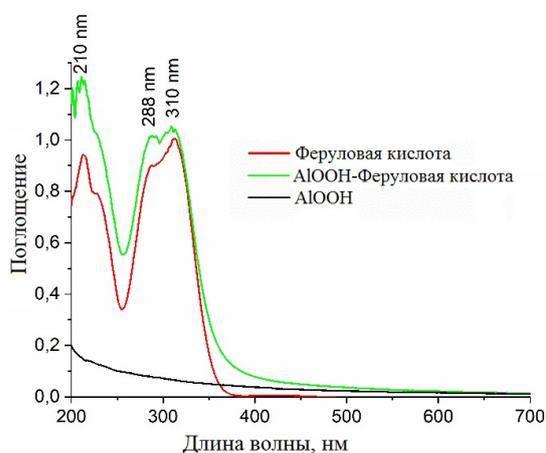
В УФ-спектре галловой кислоты после ее иммобилизации наблюдается значительный батохромный сдвиг одного из пиков от 264 до 287 нм (рис. 95а), что связано с взаимодействием с поверхностью оксигидроксида алюминия. Спектры гибридных частиц с феруловой и кофейной кислотами (рис. 95б, в) незначительно отличаются от спектра их исходных растворов – сдвигов пиков не наблюдается. Золь оксигидроксида алюминия не имеет пиков в УФ-видимом спектре, ненулевое светопоглощение обусловлено рассеянием света частицами.



а



б



в

Рисунок 95. УФ-спектры свободных и иммобилизованных на псевдобемите галловой (а), кофейной (б) и феруловой кислот (в).

В ИК-спектрах фенольных кислот наблюдаются полосы поглощения 1700–1640  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие  $\text{C}=\text{O}$  колебаниям в карбоксильных группах (рис. 96а-в). Феруловая и кофейная кислоты содержат двойную связь, сопряженную с карбоксильной группой, что смещает пики поглощения в длинноволновую область спектров (1650–1640  $\text{см}^{-1}$ ) (рис. 96б, в). Пики в области 1610–1620  $\text{см}^{-1}$  также принадлежат колебаниям связи  $\text{C}=\text{O}$  и характерны для веществ, содержащих

карбокислые группы и бензольное кольцо. В спектрах гибридов AlOOH с фенольными кислотами наблюдается сдвиг этих пиков в область более низких частот, причем наиболее выраженный сдвиг наблюдается для галловой кислоты, что указывает на более интенсивное взаимодействие карбокислой группы с оксигидроксидом алюминия.

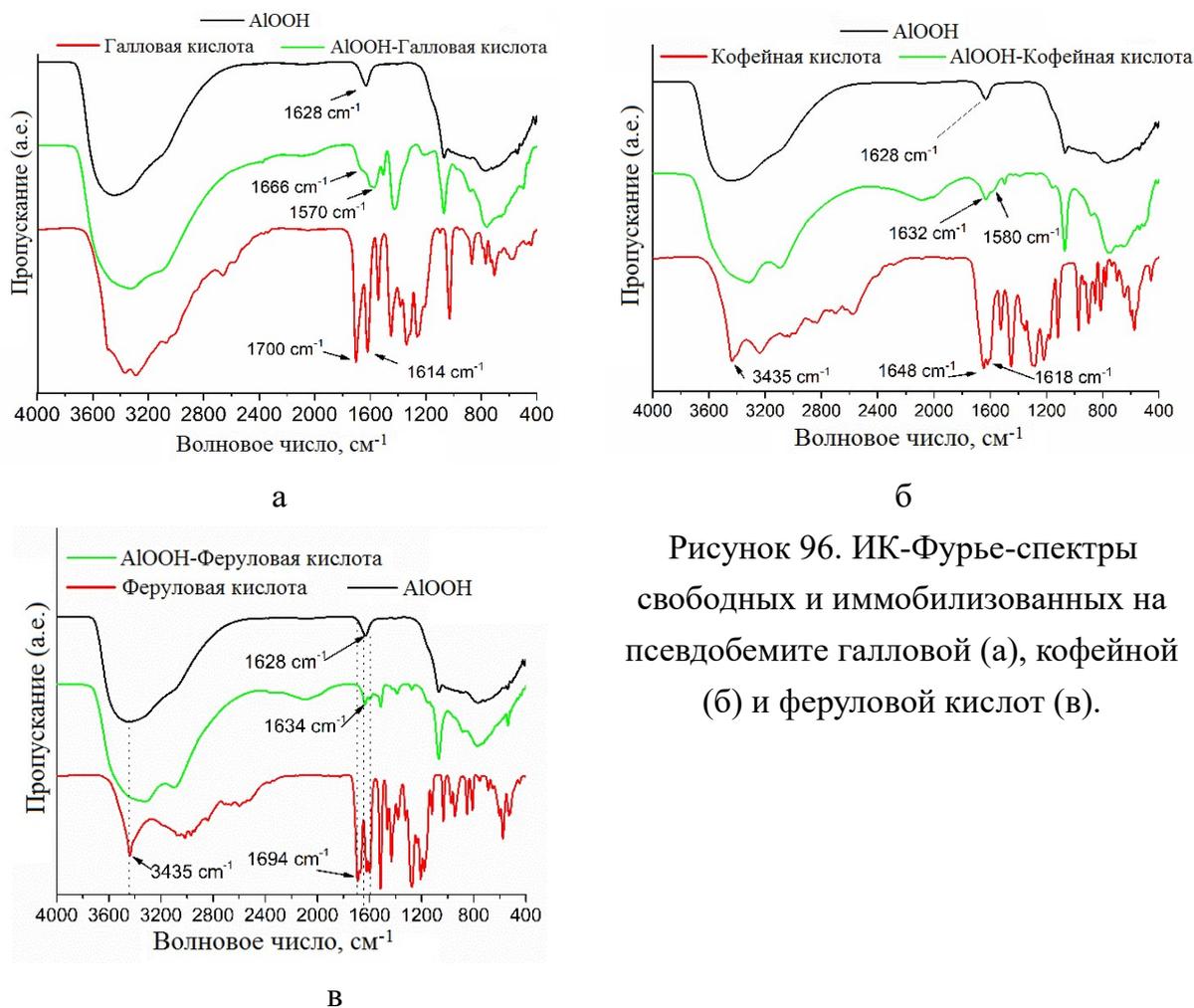


Рисунок 96. ИК-Фурье-спектры свободных и иммобилизованных на псевдобемите галловой (а), кофейной (б) и феруловой кислот (в).

ИК-Фурье-спектры типичны для оксигидроксида алюминия с кристаллической структурой псевдобемита и содержат пики, связанные с колебаниями связей Al-O и гидроксильных групп (рис. 96) [272]. ИК-спектры фенольных кислот также содержат пики в области 3700–3000 см⁻¹, характерные для гидроксильных групп. Инфракрасный спектр галловой кислоты в этой области наиболее размыт из-за близкого расположения OH-групп в молекуле, вследствие образования внутримолекулярных водородных связей. Спектры гибридных частиц со всеми кислотами не содержат выраженных пиков в области 3700-3000 см⁻¹, что указывает на их участие в водородных связях. При этом форма полосы поглощения при 3700-3000 см⁻¹ гибридных частиц существенно отличается от формы исходных компонентов, что указывает на активное участие во взаимодействии всех

гидроксильных групп (бемита и молекул фенольных кислот). Возможно также, что эти молекулы покрывают поверхность  $AlOOH$  двумя или тремя слоями молекул, связанными водородными связями.

На рисунке 97 представлена зависимость относительной адсорбции ионов водорода ( $\Gamma_H$ ) от pH для  $\gamma-AlOOH$  и его гибридных частиц с галловой, феруловой, кофейной кислотами.

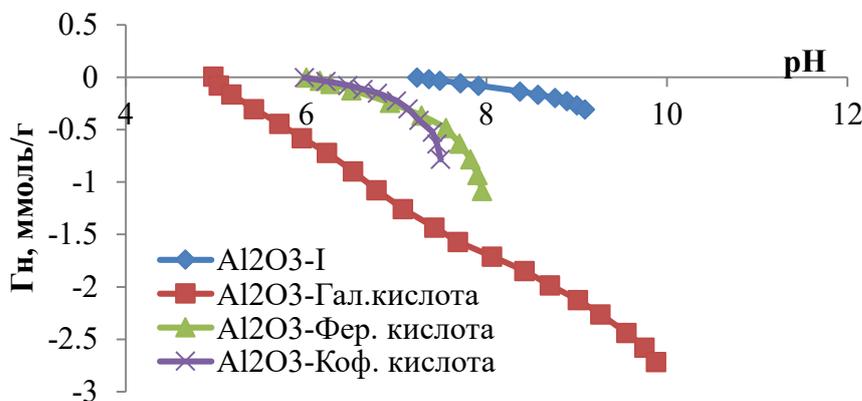


Рисунок 97. Зависимость относительной адсорбции протонов ( $\Gamma_H$ ) от pH на поверхности  $\gamma-AlOOH$  и его гибридных частиц с галловой, феруловой, кофейной кислотами (0.001n KCl).

Таблица 17. Точка нулевого заряда ( $pH_{ТНЗ}$ ), константы диссоциации кислотно-основных центров ( $pK_i$ ) и количество, соответствующее этим равновесиям центров ( $q_i$ ) для поверхности гибридных частиц на основе  $AlOOH$ .

Соединение	$pH_{ТНЗ}$	$pK_i$	$q_i$ , ммоль/г
$AlOOH$		7.10	0.48
		8.75	0.52
$AlOOH$ -галловая кислота	4.97	4.85	0.27
		8.45	0.10
Галловая кислота [312]		4.10	
		8.38	
$AlOOH$ -феруловая кислота	6.0	7.85	0.54
Феруловая кислота [312]		4.50	
		9.21	
$AlOOH$ -кофейная кислота	5.98	7.55	0.36
Кофейная кислота [312]		4.58	
		8.47	

Как видно из рисунка 98, при формировании гибридных органо-неорганических частиц наблюдается сильное смещение точки нулевого заряда в кислую область, что связано с образованием поверхностных комплексов между молекулами органической кислоты и основными группами оксида. На основании полученных данных, проведен расчет констант ионизации и количества кислотно-основных центров для гибридных частиц (табл. 17)

В случае галловой кислоты (табл. 17) наблюдается наибольшее смещение точки нулевого заряда, что позволяет предположить ее более сильное взаимодействие с реакционными центрами на поверхности бемита. Согласно данным ИК-спектроскопии, взаимодействие протекает с образованием ковалентных связей между карбоксилем галловой кислоты и основными центрами  $AlOON$ . Подобное взаимодействие приводит к большей подвижности  $OH$ -групп органической молекулы. Это облегчает как образование межмолекулярных связей с другими молекулами, так и формирование нескольких слоев молекул кислоты на поверхности частицы.

Для частицы  $AlOON$ -галловая кислота при титровании, наблюдается диссоциация кислотно-основных центров у наименее связанных с поверхностью молекул галловой кислоты. Смещение значений  $pK_a(COOH)$  с 4.1 [312] для галловой кислоты до 4.85 у гибридной частицы и совпадение  $pK_a(OH)$  ( $\approx 8.4$ ) позволяет предположить, что данные молекулы взаимодействуют с поверхностью  $AlOON$  за счет карбоксильных групп в плоскости для потенциалопределяющих ионов ДЭС.

Гибридные системы с кофейной и феруловой кислотами значительно меньше смещают точку нулевого заряда поверхности (рисунок) ( $pH_{ТНЗ} \approx 6.0$ ) в кислую область, что указывает на более слабые поверхностные кислотно-основные взаимодействия. Для гибридных систем наблюдается только одно значение  $pK_i$ : 7.85 (феруловая кислота) и 7.55 (кофейная кислота). По данным ИК-спектроскопии, при формировании гибридной частицы, карбоксильная группа молекулы кислоты ориентируется ближе к поверхности  $AlOON$ . И по всей видимости, она участвует в нейтрализации поверхностного заряда бемита. При этом, перераспределение электронной плотности в граничном слое может привести к повышению активности гидроксильной группы бемита и усилению ее диссоциации, что приводит к уменьшению  $pK_a(OH)$ . Для частицы  $AlOON$ -феруловая кислота  $pK_a(OH)$  уменьшилось с 8.75 до 7.85, а для  $AlOON$ -кофейная кислота  $pK_a(OH)$  уменьшилось с 8.75 до 7.55. Для гибридных частиц, величины  $pK_i$  не зависят от концентрации фонового электролита. Также, принимая во внимание, соответствие количества кислотно-основных центров на поверхности  $AlOON$ , отвечающих диссоциации поверхностных  $OH$ -групп (2 $pK$ -модель [44]) ( $\approx 0.52$  ммоль/г) и гибридных частиц

содержащих кофейную (0.36) и феруловую (0.54 ммоль/г) кислоты, позволяет предположить, что нейтрализация поверхностного заряда бемита осуществляется за счет водородных связей или электростатического взаимодействия с молекулами кислот, располагающимися в плоскости Штерна ДЭС.

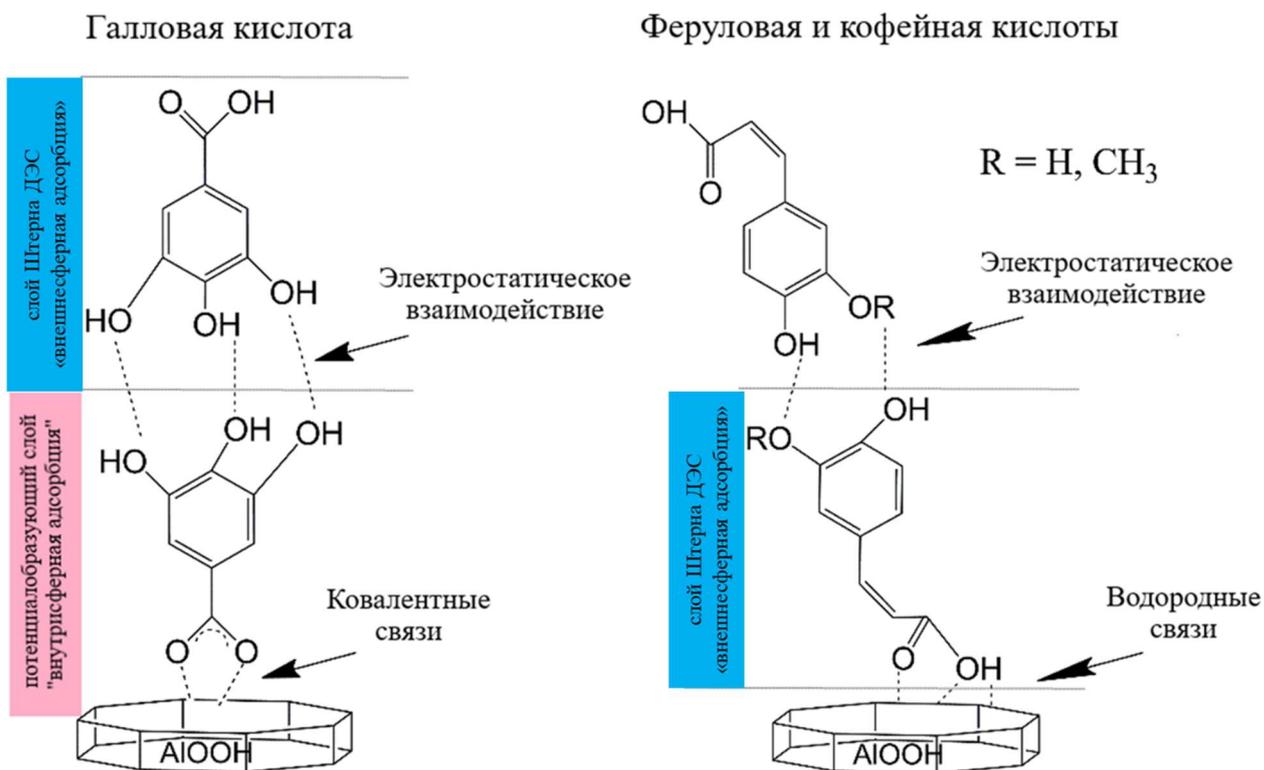


Рисунок 98. Схематическое изображение механизма связывания фенольных карбоновых кислот на поверхности бемита.

На основе совокупности спектроскопических данных и кислотно-основных свойств можно предложить гипотезу о механизме связывания фенольных молекул с поверхностью оксигидроксида алюминия (рис. 98). Смещение в УФ- и ИК-спектрах гибридных систем, содержащих галловую кислоту, указывает на ее ковалентное связывание за счет взаимодействия карбоксильной группы с поверхностью AlOOH («внутрисферная» адсорбция). Этот тип связи подтверждается и положением изоэлектрической точки — она сместилась всего на 0.1 — с 9.7 до 9.6. Гидроксильные группы галловой кислоты участвуют в формировании двойного электрического слоя в гибридных частицах, а агрегативная устойчивость в электролитах таких частиц несколько повышается по сравнению с не модифицированными наночастицами. Однако наличие  $pK_i$  галловой кислоты в гибридных частицах AlOOH-Гал. кислота (табл. 17) свидетельствует о наличии у них свободных карбоксильных групп, что позволяет предположить образование на

наночастицах слоя галловой кислоты в плоскости Штерна двойного электрического слоя, подобно стабилизации наночастиц магнетита лимонной кислотой (раздел 3.2).

Феруловая и кофейная кислоты связываются с оксигидроксидом алюминия преимущественно за счет водородных связей («внешнесферная» адсорбция) – сдвигов в УФ-спектрах не наблюдается, но изоэлектрическая точка смещается ближе к нейтральной – до 9.1 для гибридных частиц с кофейной кислотой и до 9.4 для частиц с феруловой кислотой. То есть на поверхности гибридных частиц имеются свободные карбоксильные группы, которые, однако, могут образовывать димеры или тримеры с другими фенольными молекулами, образуя многослойное покрытие (рис. 98). Наши результаты также хорошо коррелируют с результатами для аналогичных систем, изученными в других работах. Например, в работе [49] авторы исследовали взаимодействие минерала каолинита с различными фенольными кислотами. Они показали, что галловые кислоты взаимодействуют с центрами гидроксида алюминия посредством хелатирования, а другие природные фенольные кислоты (например, протокатеховая, феруловая) посредством электростатических сил.

С учетом выявленных закономерностей, известную экспериментальную зависимость:  $\Delta_A = IEP - pK_a$  [101], для наносистем, можно переписать в виде:  $\Delta_A = pK_2 - pK_a$ , где  $pK_2$  – константа поверхностного комплексообразования, характеризующая депротонирование ОН-групп на поверхности оксида (основные свойства), а  $pK_a$  – константа ионизации органической кислоты. Преимуществом данного варианта является то, что оба члена уравнения связаны с кислотно-основными равновесиями адгезива и субстрата, как ключевыми факторами формирования органо-неорганической гибридной частицы.

#### 4.5 Заключение по главе

Проведена оценка возможности расчета равновесных констант реакций протонирования/депротонирования для соединений различной природы (водные растворы слабых электролитов, композиты на их основе, полиэлектролитные молекулы, гибридные частицы в системе оксид/органическая кислота). В основе расчета использовалась зависимость адсорбции Гиббса протонов от рН (метод «рК-спектроскопия»). Показано, что данная методика расчета, для соединений, имеющих один кислотно-основной центр, подвергающийся ионизации, может быть использована не только для качественного определения соединения по величине рК<sub>а</sub>, но и оценить его количественное содержание, рассчитать молекулярную массу.

Методом потенциометрического титрования исследованы кислотно-основные свойства композита на основе меламина и барбитуровой кислоты, реакционная способность формируемого композита будет обусловлена донорно-акцепторными взаимодействиями, протекающими на азоте исходных гетероциклов [331]. И в зависимости от рН среды новая структура может выступать как кислота или основание Льюиса. Подобные композитные структуры очень перспективны при фотодинамической терапии, в качестве ловушек для синглетного кислорода [332].

Методами потенциометрического титрования и лазерного доплеровского электрофореза проведено сравнительное исследование водных растворов альгината натрия и его модифицированного амидными и аминными группами производного. Показано, что модель расчета констант ионизации, основанная на изменении адсорбции Гиббса от рН позволяет с достаточной точностью получить воспроизводимые с литературными данными результаты для полиэлектролитной молекулы альгината Na. На значение рК<sub>а</sub> диссоциации активных кислотно-основных центров влияет как рН, так и концентрация фонового электролита. Наличие заряженных групп в молекулах полиэлектролитов приводит к формированию коллоидных систем, размер и заряд которых зависит от протекающих кислотно-основных взаимодействий между молекулами полимера и ионами окружающей среды. Размер глобулы производного альгиновой кислоты, содержащее амидные и аминные группы (Альг-ДЭА) меньше зависит от указанных параметров, и как следствие эта система более перспективна в качестве платформы, например, для контролируемого релиза лекарственных форм в различных отделах желудочно-кишечного тракта или при внутривенном введении.

Проведено исследование формирования органо-неорганических частиц на основе  $\gamma$ -AlOOH и галловой, феруловой, кофейной кислот. Изучение адсорбции органических молекул на поверхности оксидов методом потенциометрического

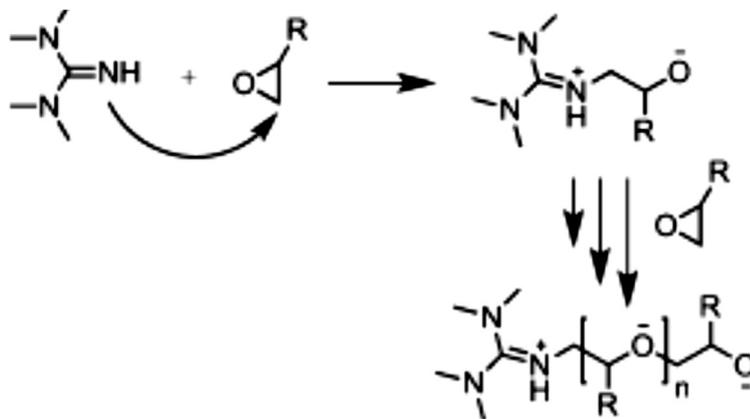
титрования может предоставить полезную информацию о том, как молекула связана с поверхностью, оценить прочность связи. Можно предположить, что чем выше разница между константой ионизации слабого органического электролита ( $pK_a$ ) и  $pK_2$  отвечающего за депротонирование поверхностных ОН-групп:  $-S - OH \leftrightarrow -S - O^- + H^+$ , тем интенсивнее взаимодействуют вещества друг с другом, а значит, помимо сил Ван-дер-Ваальса с большей вероятностью участвуют кислотно-основные взаимодействия, вплоть до образования ковалентных связей. По степени ингибирования  $H_2O_2$ -индуцированного гемолиза, торможения накопления вторичных продуктов перекисного окисления липидов (ПОЛ), окисления оксигемоглобина в эритроцитах и по способности ингибировать процессы ПОЛ в гомогенатах головного мозга лабораторных мышей экспериментально доказана антиоксидантная и мембрано-протекторная активность исходных наночастиц псевдобемита, которая усиливалась после их модификации галловой кислотой.

## 5. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ НАНООКСИДАМИ

Поверхность оксидов состоит из координационно ненасыщенных центров, способных взаимодействовать с компонентами окружающей среды. Для водно-солевых систем разработана теория двойного электрического слоя, описывающая формирование поверхностного заряда, межфазных границ. Для полимерных систем, единого подхода, который позволял бы проводить оценку потенциально возможного взаимодействия на межфазной границе, прогнозировать и регулировать данное взаимодействие, до сих пор не существует. В литературном обзоре, было показано, что экспериментальный материал разрознен, а для композиционных материалов такие данные практически отсутствуют. Среди проблем, возникающих при этом, значительное место принадлежит физико-химическим явлениям, адсорбции высокомолекулярных соединений на поверхностях различной природы, особенно под влиянием внешнего интенсивного воздействия, взаимодействиям на границе раздела фаз.

Эпоксидные полимеры широко используются для получения композиционных материалов, применяемых в автомобильных и аэрокосмических отраслях, а также в судостроении и электронике. Они служат в качестве адгезивов и высокоэффективных покрытий, например, при изготовлении гладкостных внутритрубных полимерных покрытий для снижения гидравлических сопротивлений при перекачке нефтей.

Эпоксидный или оксирановый цикл легко раскрывается основными отвердителями в результате анионной полимеризации, например, при использовании тетраметилгуанидина ( $pK_a=13.6$ ) [333]:



При этом, на профиль механических свойств эпоксидных матриц можно влиять путем изменения молекулярной архитектуры и структуры, то есть путем увеличения плотности сшивки для создания высокой жесткости и прочности.

Как было показано в литобзоре, взаимодействие между частицами оксидов и эпоксидной матрицей, зависит от физико-химических особенностей поверхности частиц и они имеют большое влияние на процессы, протекающие на границе раздела фаз. Введение дисперсных наполнителей в мономеры или олигомеры, содержащие функциональные группы, приводит к следующим эффектам [334]:

- увеличению скорости процесса за счет упорядочения и ориентации физически адсорбированных молекул и повышения концентрации реагирующих групп в адсорбированном слое;

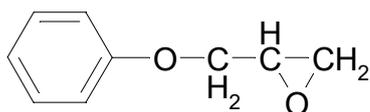
- изменению соотношения конкурирующих реакций в процессе поликонденсации при сильном адсорбционном взаимодействии молекул мономеров или олигомеров с поверхностью дисперсных наполнителей, содержащей активные центры (ОН-группы, обменные ионы, координационно-насыщенные атомы металлов);

- снижению скорости процессов поликонденсации и отверждения, нарушению стехиометрии в реакциях между олигомерами и, как следствие, к дефектам в химической структуре макромолекул и пространственной сетке трехмерных полимеров при хемосорбции компонентов реакции на поверхности наполнителей.

Поэтому целью данного раздела является выяснение модифицирующего влияния на эпоксиполимерную матрицу нанооксидов в зависимости от кислотно-основных (донорно-акцепторных по Льюису) свойств их поверхности, особое внимание уделено процессам, протекающим на границе раздела эпоксидное соединение/наполнитель.

### 5.1 Химическое моделирование кислотно-основных взаимодействий при формировании эпоксикомпозиционного материала

В качестве модельного соединения для изучения процессов, протекающих при раскрытии эпоксидного цикла, выбран фенилглицидиловый эфир (ФГЭ):



ФГЭ имеет только один вид функциональных групп – эпоксидные, что упрощает исследование взаимодействий на поверхности наполнителя с эпоксидным олигомером. Содержание эпоксидных групп, по данным химического анализа 26%. На ЯМР  $C^{13}$ -спектре соединения присутствуют характеристические сигналы только ФГЭ [335].

Эпоксидные олигомеры могут содержать гидроксильные группы, электроотрицательные атомы, такие как кислород, хлор и пр., которые способны взаимодействовать с поверхностью наполнителя. Введение частиц оксидов приводит к тому, что полярные группы эпоксидных олигомеров стремятся скомпенсировать поверхностный заряд частицы, ориентируясь определенным образом в пограничном слое, этот процесс можно сравнить с формированием двойного электрического слоя.

### 5.1.1 Оксид алюминия из AlOОН и его сульфатированные производные

Как было показано в работе [213] введение оксида алюминия приводит к уменьшению подвижности молекул эпоксидного олигомера, что приводит к увеличению его температуры стеклования. Поэтому, для предварительного анализа влияния донорно-акцепторных свойств поверхности оксида алюминия (AlOОН (Pural SB-1) раздел 3.1.3) был проведен гравиметрический анализ продуктов взаимодействия оксида с ФГЭ (175 °С, 24 часа (до постоянной массы)) (рис. 99). По данным термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, ФГЭ начинает интенсивно испаряться при температурах от 140 °С (рис. 100).

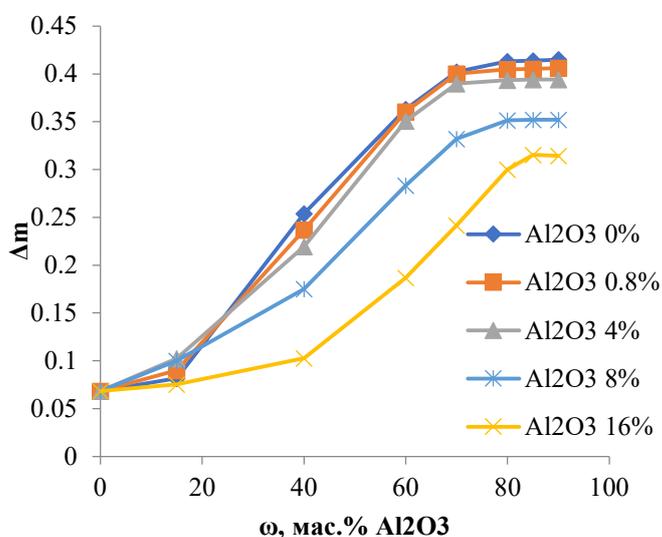


Рисунок 99. Изменение массы продукта взаимодействия ФГЭ с оксидом алюминия, в зависимости от количества поверхностных сульфатных групп.

С уменьшением точки нулевого заряда и увеличением электронакцепторных центров на поверхности  $Al_2O_3$  способность удерживать молекулы ФГЭ существенно уменьшается (рис. 99-100а). Кроме, того в результате раскрытия эпоксидных групп происходит образование смолообразных продуктов.

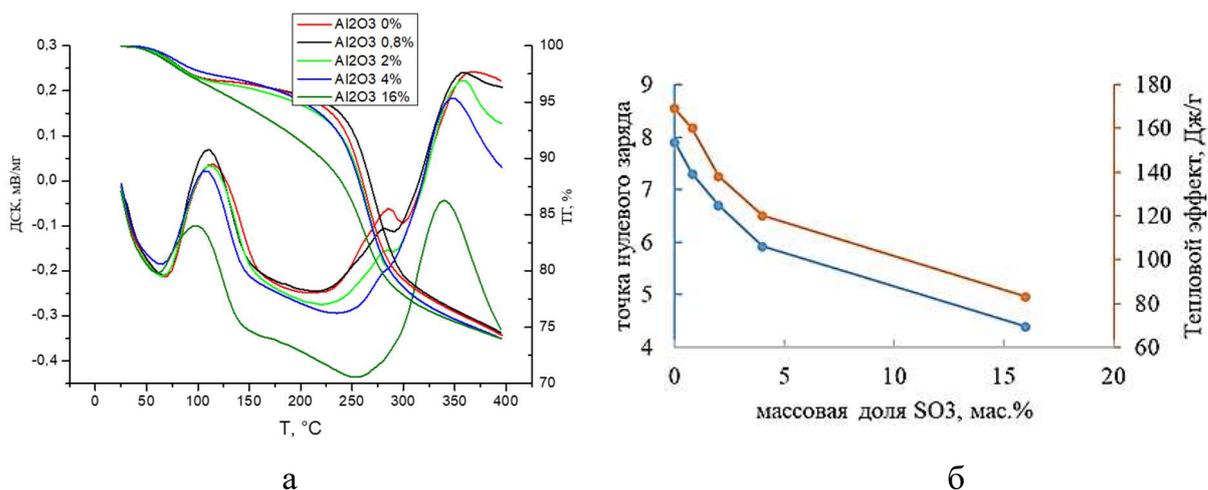


Рисунок 100. Синхронный термический анализ (ТГА/ДСК) анализ взаимодействия ФГЭ с оксидом алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-OH}$  (40 мас%), в зависимости от количества сульфатных групп (а); сравнение характера изменения теплового эффекта взаимодействия ФГЭ с оксидом алюминия (в интервале температур 75-160 °С) и точки нулевого заряда водных дисперсий оксида алюминия, в зависимости от содержания сульфатных групп.

В разделе 3.1.3 установлено, что с увеличением доли сульфатных групп наблюдается уменьшение количества электрондонорных центров и значения точки нулевого заряда поверхности соответствующего оксида в водной дисперсии.

Из данных ТГА/ДСК (рис. 100а) видно, что при добавлении оксида алюминия, кроме процесса испарения наблюдается ряд экзотермических процессов, при этом с увеличением количества сульфатных групп их интенсивность уменьшается. Первый пик, в интервале температур от 75 до 160 °С связан с процессами раскрытия эпоксигрупп ФГЭ, за счет их взаимодействия с поверхностными донорно-акцепторными группами оксида алюминия и образованием смолообразных продуктов. При температурах более 225 °С происходит его термолит с последующим удалением углеродной составляющей.

В таблице 18 приведены данные дифференциальной сканирующей калориметрии взаимодействия ФГЭ/оксид алюминия (первый экзотермический пик, в интервале температур 75-160 °С, рис. 100а) в зависимости от содержания сульфатных групп. С увеличением количества сульфатных групп, в два раза уменьшается экзотермический эффект взаимодействия поверхностных центров с эпоксидными группами фенилглицидилового эфира. Таким образом, чем больше акцепторных центров (и ниже точка нулевого заряда) на поверхности оксида, тем меньше тепловой эффект реакции. При этом, с уменьшением количества сульфатных групп на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в интервале температур 75-160 °С, динамика изменения

теплового эффекта коррелирует с изменением точки нулевого заряда водной дисперсии этих оксидов (рис. 100б).

Таблица 18. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии взаимодействия ФГЭ/оксид алюминия в зависимости от содержания сульфатных групп.

Образец $Al_2O_3$	$pH_{ТНЗ}$	Температура начала взаимодействия, °С	Тепловой эффект, Дж/г
0	7.9	75	169
0.8	7.3	75	160
2	6.7	73	138
4	5.92	72	120
16	4.39	69	83

Полученные продукты взаимодействия были исследованы методом ИК-Фурье спектроскопии. На рисунке 101 приведены фрагменты ИК-спектров для различных систем. Анализировались следующие области ИК-спектров [336]:

- 1270-1230  $cm^{-1}$  — ароматические эфирные связи  $=C - O - C$ ;
- 1150-1060  $cm^{-1}$  — алифатические простые эфирные связи;
- 865-750  $cm^{-1}$  — эпоксидные группы.

При нагревании системы ФГЭ/ $Al_2O_3$  с содержанием сульфатных групп до 0.8 %, заметно уменьшается интенсивность полос, отвечающих за эпоксидные группы, также появляются пики в районе 1150-1060  $cm^{-1}$ , отвечающие алифатическим простым эфирным связям  $-C - O - C$ , это говорит о том, что при нагревании системы происходит гомополимеризация фенилглицидилового эфира с образованием простого полиэфира, а донорно-акцепторные центры на поверхности оксида алюминия выступают как инициаторы полимеризации.

В случае оксида алюминия ( $Al_2O_3$  16 %), после изотермической выдержки, на ИК-спектре присутствуют полосы, отвечающие эпоксидным группам (865-750  $cm^{-1}$ ). Данный факт может быть связан с протеканием электростатических взаимодействий между полярными группами ФГЭ и поверхностными координационно-ненасыщенными центрами на поверхности  $Al_2O_3$ .

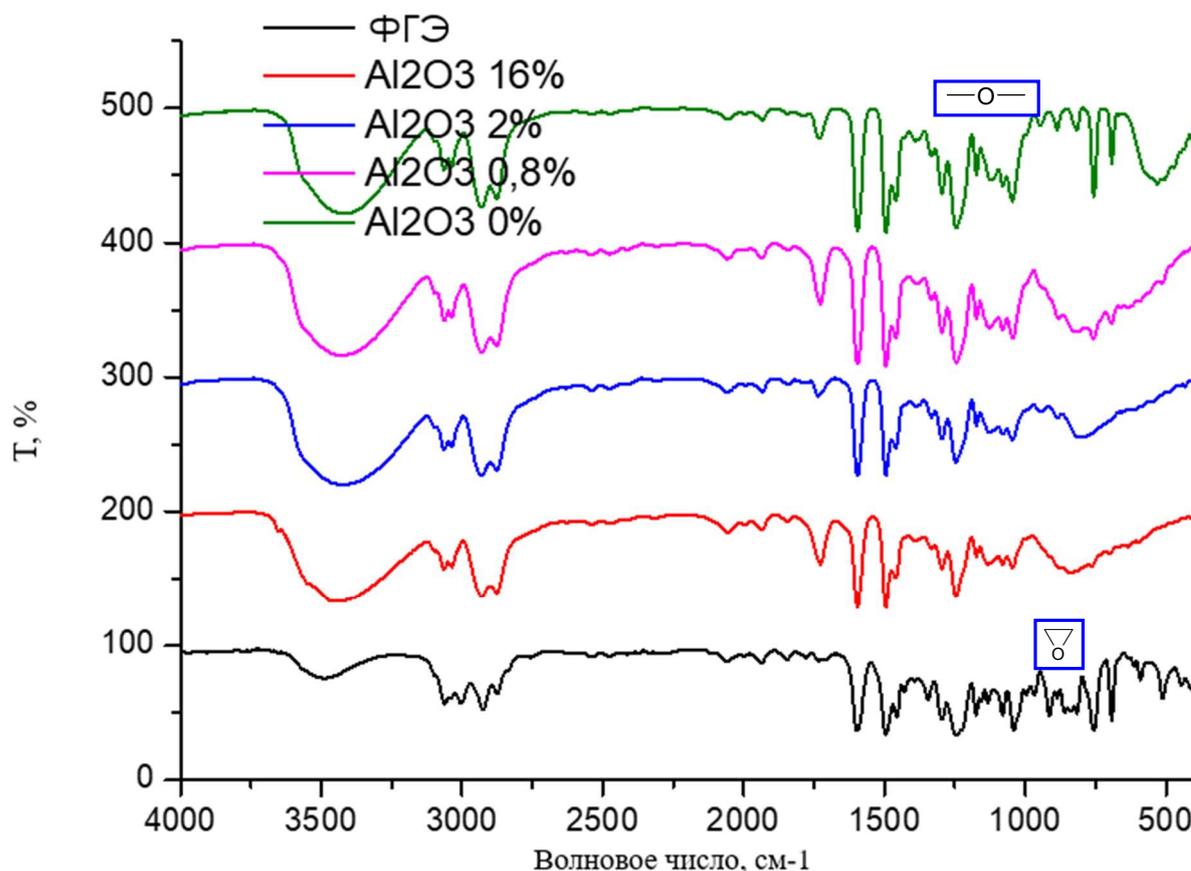
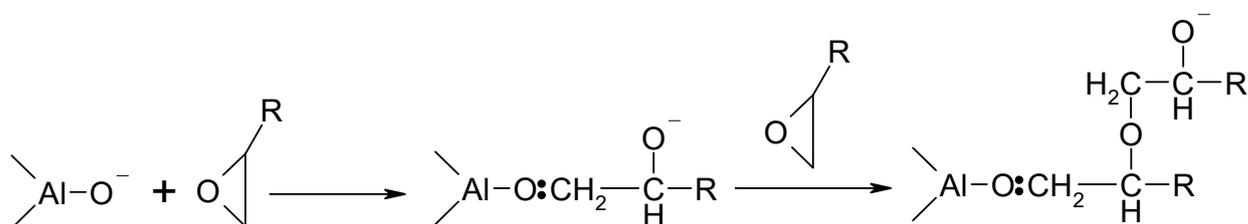


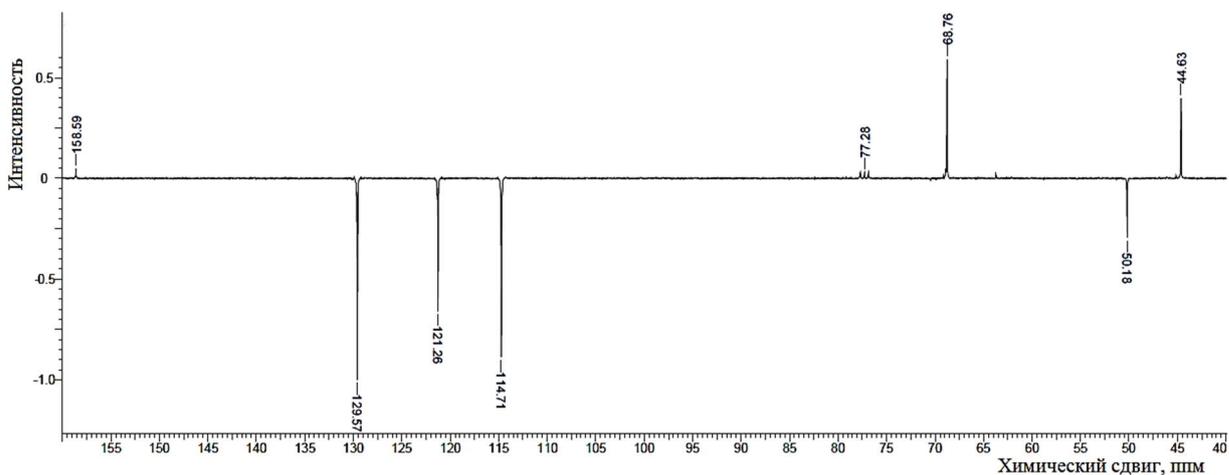
Рисунок 101. ИК-спектры для систем ФГЭ/оксид (40 мас.%) (через шаг 100%).

Интенсивность полосы, отвечающей за валентные колебания простой эфирной связи с увеличением точки нулевого заряда заметно возрастает, что коррелирует с данными гравиметрического анализа.

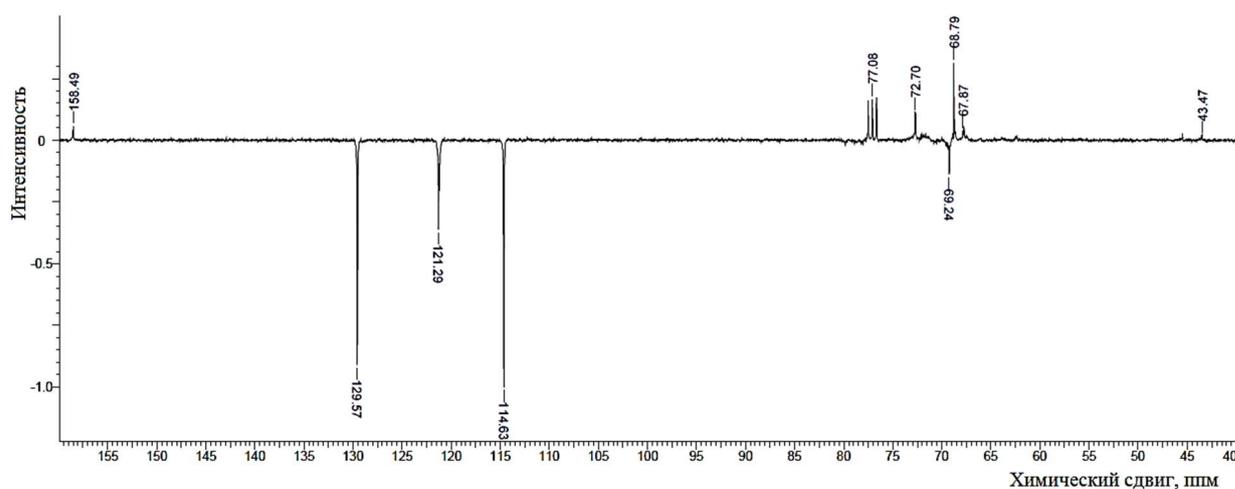
Образование простых эфирных связей в продуктах реакции между ФГЭ и поверхностью оксидов подтверждается данными ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии (рис. 102). Смещение в слабое поле сигнала атомов углерода СН групп эпоксидного цикла с 50 до 69 ppm свидетельствует о раскрытии оксиранового фрагмента с последующим образованием нециклических алифатических простых эфиров:



Сигналы атомов углерода ароматического кольца и алифатической  $\text{CH}_2$  группы (68 ppm) при протекании процесса анионной гомополимеризации фенилглицидилового эфира остаются без изменений.



а



б

Рисунок 102. ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр фенолглицидилового эфира (а) и продуктов его взаимодействия (б) с оксидом алюминия.

Механизм гомополимеризации при раскрытии эпоксидного цикла за счет электронакцепторных взаимодействий хорошо исследован на примере третичных аминов и характеризуется более высокой скоростью роста полимерной цепи, по сравнению, например, с ангидридным отверждением [333]:



Для исследования влияния различных полиморфных модификаций оксида была проведена изотермическая выдержка исходного порошка  $\gamma\text{-AlOOH}$  ( $\text{AlOOH}$  (Pural SB-1) раздел 3.1.3) при 600 и 1100 °С. По данным рентгенофазового анализа при этих температурах образуются фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  соответственно.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проведено исследование физико-химических процессов, протекающих при добавлении в ФГЭ

порошков различных полиморфных модификаций оксида алюминия. На рисунке 103 и таблице 19 представлены кривые ДСК и параметры взаимодействия в модельной системе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – ФГЭ, в зависимости от полиморфной модификации оксида.

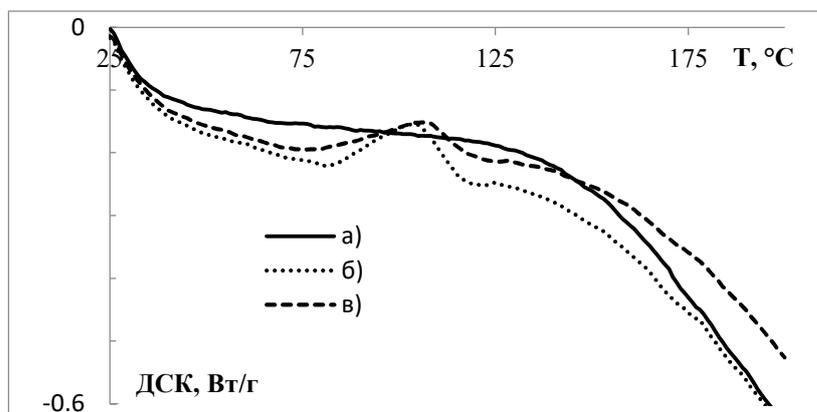


Рисунок 103. Кривые ДСК модельных систем на основе ФГЭ, содержащих 5 мас.%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (а),  $\gamma\text{-AlO(OH)}$  (б),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (в).

Таблица 19. Температурные параметры и тепловой эффект процесса взаимодействия в модельной системе на основе ФГЭ и  $\gamma\text{-AlO(OH)}$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

	$T_{\text{начала}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{end}}, ^\circ\text{C}$	$Q, \text{Дж/г}$
$\gamma\text{-AlO(OH)}$	80	105	125	8.6
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	76	105	125	6.2

В случае  $\gamma\text{-AlO(OH)}$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  на кривых ДСК (рис. 103) имеется экзотермический пик химического взаимодействия эпоксидных групп с поверхностными кислотно-основными центрами, а в случае корунда такого пика не наблюдается. Это свидетельствует о более высокой их реакционной способности. Низкая реакционная способность  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  может быть объяснена, как возможной перестройкой химической структуры поверхности, вследствие перехода кубической решетки  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в гексагональную  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , так и спеканием наночастиц при высокотемпературном воздействии.

Поскольку на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  всегда имеются остатки гидроксильных групп, можно предположить, что взаимодействие оксиранового цикла с ОН-группой является одной из побочных реакций при формировании межфазной границы и активность поверхностного гидроксила (определяемая из  $pK_i$ ) способствует более легкому протеканию этого процесса.

Выдвинутое предположение подтверждается также данными ИК-Фурье спектроскопии. В системе ФГЭ–  $\gamma\text{-AlO(OH)}$  (рис. 104) при нагревании полосы, соответствующие колебаниям эпоксидных групп ( $750\text{-}950\text{ см}^{-1}$ ), пропадают, что говорит об исчезновении эпоксидных циклов и полимеризации фенилглицидилового эфира на поверхности оксида алюминия.

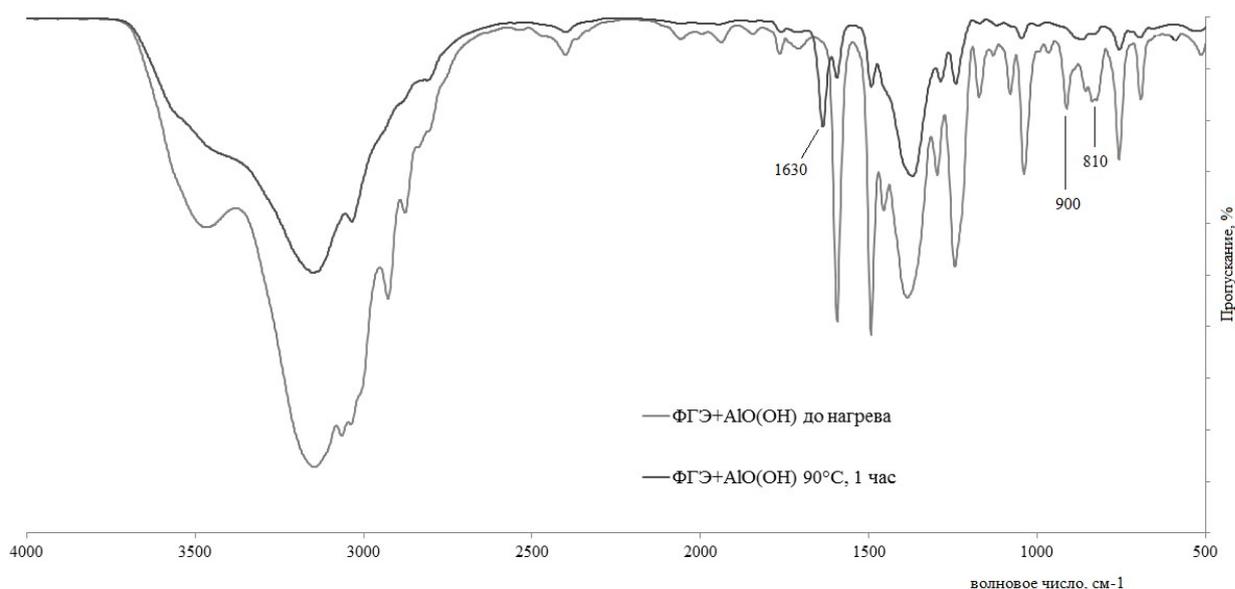
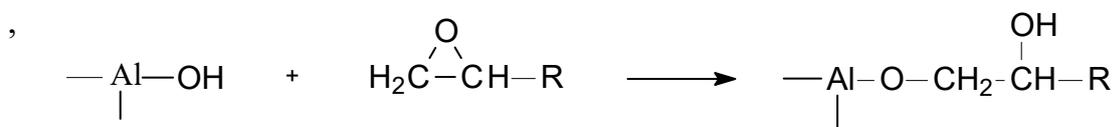
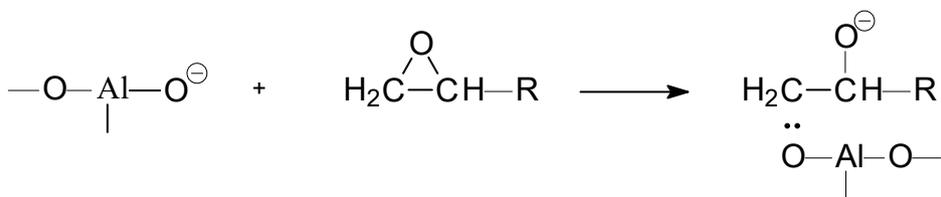


Рисунок 104. ИК-Фурье спектр системы ФГЭ -  $\gamma$  -  $\text{AlO}(\text{OH})$ : до нагрева и после нагрева до  $120^\circ\text{C}$  и выдержки 60 мин.

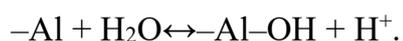
Появление пика в области  $1650\text{-}1600\text{ см}^{-1}$ , отвечающего валентному колебанию связи  $\text{C}-\text{OH}$ , позволяет предположить, что раскрытие эпоксидного цикла ( $900, 810\text{ см}^{-1}$ ) идет по следующей схеме [337]:



При нагревании системы ФГЭ -  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. (105 а, б)) заметно уменьшается интенсивность полос ИК-поглощения эпоксидных групп, также в интервале  $1150\text{-}1060\text{ см}^{-1}$  появляются пики, отвечающие алифатическим простым эфирным связям ( $\text{—C—O—C—}$ ). Это свидетельствует о том, что при нагревании системы происходит гомополимеризация фенилглицидилового эфира с образованием простого полиэфира, а активные центры на поверхности оксида алюминия выступают как катализаторы полимеризации:



Кроме указанных взаимодействий, проявляется взаимодействие поверхностных гидроксильных групп по типу  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$  (появляется небольшой пик в области  $1640\text{-}1630\text{ см}^{-1}$ ) (рис. 105 в)). Появление гидроксильных групп связано с гидратацией поверхностных алюмоокислородных связей:



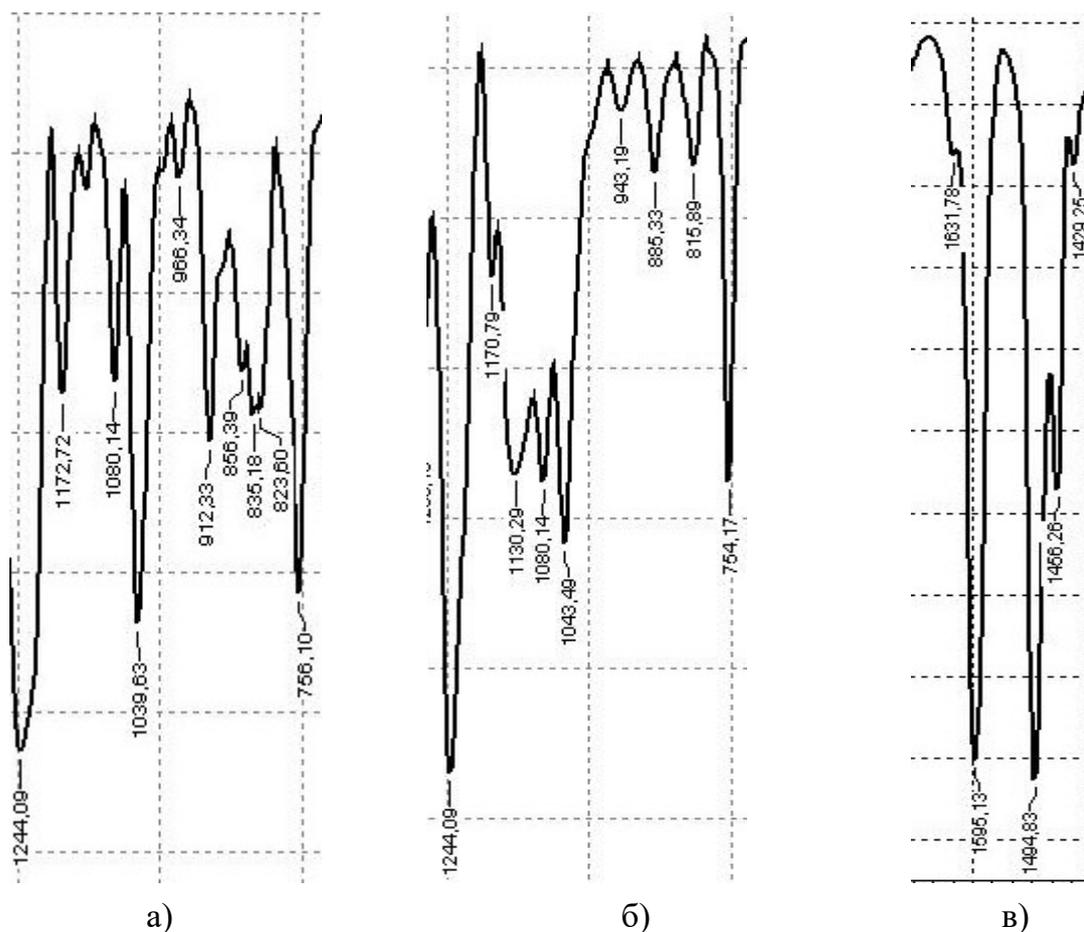


Рисунок 105. Фрагменты ИК-спектров системы ФГЭ -  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : до нагрева (а); после нагрева до  $120\text{ }^\circ\text{C}/60$  мин (область  $1250\text{-}750\text{ см}^{-1}$  (б),  $1700\text{-}1400\text{ см}^{-1}$  (в)).

Таким образом, проведено изучение влияния модифицирующего влияния на эпоксиполимерную матрицу оксида алюминия в зависимости от донорно-акцепторных свойств их поверхности, особое внимание уделено процессам, протекающим на границе раздела эпоксидное соединение/наполнитель. В качестве эпоксидного соединения использовался фенилглицидиловый эфир (ФГЭ). Установлено, что при нагревании системы ФГЭ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  происходит раскрытие эпоксидных групп, с последующим образованием нециклических алифатических простых эфирных связей, это свидетельствует о том, что при нагревании системы происходит гомополимеризация фенилглицидилового эфира с образованием простого полиэфира, а электрон-донорные центры на поверхности оксида алюминия выступают как катализаторы полимеризации. С увеличением кислотных (акцепторных) центров наблюдается снижение интенсивности взаимодействия. Поэтому, знание о донорно-акцепторных свойствах поверхности является важной характеристикой при проектировании композитов. Предложенный подход, с учетом донорно-акцепторных взаимодействий, позволит заранее оценивать влияние

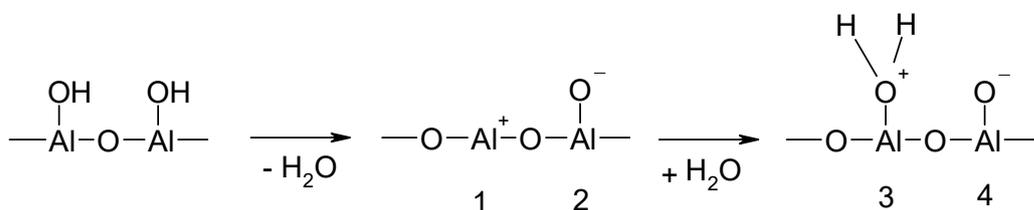
наполнителей на межфазную границу, прогнозировать и регулировать такие взаимодействия.

### 5.1.2 Влияние кислотно-основных свойств поверхности оксидов алюминия и кремния на их реакционную способность с эпоксидными соединениями

В предыдущем разделе, было показано, что варьирование кислотно-основными свойствами поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , за счет введения на поверхность оксида алюминия сульфо-групп, значительно уменьшает ее реакционную способность с эпоксидным соединением – фенилглицидиловым эфиром. Также, было установлено, что характер зависимости точки нулевого заряда водной дисперсии для оксидов ( $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ ) коррелирует с изменением донорно-акцепторных центров на их поверхности (раздел 3.1.3). Поэтому для характеристики влияния кислотно-основных свойств оксидов на взаимодействие с эпоксидными соединениями использовались значения точки нулевого заряда их водных дисперсий.

На основании анализа большого количества экспериментальных данных в работе Космульски была предложена экспериментальная зависимость точки нулевого заряда для различных оксидов от электроотрицательности элемента, образующего оксид [338]. Показано, что чем больше элемент проявляет металлические свойства, тем сильнее смещается точка нулевого заряда в щелочную область.

Учитывая определение точки нулевого заряда, можно сделать вывод, что чем сильнее смещается точка нулевого заряда в щелочную область, тем больше на поверхности оксида электрон-донорных центров (оснований Льюиса). И наоборот, смещение в точки нулевого заряда в кислую область свидетельствует о значительном вкладе электрон-акцепторных центров (кислот Льюиса):



1, 2, 4– Льюисовские кислотные (1) и основные (2, 4) центры, 3 – Бренстедовский центр

В настоящей работе, в качестве модифицирующих компонентов использовались оксиды алюминия и кремния полученные различными способами: оксид кремния полученный при взаимодействии газообразного  $\text{SiCl}_4$  с парами воды

(аэросил) ( $\text{SiO}_2\text{-A}$  (раздел 3.4.1) ( $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}=4.8$ )), при испарении кварцевого песка (таркосил) ( $\text{SiO}_2\text{-Т}$  ( $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}=4.9$ ) (раздел 3.4.2)), оксид алюминия получаемый испарением алюминия в среде аргона (Нанокс) ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Н}$  ( $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}=5.6$ ) (раздел 3.1.1)), оксид алюминия получаемый испарением алюминия в среде аргона (Нанокс) после диализа через полупроницаемую мембрану из регенерированной целлюлозы Cellu Sep ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Н-д}$  ( $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}=7.3$ ) (раздел 3.1.1)), по золь-гель технологии из изопропилата алюминия ( $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}=8.6$ ) ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I}$  (раздел 3.1.4)), по золь-гель технологии из хлорида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$  ( $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}=7.5$ ) (раздел 3.1.2)).

В работе [339] указано, для оксида алюминия полученного электровзрывом характерно присутствие следов нитрата алюминия, который при растворении сдвигает pH суспензии в слабокислую область ( $\text{pH}_{\text{pzc}}=4.6$ ), вследствие гидролиза ионов алюминия. Поэтому, для удаления примесных электролитов исходный  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Н}$  подвергали диализу через полупроницаемую мембрану из регенерированной целлюлозы Cellu Sep. Завершение процесса контролировали по неизменности значения pH в течение 24 часов у диализата. У полученного после диализа оксида -  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Н-д}$  точка нулевого заряда составляет 7.3.

На рисунках 106-107 представлены кривые ДСК систем фенилглицидиловый эфир/оксид в зависимости от температуры нагрева. При добавлении к ФГЭ оксидов алюминия и кремния происходит замедление испарения ФГЭ с поверхности оксидов примерно до 200 °С. Причем для оксида алюминия (рис. 106), с увеличением значения точки нулевого заряда, наблюдается более пологий характер испарения. У оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I}$  с  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}=8.6$  наблюдается растянутый экзотермический пик, который может быть связан с раскрытием эпоксидных групп и последующей полимеризацией ФГЭ под действием поверхностных кислотно-основных центров (ОН-групп). Для этого оксида также наблюдается экзотермический пик в области 300-400 °С связанный с разложением полученных смолообразных продуктов полимеризации.

В предыдущем разделе было показано, что оксид алюминия оказывает каталитический эффект на процессы раскрытия эпокси-групп. В работе [340] делается вывод, что -ОН-группы на поверхности оксида алюминия ускоряют раскрытие эпоксидных циклов. Авторами [341] было показано, что подвижность молекул эпоксидных олигомеров замедляется в присутствии наночастиц оксида алюминия. Ожидалось, что эти взаимодействия должны также влиять на процесс отверждения, но оказывается, что каталитический эффект является доминирующим.

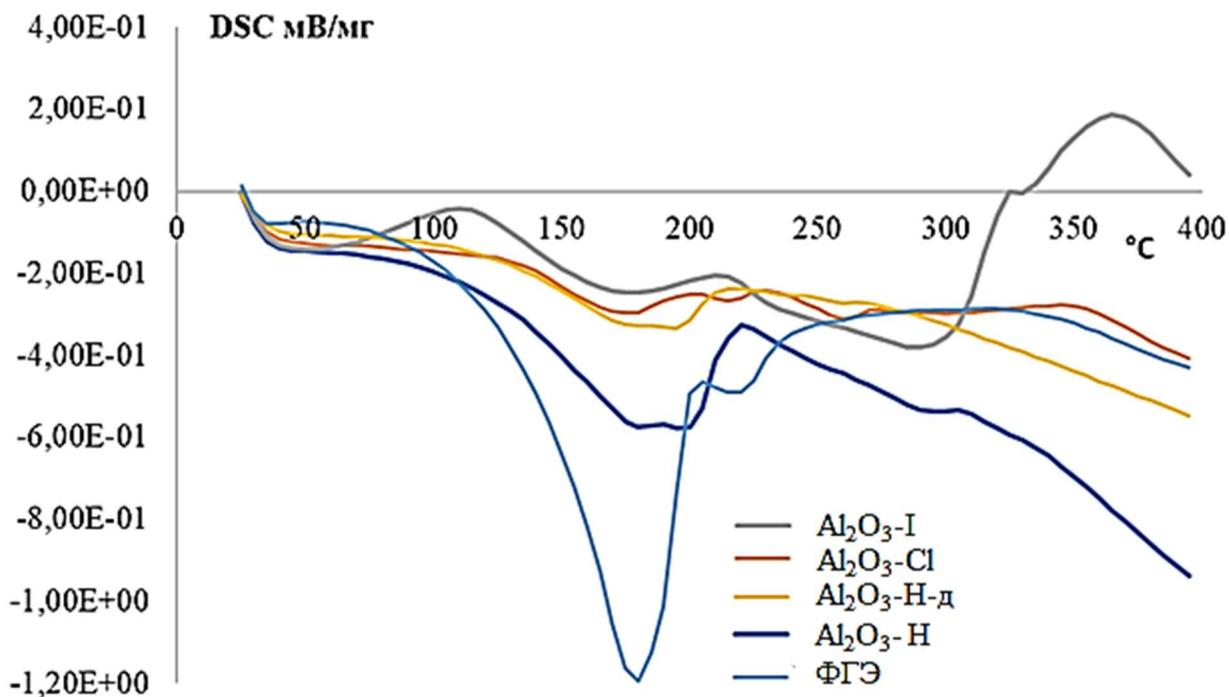


Рисунок 106. Кривые ДСК системы ФГЭ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 мас. %) в зависимости от температуры нагрева.

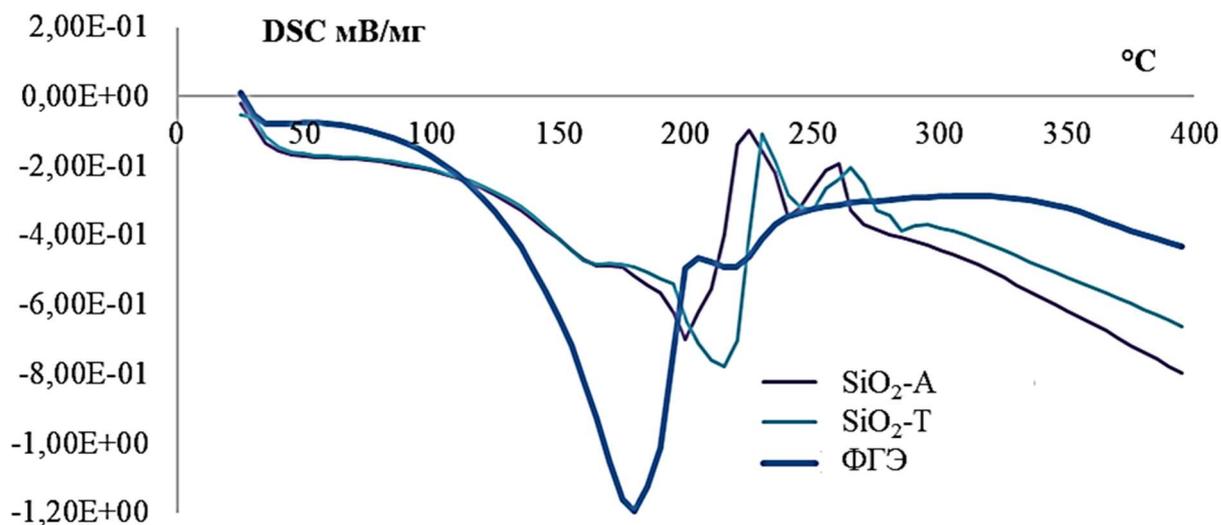
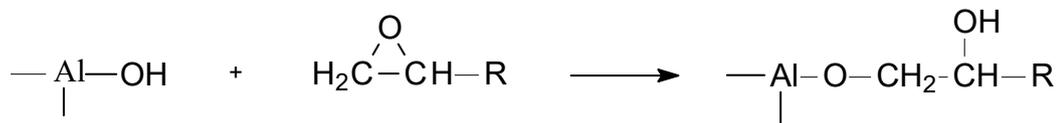


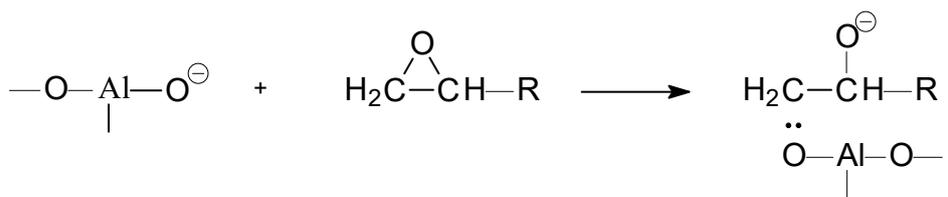
Рисунок 107 Кривые ДСК системы ФГЭ/SiO<sub>2</sub> (10 мас. %) в зависимости от температуры нагрева.

В зависимости от типа оксида алюминия взаимодействие между эпoxисоединением и поверхностью наполнителя может протекать по различным механизмам:

а) в случае  $\gamma$  – AlO(OH) наблюдается химическое взаимодействие эпoxидных групп с поверхностными гидроксильными группами



б) в случае  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – гомополимеризация фенилглицидилового эфира



При этом, в случае  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , температура начала реакции поликонденсации эпоксидного олигомера с отвердителем уменьшается на 40 °С. В этой связи, чем больше смещается точка нулевого заряда в щелочную область, тем больше на поверхности электрон-донорных (оснований Льюиса) центров. У  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -I наблюдается самое высокое значение  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}=8.6$  и как следствие, наблюдаются самые значительные эффекты, связанные с раскрытием эпоксидных групп.

В работах [215-216] указывается, что наночастицы оксида кремния не образуют прочных связей с молекулами эпоксидных олигомеров на границе раздела фаз. Поэтому, зона разлома характеризуется адгезионным типом разрушения межфазной границы. Т.к. поверхностные кислотно-основные центры оксида кремния не образует химических связей с ФГЭ, в области 200-240 °С (рис. 107) наблюдается эндотермический пик испарения молекул ФГЭ с поверхности оксида кремния. По данным работы [342] температура кипения фенилглицидилового эфира находится в интервале 173-176 °С. Смещение температуры кипения в случае оксида кремния может быть объяснено, как электростатическим взаимодействием на границе раздела фаз, так и высокой теплоемкостью наночастиц оксида.

Как было показано выше, при введении оксидов происходит замедление испарения ФГЭ с их поверхности, вследствие образования смолообразных продуктов. Для количественного определения интенсивности взаимодействия ФГЭ с различными оксидами был проведен гравиметрический анализ (рис. 108-109). Масса образовавшегося смолообразного продукта приводилась к единице удельной площади поверхности.

В случае оксида кремния (рис. 108), наибольшая интенсивность взаимодействия наблюдается для систем с содержанием около 40 мас. %  $\text{SiO}_2$ . Для оксида алюминия максимум взаимодействия достигается при 60 мас.% ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Н) и 65 мас. % (остальные виды оксида) (рис. 109). Как видно из представленных рисунков, с увеличением точки нулевого заряда оксида происходит увеличение массы продукта взаимодействия на единицу его удельной площади поверхности.

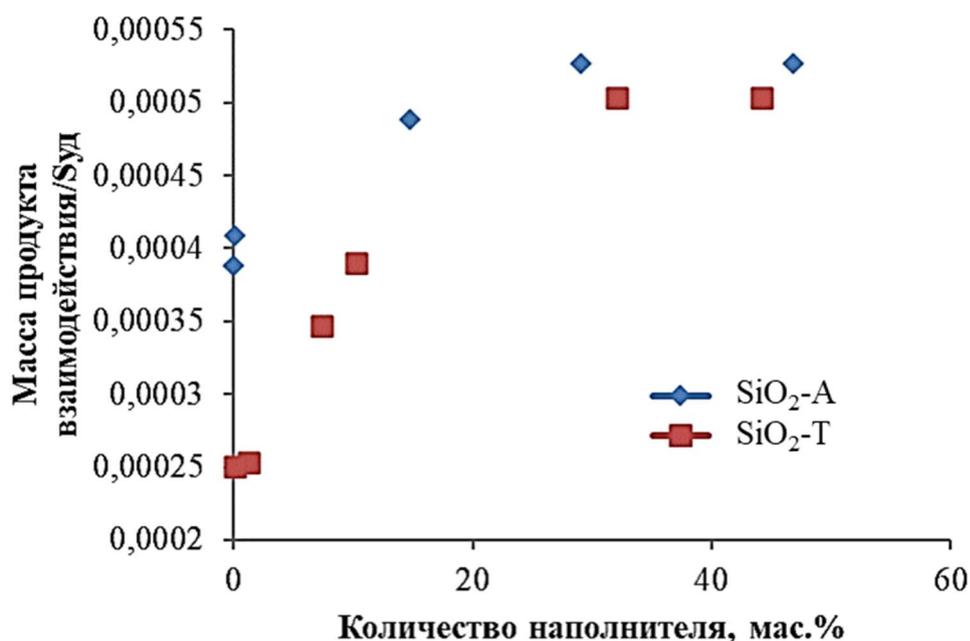


Рисунок 108. Изменение массы продукта взаимодействия в системе ФГЭ/SiO<sub>2</sub>, в зависимости от содержания оксида.

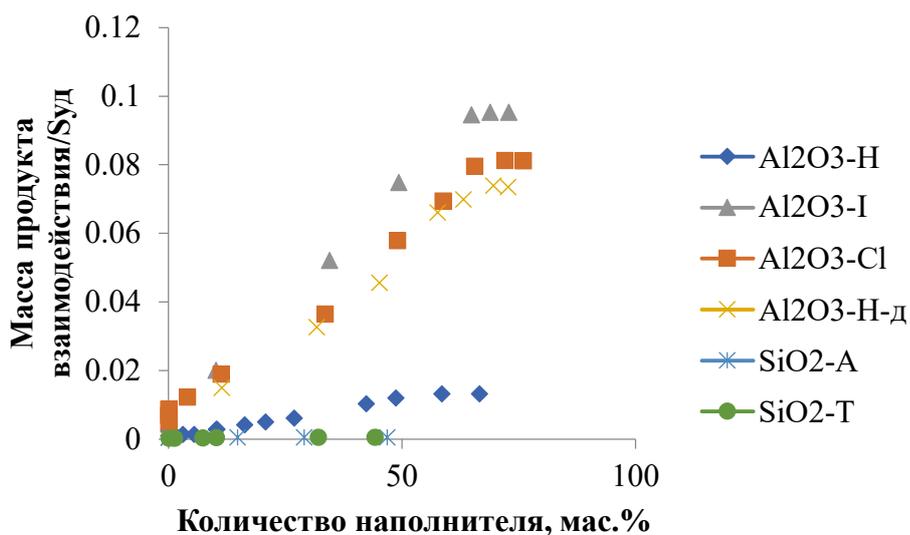


Рисунок 109. Изменение массы продукта взаимодействия в системе ФГЭ/оксид, в зависимости от его содержания.

Введение оксидов приводит к тому, что полярные группы эпоксидных соединений стремятся скомпенсировать поверхностный заряд частицы, ориентируются определенным образом, с образованием граничного слоя, структура которого отличается от полимерной матрицы. Этот процесс можно сравнить с формированием двойного электрического слоя для оксидов. В настоящий момент, нет однозначного взгляда на процессы адгезии между полимером и твердой поверхностью, этим объясняется большое число существующих теорий [343-344].

Из литературы известно, что между полимером и твердой поверхностью существует большой спектр взаимодействий от электростатических до кислотно-основных [85]. Установлено, что адгезия полимеров, имеющих основную природу, усиливается на субстрате, имеющем кислотные центры и наоборот. В этой связи, для понимания поверхностных процессов важным является знание о преобладании кислотных или основных групп. В применении к оксидам, такой характеристикой является точка нулевого заряда поверхности ( $pH_{ТНЗ}$ ).

Полученные продукты взаимодействия были исследованы методом ИК-Фурье спектроскопии. На рисунке 110 приведены фрагменты ИК-спектров для различных систем в интервале  $1650-400\text{ см}^{-1}$ .

Анализировались следующие области ИК-спектров:

- $1270-1230\text{ см}^{-1}$  — ароматические эфирные связи  $=C-O-C$ ;
- $1150-1060\text{ см}^{-1}$  — алифатические простые эфирные связи;
- $865-750\text{ см}^{-1}$  — эпоксидные группы.

При нагревании системы ФГЭ/ $Al_2O_3$  заметно уменьшается интенсивность полос, отвечающих за эпоксидные группы, также появляются пики в районе  $1150-1060\text{ см}^{-1}$ , отвечающие алифатическим простым эфирным связям  $-C-O-C$ , это говорит о том, что при нагревании системы происходит гомополимеризация фенилглицидилового эфира с образованием простого полиэфира, а донорно-акцепторные центры на поверхности оксида алюминия выступают как инициаторы полимеризации.

В случае оксида кремния, после изотермической выдержки, на ИК-спектре присутствуют полосы, отвечающие эпоксидным группам ( $865-750\text{ см}^{-1}$ ). Данный факт может быть связан с протеканием электростатических взаимодействий между полярными группами ФГЭ и поверхностными координационно-ненасыщенными центрами на поверхности  $SiO_2$ .

Интенсивность полосы, отвечающей за валентные колебания ароматической эфирной связи с увеличением точки нулевого заряда заметно возрастает, что коррелирует с данными гравиметрического анализа.

Образование простых эфирных связей в продуктах реакции между ФГЭ и поверхностью оксидов подтверждается данными ЯМР  $^{13}C$ -спектроскопии (рисунок 111). Смещение в слабое поле сигнала атомов углерода СН групп эпоксидного цикла с 50 до 69 ппм свидетельствует о раскрытии оксиранового фрагмента с последующим образованием нециклических алифатических простых эфиров, подобно оксиду алюминия  $Al_2O_3-OH$ :

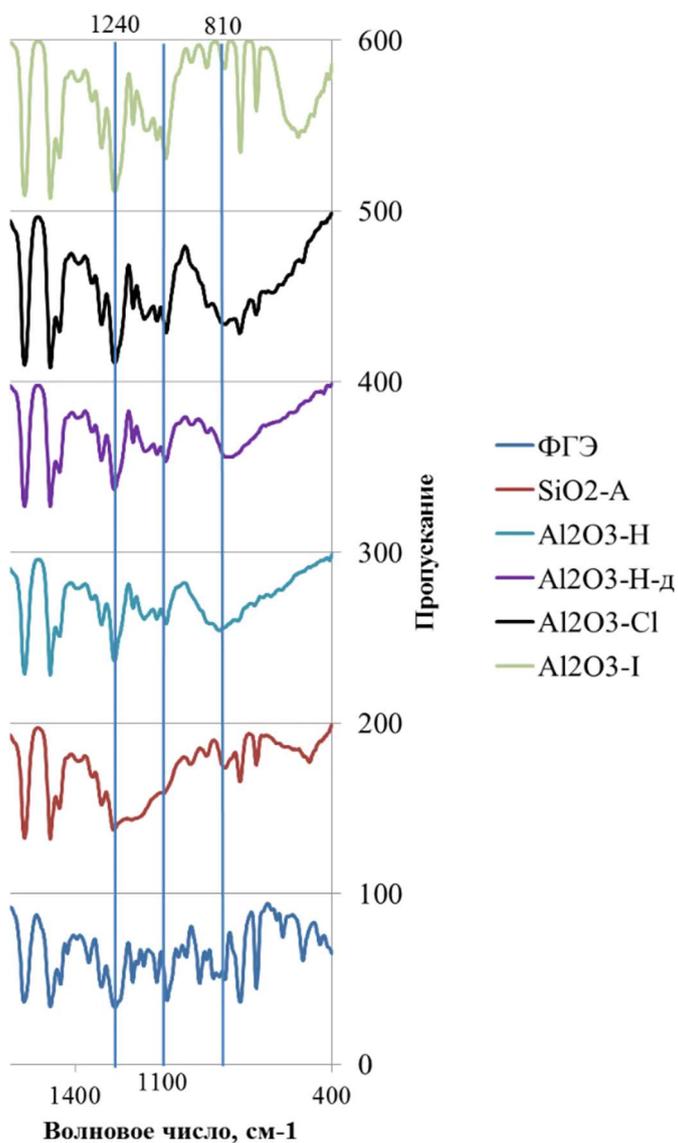
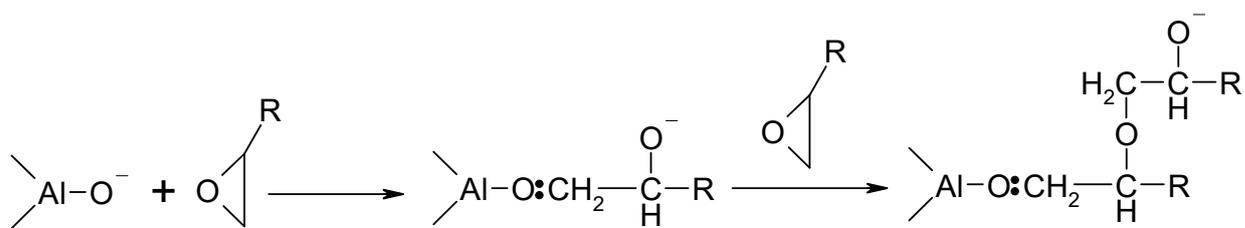


Рисунок 110. Фрагменты ИК-спектров для систем ФГЭ/оксид (40 мас.%) (через шаг 100%).

Сигналы атомов углерода ароматического кольца и алифатической CH<sub>2</sub> группы (68 ппм) при протекании процесса анионной гомополимеризации фенилглицидилового эфира остаются без изменений.

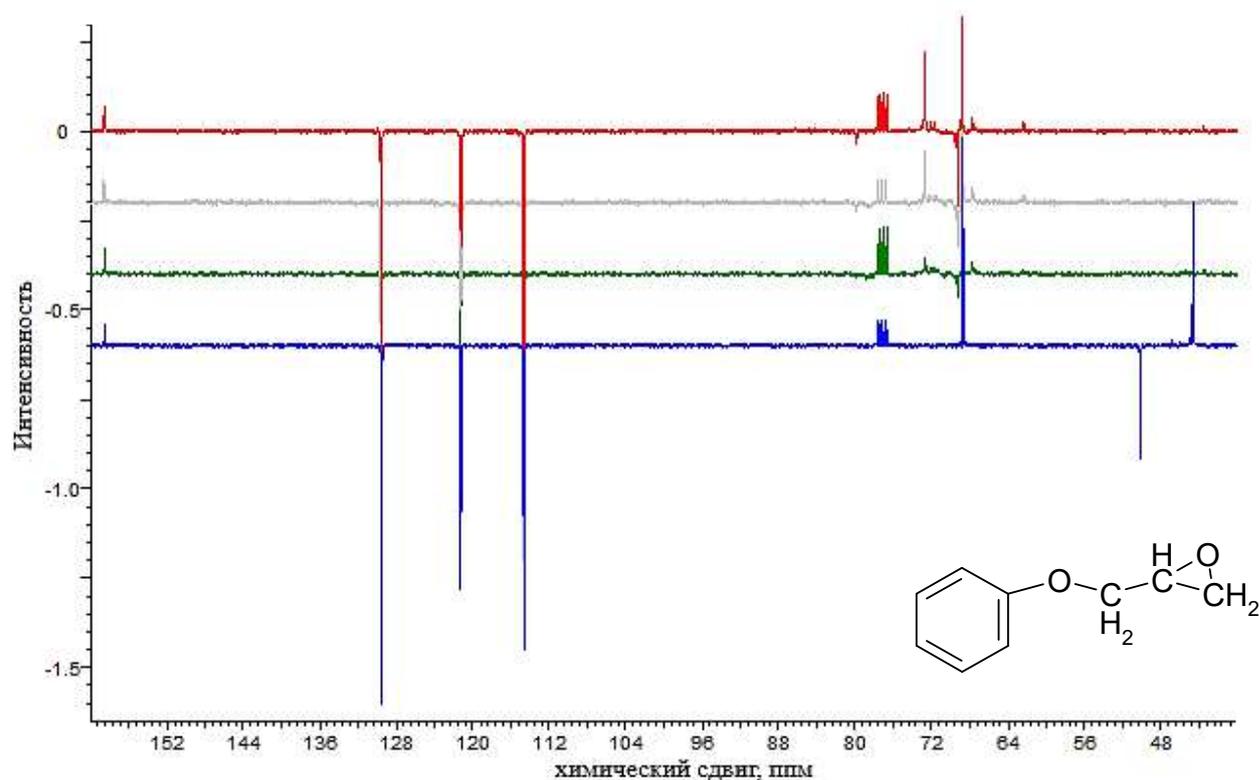


Рисунок 111. ЯМР <sup>13</sup>С-спектроскопия фенолглицидилового эфира (синий) и продуктов его взаимодействия с оксидами: SiO<sub>2</sub>-Т (зеленый); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Н-д (серый); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I (красный).

Таким образом, в работе проведено изучение влияния модифицирующего влияния на эпоксиполимерную матрицу оксидов алюминия и кремния в зависимости от кислотно-основных свойств их поверхности, особое внимание уделено процессам, протекающим на границе раздела эпоксидное соединение/наполнитель. В качестве эпоксидного соединения использовался фенолглицидиловый эфир (ФГЭ). Методом дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что при введении оксидов происходит замедление испарения ФГЭ с их поверхности, вследствие образования смолообразных продуктов. По данным гравиметрического анализа, с увеличением точки нулевого заряда оксида происходит увеличение массы продукта его взаимодействия с ФГЭ на единицу его удельной площади поверхности. Продукты взаимодействия исследованы методами ИК-Фурье и ЯМР <sup>13</sup>С-спектроскопии. Установлено, что при нагревании системы ФГЭ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит раскрытие эпоксидных групп, с последующим образованием нециклических алифатических простых эфирных связей, это свидетельствует о том, что при нагревании системы происходит гомополимеризация фенолглицидилового эфира с образованием простого полиэфира, а электрон-донорные центры на поверхности оксида алюминия выступают как инициаторы полимеризации.

## 5.2 Влияние кислотно-основных свойств оксидов на реакцию поликонденсации между эпоксидным олигомером (ЭД-20) и изо-метилтетрагидрафталевым ангидридом

Реакция поликонденсации эпоксидного олигомера с сшивающими молекулами является ключевым этапом при изготовлении термореактивных матричных композитов. Процесс отверждения эпоксидной смолы представляет собой взаимодействие линейных макромолекул с реакционными группами отвердителя по различным механизмам. Кинетика и механизмы отверждения эпоксидных смол широко исследовались в течение последних трех десятилетий, поскольку изучение кинетики отверждения способствует как лучшему пониманию процесса, так и улучшению качества конечного продукта [345].

На рисунке 112 представлено изменение теплового эффекта реакции поликонденсации от времени изотермической выдержки (90, 100, 110 °С) для полимерной матрицы на основе эпоксидианового олигомера ЭД-20 и отвердителя изо-МТГФА.

На основании полученной зависимости, методом Авраами, был проведен расчет энергии активации и константы скорости реакции для полимерной матрицы.

Теория Авраами первоначально использовалась для описания кинетики процесса кристаллизации полимеров. Считается, что в широком смысле, кристаллизация может быть рассмотрена как физическая форма сшивки, и некоторые аспекты поведения аморфно сшитых полимеров с более высокой степенью отверждения аналогичны кристаллическим. Поэтому можно предсказать процесс отверждения из термореактивных материалов с использованием уравнения Авраами. Была изучена кинетика отверждения эпоксидных систем с помощью теории Авраами, основанные на результатах ДСК, как в изотермических, так и в неизотермических условиях. Результаты показали, что модель Авраами – еще один удобный метод для описания отверждения термореактивных связующих. Благодаря применению метода Авраами, было достигнуто согласование между теоретическими результатами и экспериментальными данными, и получены соответствующие кинетические параметры: константы скорости и кажущаяся энергия активации.

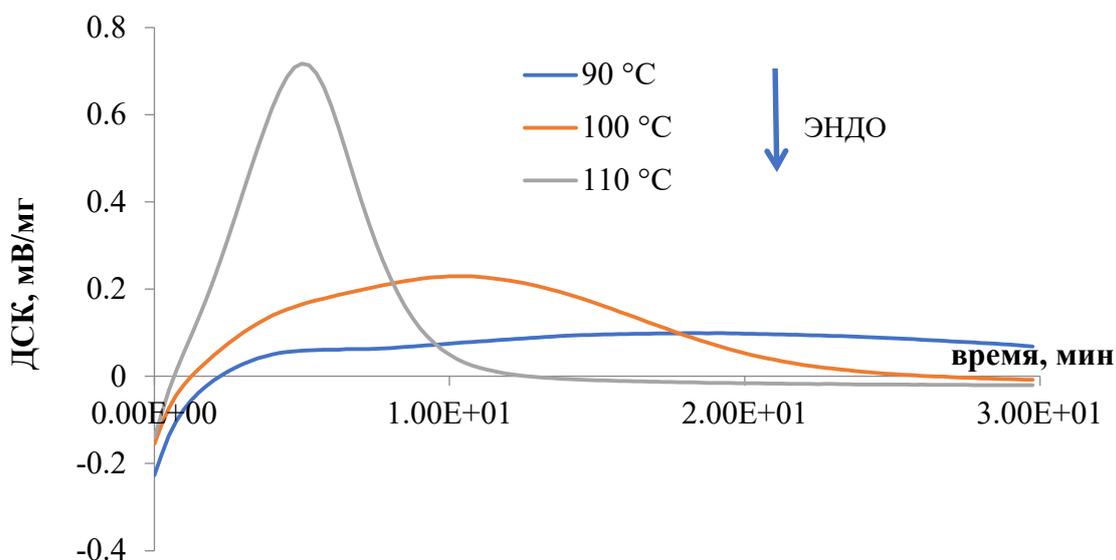


Рисунок 112. Изменение теплового эффекта реакции поликонденсации от времени изотермической выдержки для полимерной матрицы на основе эпоксидианового олигомера ЭД-20 и отвердителя изо-МТГФА.

Уравнение Аврами имеет классический вид:

$$\alpha = 1 - \exp[-k \cdot t^n] \quad (2)$$

Кривые отверждения, полученные по данным изотермического анализа, могут быть проанализированы с помощью следующих модифицированных уравнений Аврами:

$$\alpha = 1 - \exp[-k(t - t_g)^n] \quad (3)$$

или

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln k + n \ln(t - t_g) \quad (4)$$

где  $\alpha$  – относительная степень отверждения;  $t$  – время отверждения;  $t_g$  – время гелеобразования;  $n$  – показатель Аврами, что является отражением зарождения и механизма роста; и  $k$  – кинетическая константа, зависящая от температуры.

Уравнение (4) может быть использовано для получения кинетических параметров для кривых отверждения при различных температурах.

Единицы измерения  $t$  и  $t_g$  – (мин.)<sup>n</sup> и мин. соответственно.

Кажущаяся константа скорости  $k$  определяет темпы зарождения и роста процессов, которые контролируют отверждение.

Постоянная  $k$  зависит от температуры отверждения. Значения  $k$  повышаются с ростом температуры отверждения, чем выше температура, тем выше скорость отверждения.

Показатель Аврами представляет собой качественную информацию о характере зарождения и процессе роста при кристаллизации полимера и может

меняться. Факт изменения показателя  $n$  подразумевает, что изменение происходит в механизме отверждения при нагревании ниже температуры отверждения, и образование и рост микрогелей (т.е. молекулярных агрегатов) существенно отличается от кристаллов.

Время полуотверждения,  $t_{1/2}$ , а именно время, когда степень отверждения составила 50%, можно определить непосредственно. Согласно уравнению (3), константа скорости  $k$  может быть описана следующим образом:

$$k = \frac{\ln}{(t-t_g)_{1/2}^n} \quad (5)$$

Поскольку показатели Аврами включены в константу скорости, как видно из уравнения (3), в пересчете константы скорости отверждения могут быть получены на основе времени полуотверждения  $t_{1/2}$ , и соответствующих значений  $n$ .

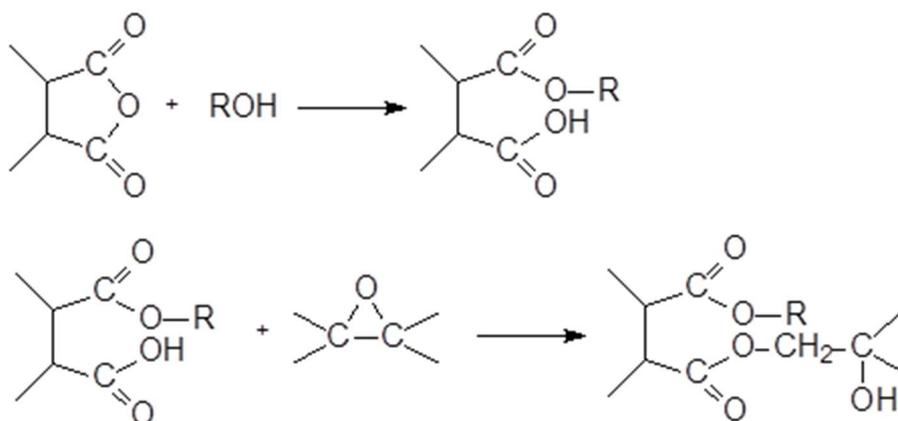
Для не модифицированной эпоксидной матрицы, полученная нами зависимость для константы скорости хорошо совпадает с данными, приведенными в литературе [346]:

$$\ln k = 30.64 - 1.28 \times \frac{10^4}{T}$$

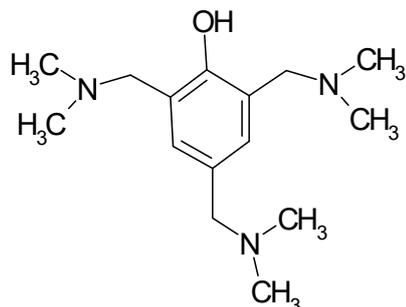
$$\ln k = 30.247 - 1.26 \times \frac{10^4}{T} \quad (\text{наш эксперимент})$$

Энергия активации для реакции отверждения указанной системы составляет 106.0 кДж/моль, параметр Аврами ( $n$ ) при температуре 90 °C составляет 1.61; 100 °C – 1.50; 110 °C - 1.31. Как известно [347], показатель Аврами дает качественную информацию о природе зарождения и процесса роста при кристаллизации полимера. Непостоянство  $n$  может означать, что происходит изменение в механизме отверждения при различных температурах или с течением времени.

В случае отверждения эпоксидных смол ангидридами, необходима промежуточная стадия раскрытия ангидридного цикла [348]:



В качестве катализаторов отверждения могут выступать спирты, третичные амины и другие соединения. В нашей работе мы использовали 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол:



В зависимости от решаемых задач третичные аминофенолы могут выступать как отверждающие агенты работающие как катализаторы, инициируя процесс анионной полимеризации (схема 1) или как катализаторы раскрытия ангидридного цикла с образованием карбоксил – иона, который в свою очередь взаимодействует с эпоксидной группой в реакции поликонденсации (схема 2), что приводит к различному химическому строению полимера. От химического строения повторяющегося звена зависит межмолекулярное взаимодействие, влияющее на основные технические свойства стеклообразных полимеров.

Схема 1 (реакция гомополимеризации):

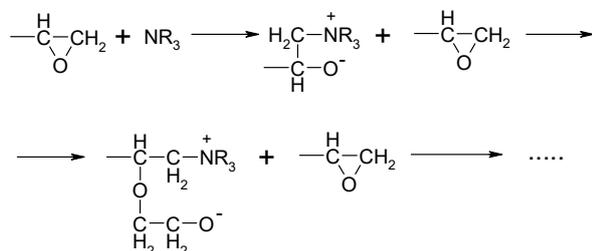
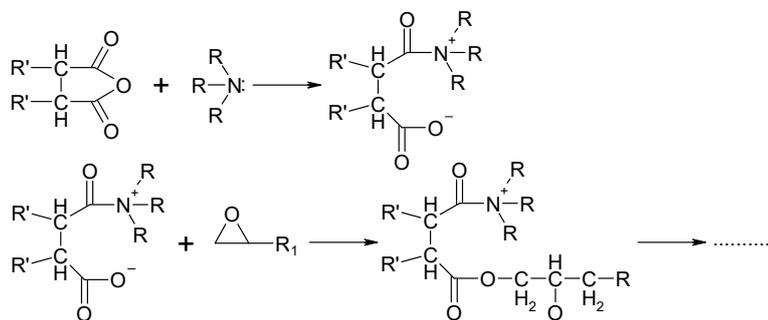


Схема 2 (реакция полиприсоединения):



При этом реакция, описываемая схемой 1 имеет первый порядок реакции, а схемой 2 – второй [349]. Характер изменения параметра Аврами для полимерной матрицы на основе ЭД-20 и изо-МТГФА свидетельствует о значительном вкладе реакции гомополимеризации, с ростом молекулярной подвижности исходных

компонентов (с увеличением температуры изотермической выдержки), при ее формировании [346].

Введение в полимерную матрицу наночастиц оксида кремния (SiO<sub>2</sub>-А), не приводит к существенному изменению кинетических параметров (рис. 113, табл. 20). Небольшие изменения могут быть связаны с упорядочиванием молекул эпоксидного олигомера относительно наночастиц за счет сил электростатического взаимодействия. Константа скорости процесса поликонденсации эпоксидного полимера описывается уравнением:

$$\ln k = 31.47 - 1.27 \times \frac{10^4}{T}$$

Введение оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Н-д (рис. 113) приводит к уменьшению значений энергии активации, а также порядка реакции (табл. 20). Константа скорости реакции описывается уравнением:

$$\ln k = 34,31 - 1.25 \times \frac{10^4}{T}$$

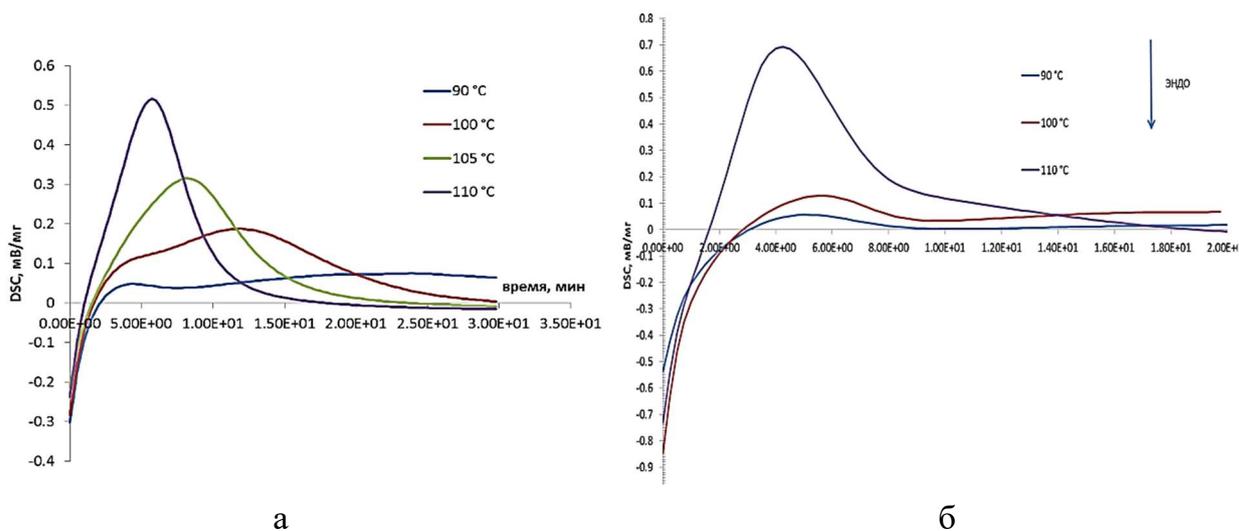


Рисунок 113. Изменение теплового эффекта реакции поликонденсации от времени изотермической выдержки для полимерного композиционного материала на основе эпоксидианового олигомера ЭД-20/отвердителя изо-МТГФА содержащего 2 мас.% SiO<sub>2</sub>-А (Аэросил-380) (а) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Н-д (б).

Как видно из таблицы 20, в случае модификации исходной полимерной матрицы оксидом алюминия энергия активации процесса получения материала (E<sub>a</sub>) уменьшается со 106 кДж/моль для полимерной матрицы до 66 кДж/моль для гибридного материала; суммарный порядок реакции, для композита содержащего 2 мас.% оксида алюминия, равен 1.03, однако до 70 % конверсии (α), порядок реакции

составляет 0.88 и 2.46 (более 70 % конверсии) (рис. 114б), вследствие замедления скорости диффузии компонентов, как лимитирующей стадии процесса полимеризации. При степени конверсии более 65 % порядок реакции для полимерной матрицы (рис. 114а) и содержащей 2 мас. % оксида алюминия  $Al_2O_3$ -Н-д практически совпадает.

Таблица 20. Влияние наночастиц оксидов на кинетические параметры реакции поликонденсации.

Состав	Температура, °С	Энергия активации, кДж/моль	n
ЭД-20-изо МТГФА	90	106	1.61
	110		1.31
ЭД-20-изо МТГФА-2 мас. % $SiO_2$ -А	90	97	1.41
	110		1.21
ЭД-20-изо МТГФА-2 мас. % $Al_2O_3$ -Н-д	90	66	1.15
	110		1.03

Полученные результаты можно объяснить тем, что поверхностные электрондонорные центры (основания Льюиса) оксида алюминия способствуют протеканию реакции гомополимеризации (уменьшение порядка реакции), а снижение значений энергии активации при введении  $Al_2O_3$ , свидетельствует о его каталитическом эффекте.

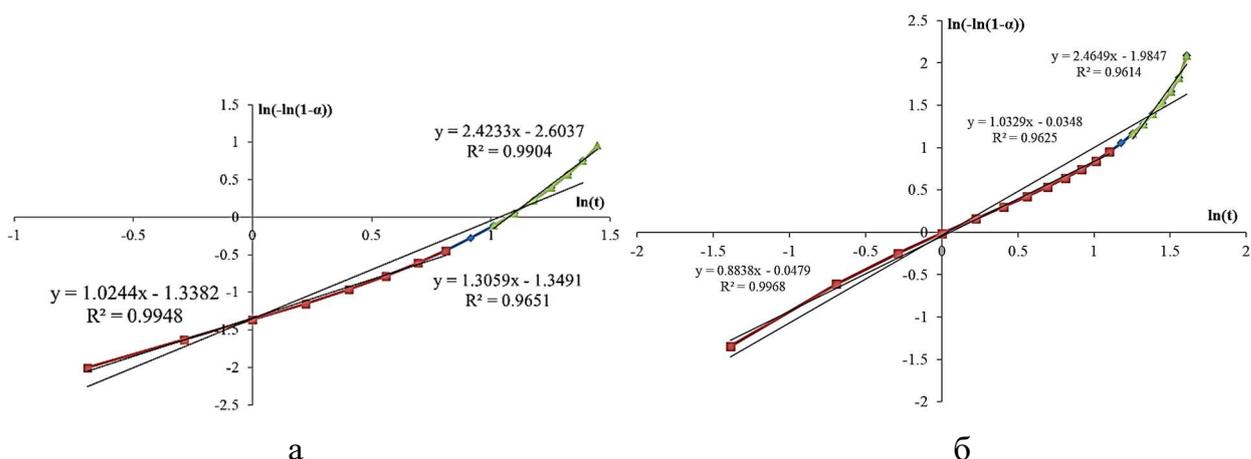


Рисунок 114. Определение порядка реакции получения полимерной матрицы на основе ЭД-20 и изо-МТГФА (а) и содержащей 2 мас. % оксида алюминия  $Al_2O_3$ -Н-д (б) при 110 °С.

Полученный вывод подтверждается, исследованиями тепловых эффектов, при введении различных полиморфных модификаций оксида алюминия (рис. 115, табл. 21), полученных из AlOOH (Pural SB-1) (раздел 3.1.3), при изотермической выдержке 600 ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и 1100 °C ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в течении 1 часа.

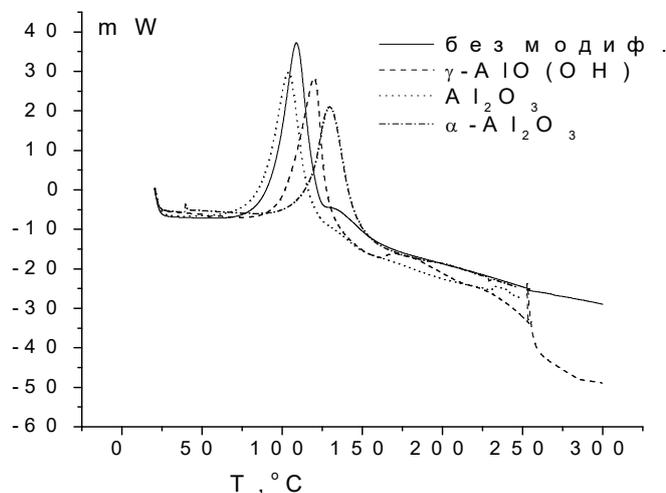


Рисунок 115. Тепловые эффекты реакции поликонденсации ЭД-20 с изо-МТГФА в присутствии модификаторов.

Видно, что введение в исходную олигомерную композицию оксидов с активной поверхностью приводит к изменению экзотермического пика отверждения эпоксидного олигомера (рис. 115). В системе  $\gamma$  – AlOOH - олигомер - ангидрид имеется второй экзотермический пик отверждения при 170 °C, что говорит о нарушении стехиометрии между олигомером и отвердителем за счет большого количества OH-групп на поверхности наполнителя.

Таблица 21. Тепловые эффекты при поликонденсации эпоксидного олигомера с изо-МТГФА в присутствии активных модификаторов.

Модификатор	T <sub>н</sub> , °C	T <sub>макс</sub> , °C	T <sub>к</sub> , °C	Q, Дж/г
-	95	137	164	247
$\gamma$ – AlO(OH)	83	120	162	257
$\gamma$ – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51	105	124	316
$\alpha$ – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89	131	159	253

Из данных таблицы 21 видно, что  $\gamma$  – AlOOH и  $\alpha$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изменяют температуру начала реакции поликонденсации незначительно, а  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученный при 600°C, понижает температуру начала реакции на 40 °C, также

повышается величина экзотермического эффекта отверждения.

По данным работ [340, 350-351] поверхностные ОН-группы способствуют замедлению подвижности молекул эпоксидных олигомеров, а электрондонорные центры понижают температуру начала реакции поликонденсации эпоксидного олигомера с ангидридом, за счет каталитического раскрытия эпоксидного цикла. Каталитический эффект поверхности  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  на процессы поликонденсации в эпоксидных полимерах был установлен нами впервые и описан в работе [352].

Влияние полиморфных модификаций оксида алюминия на изменение энергии активации взаимодействия эпоксидного олигомера ЭД-20 и отвердителя изо-МТГФА проводили на основании данных ДСК (изотермическая выдержка при 110 °С) при различных скоростях нагрева по методу Киссинджера (рис. 116-117, табл. 22).

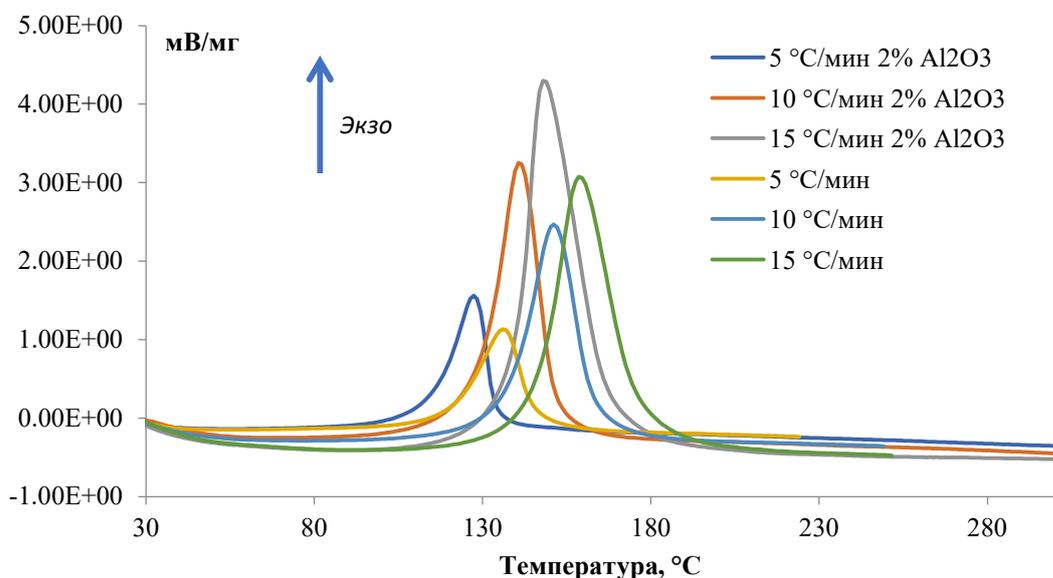


Рисунок 116. Влияние  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  на изменение теплового эффекта реакции поликонденсации между ЭД-20 и изо-МТГФА (по данным ДСК) при различных скоростях нагрева.

Из анализа кривых ДСК следует, что наиболее заметное изменение тепловых процессов при получении образцов композиционных материалов проходит при введении  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 116). При этом, в зависимости от скорости нагрева наблюдается различная зависимость характера изменения теплового эффекта реакции поликонденсации (рис. 117).

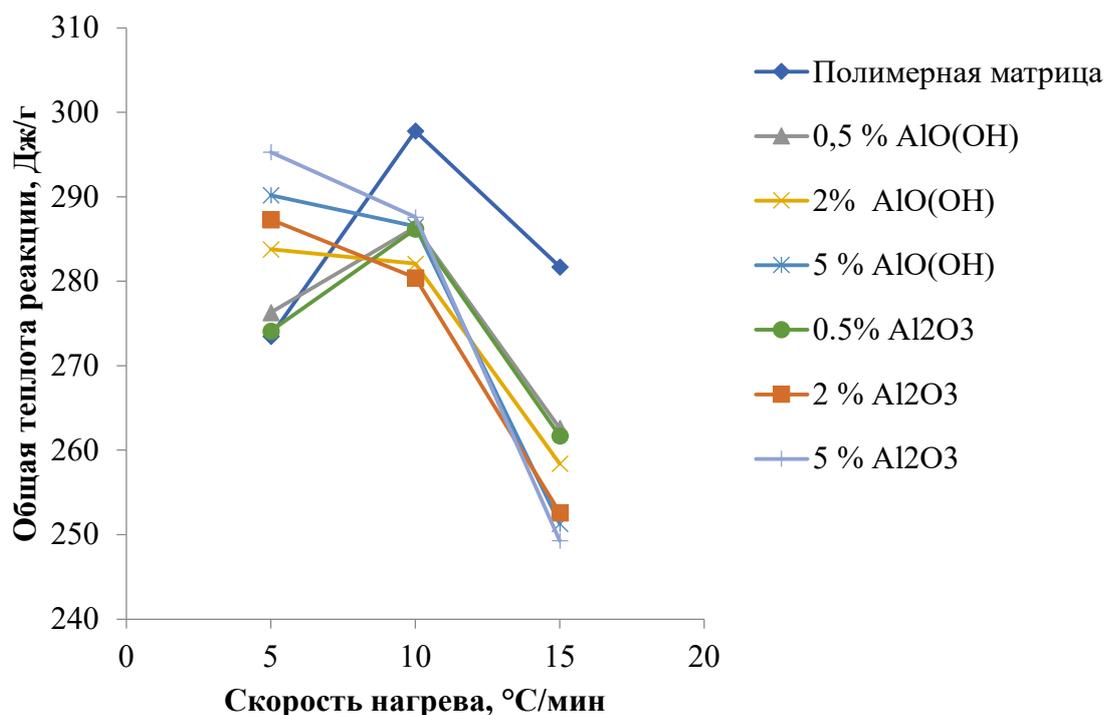


Рисунок 117. Влияние полиморфных модификаций оксида алюминия ( $\text{AlO(OH)}$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) на тепловой эффект реакции поликонденсации между ЭД-20 и изо-МТГФА при различных скоростях нагрева.

Полученная закономерность может быть связана с тем, что с увеличением скорости нагрева происходит повышение подвижности молекул олигомера и более быстрое протекание реакции. Введение реакционноспособного наполнителя приводит к более кинетически выгодной ориентации эпоксидных цепей вблизи твердой поверхности и облегчению взаимодействия с поверхностными электрондонорными центрами. Это стимулирует процесс их более плотной упаковки и переход системы в более равновесное состояние, так называемый «эффект малых добавок».

Из анализа кривых ДСК следует, что введение наночастиц оксида алюминия приводит к заметному изменению тепловых процессов проходящих при получении образцов композиционных материалов. При этом, важную роль играет скорость нагрева образца. При скорости нагрева до  $10\text{ }^\circ\text{C/мин}$  происходит увеличение, а при скорости нагрева более  $10\text{ }^\circ\text{C/мин}$  - уменьшение теплоты реакции. Данный эффект можно объяснить протеканием двух конкурирующих процессов зависящих от подвижности молекул эпоксидного связующего: при медленной скорости нагрева изменение энтальпии реакции может быть объяснено тем, что поверхностные ОН-группы оксида алюминия проявляют каталитические свойства, приводящие к их химическому взаимодействию с эпокси-группами, по механизму

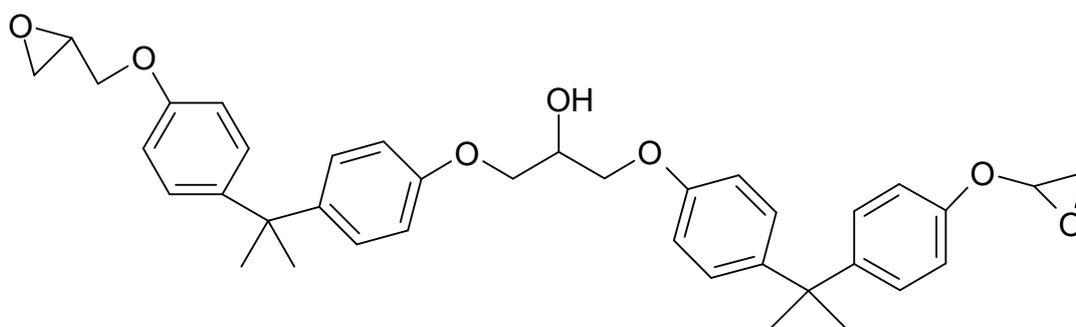
гомополимеризации (схема 1, стр. 182). При быстром нагреве, молекулы ангидридного отвердителя, обладающие большой подвижностью, вследствие меньшего размера молекул, по сравнению с олигомером, взаимодействуют с эпоксидными группами по механизму полиприсоединения (схема 2, стр. 182).

При массовой доле производных оксида алюминия 2% (табл. 22), преобладают процессы взаимодействия поверхностных кислотных-основных центров с эпоксидными группами и в этом случае уменьшение теплоты реакции связывают с ограничением подвижности эпоксидных олигомеров в межфазных слоях и их ориентацией относительно оксида алюминия, за счет образования межфазных связей [353].

Таблица 22. Изменение энергии активации формирования полимерной матрицы и композита на ее основе в зависимости от полиморфной модификации оксида алюминия.

Состав полимерной матрицы	Массовая доля наполнителя, мас. %	Энергия активации, кДж/моль
ЭД-20-изо МТГФА	0	110
ЭД-20-изо МТГФА/ $\gamma$ -AlO(OH)	0.5	98
	2	74
	5	75
ЭД-20-изо МТГФА/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	95
	2	65
	5	72
ЭД-20-изо МТГФА/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	101
	2	89
	5	95

Физико-химические свойства композиционного материала существенно зависят от формирующейся молекулярной архитектуры полимерной матрицы относительно наночастиц. Избыток наночастиц может привести к повышению локальных напряжений, изменению стехиометрии реакции. Этим можно объяснить наличие максимума значений энергии активации при количестве наполнителя 2 массовых процента. Принимая во внимание, что по данным ЯМР  $C^{13}$  и ПМР-спектра эпоксидный олигомер имеет структуру, с молекулярной массой 624.75 г/моль:



С учетом массового соотношения компонентов в полимерной матрице (ЭД-20/изо-МТГФА/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Н-д=100/80/2 г) и известным количеством поверхностных основных центров  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $pK_M=7.45$  ( $q_M=0.120$  ммоль/г) и  $pK_2=9.55$  ( $q_2=0.198$  ммоль/г)), мольное соотношение поверхностных кислотно-основных (донорно-акцепторных) центров оксида алюминия и эпоксидных групп составляет 0.002. Полученное значение, примерно на порядок меньше количества третичных аминов необходимым для каталитического раскрытия эпоксидных групп по реакции гомополимеризации. По данным работ [337, 354], в зависимости от природы третичного амина, оптимальное мольное соотношение реагентов, составляет 0.01-0.02.

Полученные результаты по влиянию на кинетические кривые слабых электростатических взаимодействий характерных для оксида кремния согласуются с количественной оценкой величины температуры стеклования ( $T_g$ ). Которая проведена с использованием полуэмпирического метода, предложенного А.А. Аскадским и В.И. Кондращенко (Институт элементарорганических соединений РАН) [208]. Согласно расчету, для указанной полимерной матрицы, температура стеклования  $T_g=124$  °С, что хорошо согласуется с данными дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), согласно которым для стехиометрического состава полимерной матрица на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 и изо-МТГФА  $T_g=123.6$  °С (рис. 118).

В работе [206], на основе методики расчета для полимера, авторы предложили модель теоретического определения температуры стеклования, для композиционных материалов, с учетом влияния поверхностных полярных групп наночастиц. Физический смысл такой модификации заключается в использовании наночастиц с полярными поверхностными группами для структурирования молекул полимерной матрицы в определенный порядок. При этом рассматривается исключительно Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие. Такой тип формирования межфазной границы характерен для наночастиц оксида кремния (рис. 119).

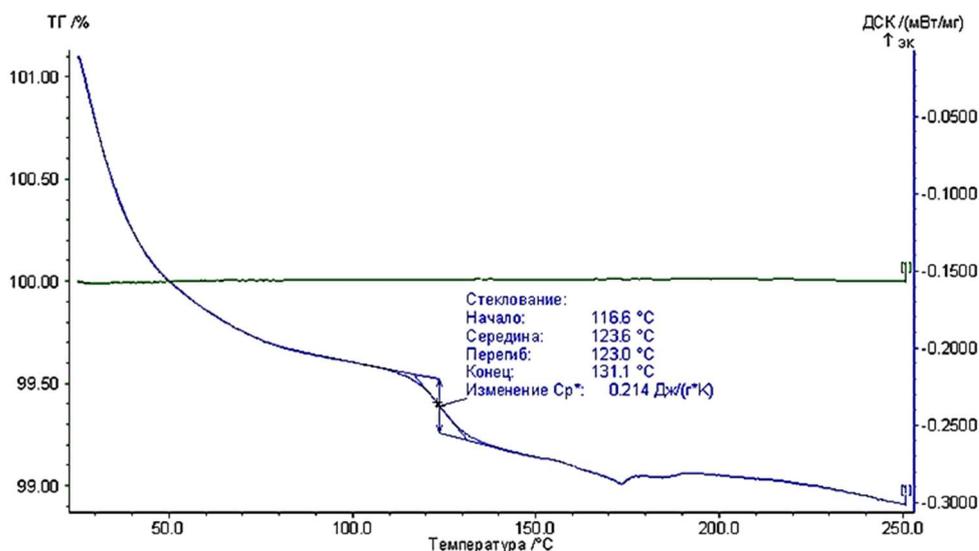


Рисунок 118. Определение температуры стеклования полимерной матрицы на основе ЭД-20 и изо-МТГФА методом ДСК.

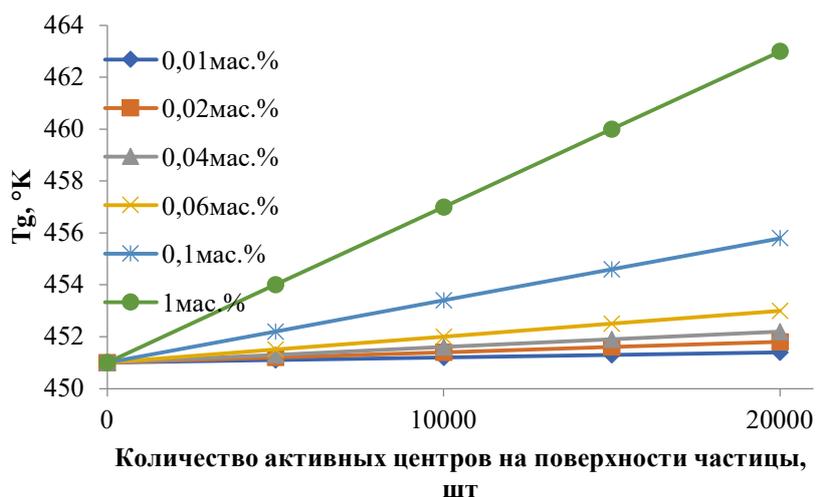


Рисунок 119. Зависимость температуры стеклования ( $T_g$ ) от числа полярных групп на поверхности одной сферической наночастицы (диаметром 10 нм) в зависимости от концентрации наночастиц для полимерной матрицы на основе ЭД-20 и 4,4-диаминодифенилсульфона.

На рисунке 119 представлены результаты теоретического расчета температуры стеклования эпоксидного полимера на основе олигомера ЭД-20 и отвердителя 4,4-диаминодифенилсульфона в зависимости от концентрации поверхностных полярных групп, при учете, что на поверхности проходят только диполь-дипольные взаимодействия. Согласно литературным и нашим результатам, например, для частицы оксида кремния диаметром 10 нм, количество реакционных

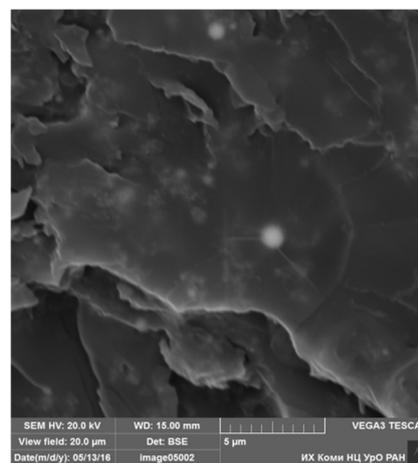
центров на поверхности  $\approx 1500$  шт,  $20 \text{ нм} \approx 6000$  шт. Поэтому, для случая только слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий на границе раздела твердая фаза/полимерная матрица существенных изменений в температуре стеклования и как следствие теплостойкости ожидать не приходится.

На рисунке 120 представлены микрофотографии излома полимерной матрицы ЭД-20/ангидрид наполненными наночастицами алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Н-д}$ ) и кремния ( $\text{SiO}_2\text{-А}$ ). Микроструктуру образцов оксидов изучали методом сканирующей электронной микроскопии в режиме упруго отраженных электронов (BSE). Поскольку непосредственное химическое взаимодействие между оксидом кремния и полимерной матрицей отсутствует, на границе раздела фаз существуют только Ван-дер-Ваальсовы и электростатические взаимодействия, распространение трещины идет по адгезионному механизму, по границе зерна (рис. 120а). При этом авторы [200] выделяют два механизма упрочнения композиционного материала оксидом кремния: (а) локализация полосы сдвига при пластической деформации, инициированная концентрацией напряжений вокруг периферии наночастиц кремнезема, и (б) нарушение сцепления между наночастицами и полимером с последующим «разрыхлением» и образованием пористой структуры эпоксидного полимера. В случае оксида алюминия (рис. 120б) происходят межфазные взаимодействия между наполнителем и полимерной матрицей и образование граничного слоя играет ключевую роль в улучшении характеристик. Также происходит увеличение плотности сшивок в граничном слое этим можно объяснить наличие более светлых участков в полимерной матрице.

Взаимодействие между поверхностно-активными центрами оксидов и эпоксидной матрицей, зависит от кислотно-основных свойств поверхности частиц, и они имеют большое влияние на процессы, протекающие на границе раздела фаз. В зависимости от природы субстрата, на межфазной границе могут протекать донорно-акцепторные, электростатические, Ван-дер-ваальсовые взаимодействия, образовываться водородные связи. В случае полимерных композиционных материалов, варьируя прочность сцепления матричного полимера с поверхностью армирующего оксидного наполнителя возможно получить как более жесткие, так и более пластичные композиты (табл. 23).



а



б

Рисунок 120. Микрофотографии поверхности излома эпоксидной матрицы, содержащей оксиды кремния (а) и алюминия (б).

Поскольку поверхность оксида алюминия, кроме адсорбционного взаимодействия с образованием водородных связей, имеет химическое взаимодействие основных Льюисовских центров с молекулами эпоксидных соединений, полимерная матрица при нагревании обладает более высокой теплоустойчивостью, трибологическими характеристиками.

Таблица 23. Физико-механические свойства эпоксидангидридных композитов.

Наполнитель	% оксида	Прочность на разрыв при 23 °С, МПа	Прочность на разрыв при 115 °С, МПа	Относительное удлинение, %	Истираемость, мкм
Без наполнителя		44	3	1.9	89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Н-д	0.1	47	13	2	79
	2	67	17	2.4	52
	5	50	13	1.5	68
SiO <sub>2</sub> -А	0.1	48	7	1.9	106
	2	60	9	1.9	120
	5	44	6	1.6	125



Рисунок 121. Образцы стеклопластиковой арматуры модифицированные 2 мас.% оксида алюминия, полученные на ООО «Композит-С».

На основании полученных результатов, разработаны составы для эпоксиполимерных матриц, используемых для получения стеклопластиковой арматуры (рис. 121) (программа СТАРТ Фонда содействия инновациям (Договор №604ГС1/15718 от 04.08.2015 г)). Проведенная модификация позволила повысить прочностные характеристики, износостойкость, щелочестойкость арматуры. При содержании оксида алюминия 2 мас.% ( $Al_2O_3$ -Н (раздел 3.1.1)) прочность на изгиб составила 1.3 ГПа, на разрыв 1.5 ГПа, износостойкость увеличилась на 45% с 19.1 до 13.5 мкм, прочностные характеристики после кипячения в 0.1н NaOH уменьшились на 10% по сравнению с исходными образцами (76%).

### 5.3 Заключение по главе

Свойства эпоксидных полимеров можно изменять, например, путем модификации их молекулярной архитектуры, т.е. путем изменения плотности химических связей повышать эксплуатационные характеристики. Эпоксидные олигомеры, кроме оксирановых циклов, могут содержать гидроксильные группы, электроотрицательные атомы, такие как кислород, хлор и пр., которые способны взаимодействовать с поверхностью оксида. С этой точки зрения, понимание характера кислотно-основных межфазных взаимодействий между поверхностью оксида и органическими функциональными группами, имеет решающее значение при определении последующей адгезии и механических свойств.

Было показано, что взаимодействие между наночастицами оксидов и эпоксидной матрицей, зависит от кислотно-основных особенностей поверхности. Оно имеет большое значение при определении последующей адгезии и механических свойств. В зависимости от природы оксида, на межфазной границе могут протекать донорно-акцепторные, электростатические, Ван-дер-ваальсовы взаимодействия, образовываться водородные связи.

Использование поверхностей оксидов с различной кислотностью или основностью, позволяет контролировать адгезию матричного полимера на армирующих частицах. В частности, наночастицы оксида кремния не образуют прочных связей по границе раздела фаз, зона разлома характеризуется адгезионным типом разрушения межфазной границы. В то же время для оксида алюминия, характерен когезионный тип распространения трещины вблизи зерна оксида при разрушении материала.

В случае полимерных композиционных материалов, варьируя прочность сцепление матричного полимера с поверхностью оксидного наполнителя возможно получить как более жесткие, так и более пластичные композиты. Механические свойства таких полимерных матриц сильно зависят от межфазной адгезии и кислотно-основные взаимодействия улучшают механические свойства, такие как модуль упругости, прочность на изгиб, ударная вязкость, износостойкость и др.

Результаты модификации эпоксидных полимеров наночастицами внедрено на ООО «Композит-С». Например, введение оксида алюминия в эпоксидный полимер при изготовлении стеклопластиковой арматуры и гибких связей позволило повысить их щелочестойкость на 76%, прочностные характеристики на 15 %, износостойкость на 45%.

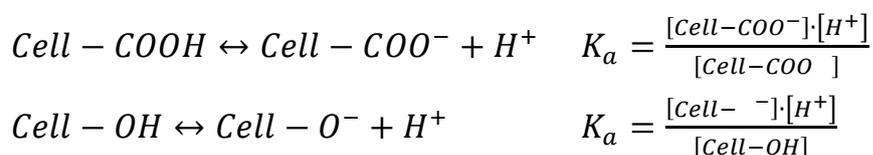
## 6 КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ И ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

### 6.1 Модели расчета кислотно-основных свойств полисахаридов

Одним из ключевых факторов, определяющим использование нанокристаллов полисахаридов, при изготовлении функциональных материалов на их основе, являются кислотно-основные центры на их поверхности, диссоциация которых в водных средах приводит к образованию электрического заряда при формировании двойного электрического слоя [355]. Нанокристаллы целлюлозы (НКЦ) имеют отрицательный заряд, а нанохитина (НКХ) – положительный заряд поверхности.

Согласно данным, приведенным в главе 1, кислотно-основные свойства производных целлюлозы можно описать на основании двух подходов теории электролитической диссоциации: 1) реакции протонирования/депротонирования поверхностных карбоксильных, ОН-группы 2) кислотно-основные равновесия на активных центрах обладающих дипольным моментом.

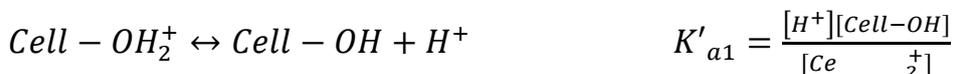
По первому случаю, расчет величин  $pK_a$  проводится по обычному протоколу для диссоциации конкретных кислотно-основных центров:



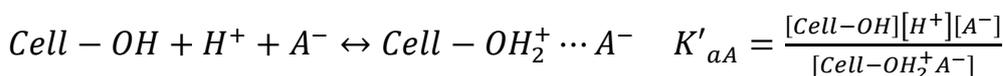
Проведение расчета осложняется неизвестным количеством поверхностных кислотно-основных центров. Поэтому, для изучения поверхностных процессов на поверхности целлюлозы, помимо потенциметрического, проводят кондуктометрическое титрование, при котором по величине поверхностного заряда определяют количество активных центров (для сульфатированной НКЦ).

Согласно второму подходу, расчет величин  $pK_i$ , проводится на основании теории двойного электрического слоя, формирование которого ни у кого из исследователей не вызывает сомнения. В этом случае, оперируют классическими уравнениями для 2рК-приближения, которое учитывает не только диссоциацию поверхностных групп, но и вклад ионов фонового электролита в нейтрализацию поверхностного заряда [170]:

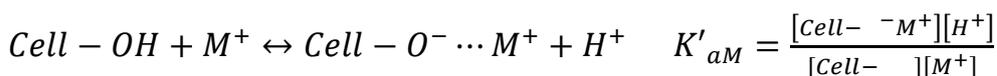
-протонирование ОН-группы



-сорбция аниона



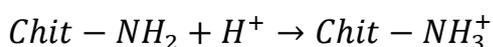
-сорбция катиона



-диссоциация ОН-группы



В случае нанокристаллов хитина кислотно-основные свойства рассчитываются на основе теории диссоциации слабых кислот и оснований, данный факт определяется схожестью молекулярного строения структурного звена хитина с элементарным звеном водорастворимого полимера – хитозана. И рассчитывается исходя из следующего кислотно-основного равновесия:



Как было показано в разделе 4, математическая модель для определения констант поверхностного комплексообразования «рК-спектроскопия» предложенная М.А. Рязановым [356] может быть использована для расчета констант кислотно-основных равновесий как по первой, так и по второй модели.

## 6.2 Физико-химические свойства нанокристаллической целлюлозы

### 6.2.1 Стержневидные частицы НКЦ

Наиболее распространённые способы получения НКЦ основаны на контролируемой деструкции полимерных цепей с использованием кислотно-катализируемого гидролиза, который с большей скоростью проходит в аморфных областях фибрилл [116, 118]. Значительное распространение получил метод регулируемой гидролитической деструкции целлюлозы с использованием серной кислоты. Гидролиз в этих условиях сопровождается частичным сульфатированием поверхностных гидроксильных групп [116]. Не все кислотно-основные центры на поверхности нанокристалла целлюлозы участвуют в реакции сульфатирования (по литературным данным на 6 ОН-групп сульфатируется – 1) [175]. Наличие сульфатных групп придает поверхности высокий дзета-потенциал, порядка -50 мВ. что накладывает ряд ограничений на ее использование. Например, делает ее не эффективной для стабилизации капель масла из-за сильного электростатического отталкивания между наночастицами, которое ингибирует их адсорбцию на границе раздела масло/вода [118].

Поэтому, основной принцип модификации поверхности НКЦ связан с экранированием сульфатных, гидроксильных и прочих ионогенных групп для управления зарядом поверхности [177]. Кроме этого, введением на поверхность НКЦ функциональных компонентов (материалов или химических групп) можно добиться синергетического эффекта, который может придать электропроводные, магнитные, каталитические, флуоресцентные и оптические свойства. Таким образом, их функциональные возможности будут модифицированы, и потенциальные приложения в определенных областях применения могут быть расширены.

В последнее время возрос интерес к использованию гетерополиоксидов (ГПО) в качестве катализаторов деструкции целлюлозы. Значение функции кислотности Гаммета ( $H_0$ ) для растворов ГПО превышает величины, характерные для минеральных кислот, например,  $H_2SO_4$ . ГПО являются прочными, термически устойчивыми соединениями, обладающими высокой растворимостью в полярных растворителях.

Основной способ получения нанокристаллических производных целлюлозы используемых в настоящей работе является регулируемая деструкция порошковой микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) в системе «уксусная кислота/октанол-1» в присутствии вольфрамфосфорной кислоты  $H_3PW_{12}O_{40}$  (0.1-1.0 мольных %) [243].

В результате получены нанокристаллы целлюлозы с частично ацетилированной поверхностью (Ац-НКЦ). Содержание ацетатных поверхностных групп в образцах Ац-НКЦ, определенное кондуктометрическим титрованием, составило 3.5 мас.% или 13.5 на 100 ангидроглюкозных звеньев НКЦ. При последующем гидролизе ацетатных групп получены частицы с поверхностью, близкой к природной (нативной) целлюлозе (Н-НКЦ). Содержание ацетатных групп в образцах Н-НКЦ - ниже определяемого порога. Концентрацию дисперсной фазы в готовом гидрозоле определяли гравиметрическим способом.

#### *6.2.1.1 НКЦ с частично ацетилированной поверхностью*

Надмолекулярная структура образцов Ац-НКЦ изучена методом рентгенофазового анализа (рис. 122). Степень кристалличности (СК) целлюлозы определялась модифицированным методом Руланда по формуле:  $СК = (I - I_{ам})/I$ , где  $I$  – суммарная интегральная интенсивность рассеяния кристаллической и аморфной фазами;  $I_{ам}$  – интегральная интенсивность рассеяния аморфной фазой образца [243]. Погрешность результата составляет 5%.

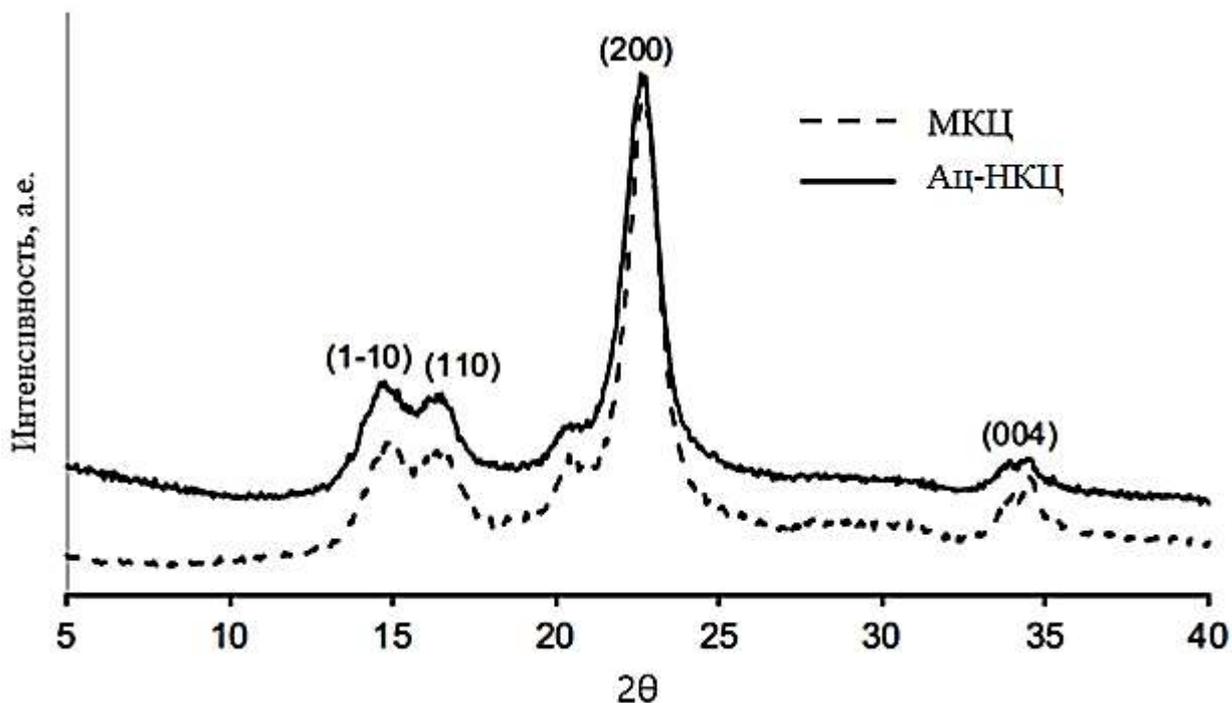


Рисунок 122. Рентгенограммы образцов нанокристаллической (Ац-НКЦ) и микрокристаллической (МКЦ) форм целлюлозы.

На рисунке представлена типичная рентгенограмма целлюлозы, с характеристическими пиками (1-10), (110), (200) и (004) кристаллографических плоскостей моноклинной решетки I $\beta$  целлюлозы при  $2\theta = 14.8^\circ, 16.5^\circ, 22.6^\circ, 34.1^\circ$  соответственно. Степень кристалличности НКЦ 91.9%.

На рисунке 123 и 124 представлены микрофотографии нанокристаллов целлюлозы полученных из различного растительного сырья [257].

По результатам микроскопических исследований были установлены средние геометрические параметры Ац-НКЦ в зависимости от их природного происхождения (табл. 24).

На рисунке 125 представлены ИК-спектры исходного образца микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), НКЦ после обработки МКЦ в системе  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{октанол-1}/\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , а также НКЦ после дополнительной обработки полученного золя НКЦ  $\text{NaOH}$  (Н-НКЦ). Такая обработка необходима, с целью нейтрализации ацетильных групп, образующихся при деструкции МКЦ. Для получения ИК-спектров использовали лиофильно высушенные образцы.

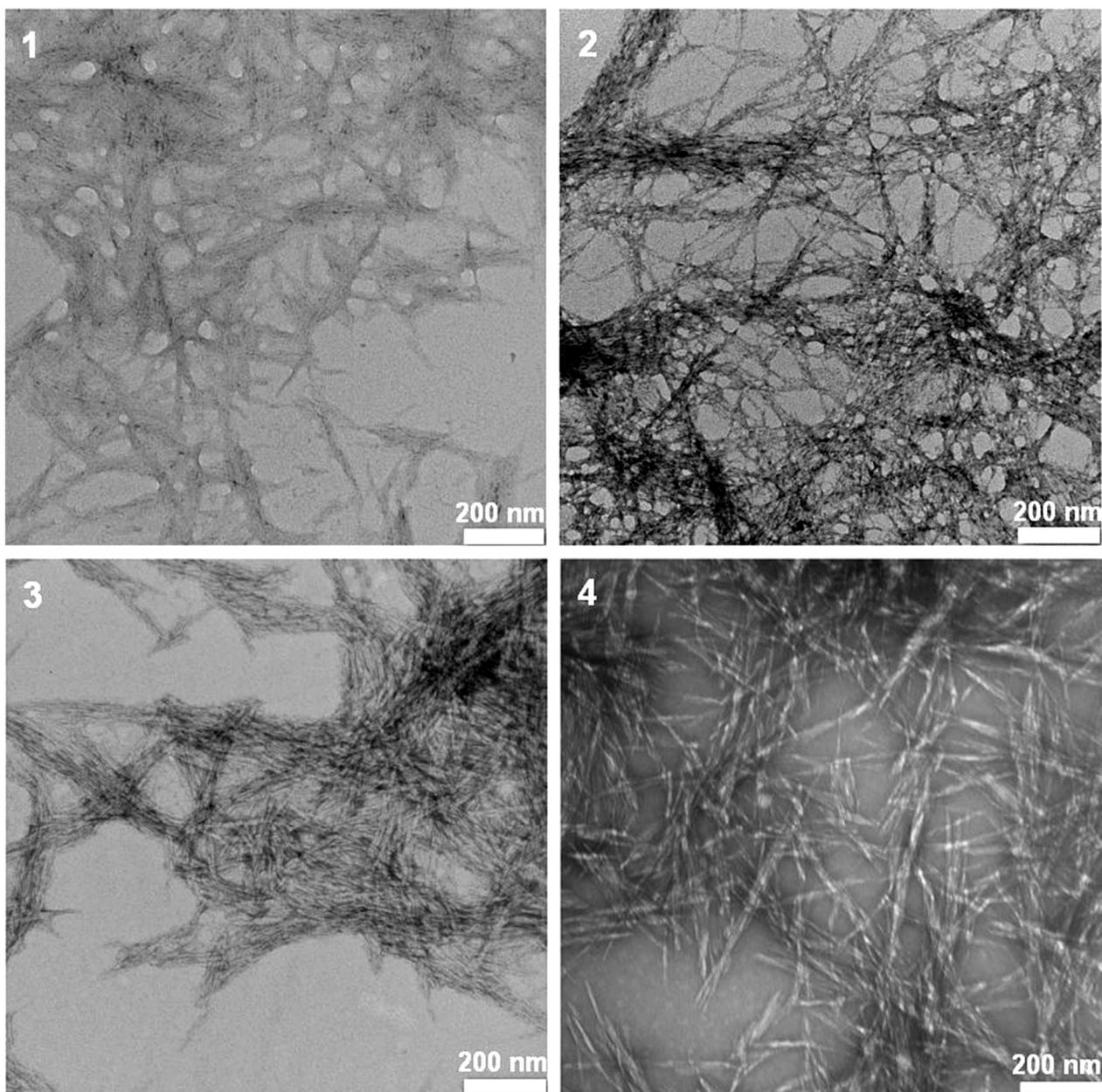


Рисунок 123. Внешний вид Ац-НКЦ различного ботанического происхождения по данным ПЭМ, полученных в системе  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /октанол-1/ $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ : хлопок (1), лен (2), хвойная (3) и лиственная древесина (4).

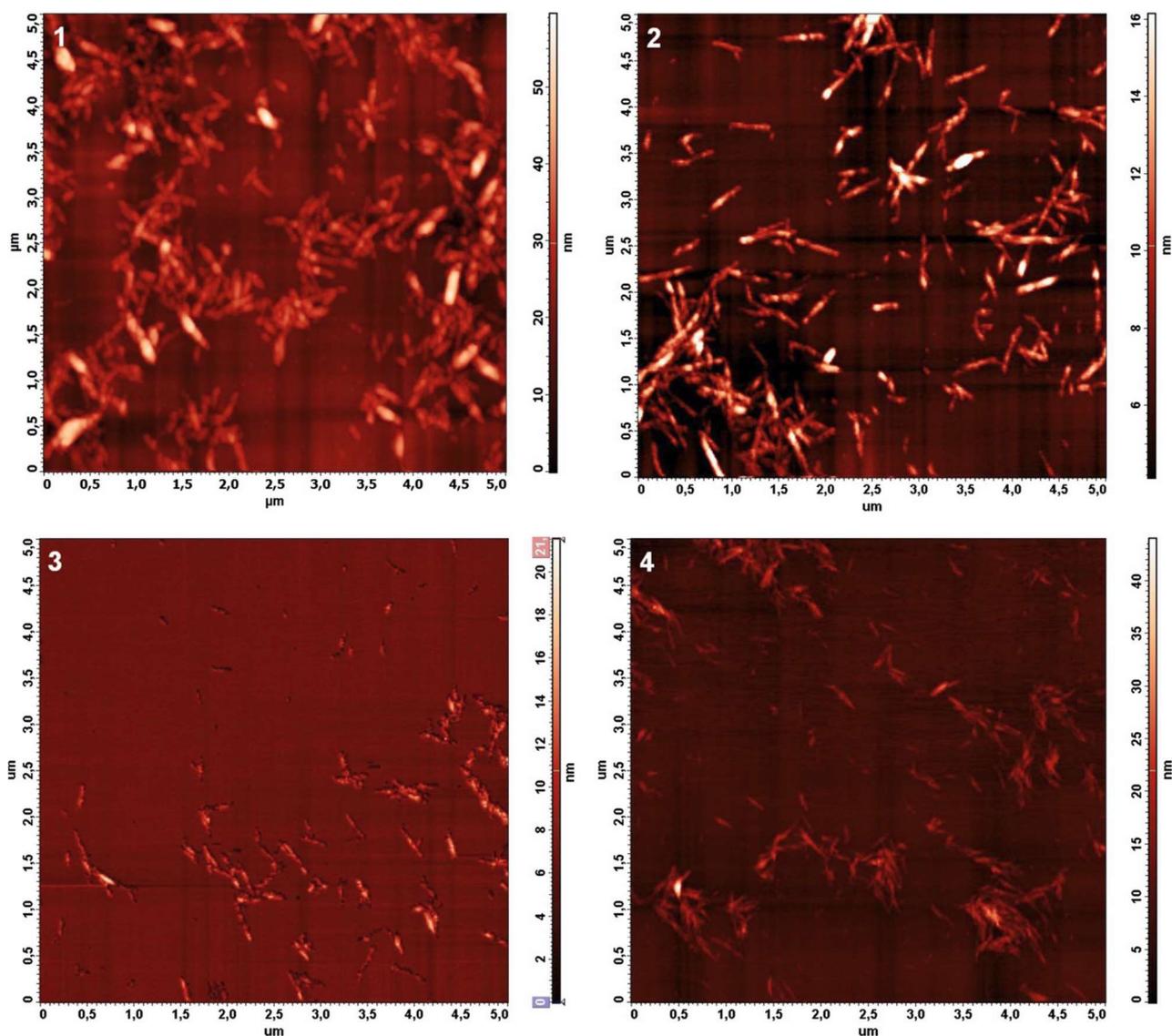


Рисунок 124. Внешний вид Ац-НКЦ различного ботанического происхождения по данным атомно-силовой микроскопии, полученных в системе  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /октанол-1/ $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ : хлопок (1), лен (2), хвойная (3) и лиственная древесина (4).

Таблица 24. Средние геометрические параметры НКЦ в зависимости от их природного происхождения по данным ПЭМ и АСМ.

Ботаническое происхождение НКЦ	Длина, нм	Диаметр, нм	Соотношение длина/диаметр
Хлопок	$165 \pm 37$	$8.7 \pm 1.0$	19.0
Лен	$397 \pm 124$	$7.3 \pm 0.6$	54.4
Хвойная древесина	$258 \pm 108$	$6.2 \pm 0.2$	41.6
Лиственная древесина	$249 \pm 64$	$9.6 \pm 1.2$	25.9

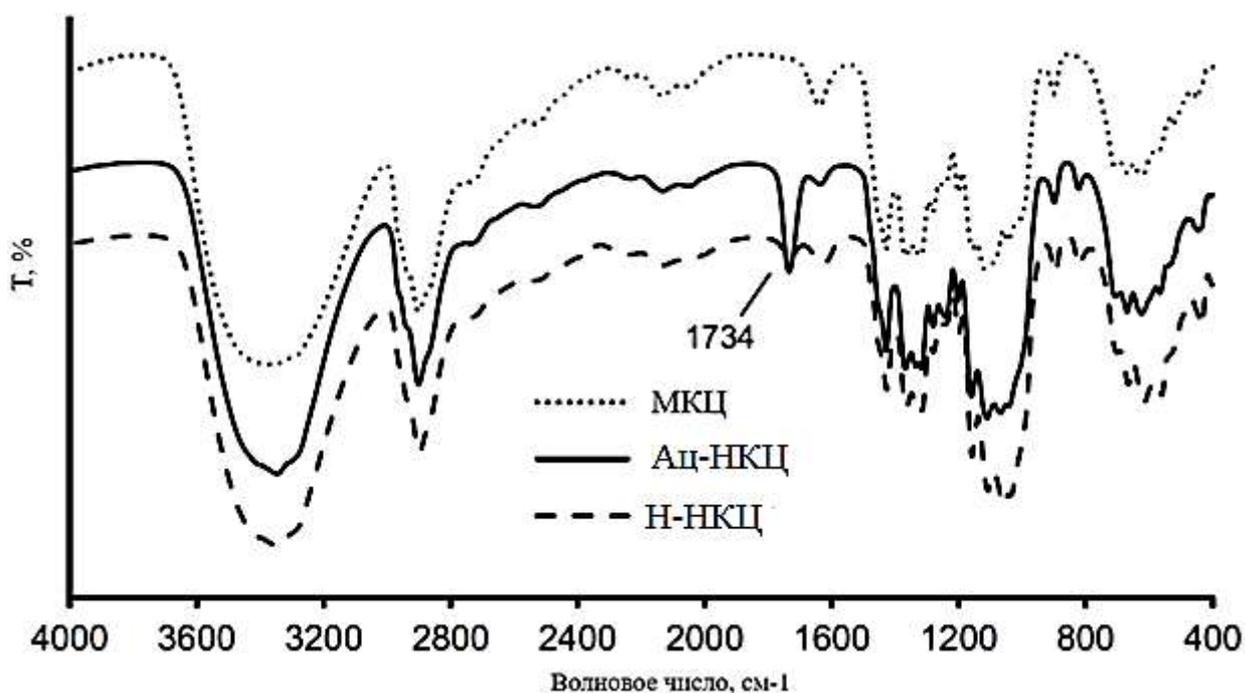


Рисунок 125. ИК-спектры исходного образца микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), Ац-НКЦ после обработки МКЦ в системе  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{октанол-1}/\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , а также нанокристаллы целлюлозы после дополнительной обработки полученного золя НКЦ  $\text{NaOH}$  (Н-НКЦ).

В ИК-спектрах МКЦ и полученных на их основе образцов НКЦ присутствуют полосы поглощения, характерные для целлюлозных материалов (рис. 125). Широкая полоса в области  $3350\text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям связи О-Н, присутствующим в целлюлозе. Полосы в области  $2900$  и  $1430\text{ см}^{-1}$  характерны для связи С-Н. Присутствующая в спектрах всех образцов пик в области  $1640\text{ см}^{-1}$ , относится к колебаниям О-Н, в сорбированной полимером воды. Для порошковой целлюлозы наблюдается полоса в области  $1153\text{ см}^{-1}$ , которой отвечают колебания связи С-С углеродного скелета. Для образцов НКЦ, этот пик смещен в область  $1160\text{ см}^{-1}$ . Максимум находится в области  $1039\text{--}1043\text{ см}^{-1}$  (как в спектрах у порошковой целлюлозы, так и в спектрах у НКЦ), относимый к колебаниям связи С-О-С пиранозного кольца. Пик в области  $895\text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям гликозидной связи. Дополнительная обработка  $\text{NaOH}$  необходима, с целью нейтрализации ацетильных групп, образующихся при деструкции МКЦ (полоса  $1734\text{ см}^{-1}$ ).

Поверхность Ац-НКЦ, полученная с использованием системы  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{октанол-1}/\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  заряжена отрицательно, значение  $\xi$ -потенциала составляет около  $-40 \pm 3\text{ мВ}$ . Добавление электролита к зольям НКЦ приводит к сжиманию двойного электрического слоя наночастиц. Из-за этого, наблюдается увеличение размеров агрегатов и снижение дзета-потенциалов (рис. 126). Для

образцов нанокристаллической целлюлозы, различного происхождения, приготовленных в системе  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{октанол-1}/\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  при концентрациях  $\text{KCl}$  от 0.025 М и более гидродинамический размер частиц, был более 1 мкм. Это объясняется процессами коагуляции в золях (рис. 126 а). Кроме того, даже при самых малых концентрациях электролита дзета-потенциал резко уменьшался по абсолютному значению (рис. 126 б). Нанокристаллы целлюлозы, приготовленные с использованием серной кислоты, подвергались воздействию электролита почти таким же образом, но для этих наночастиц требовалось выше концентрация  $\text{KCl}$ , чтобы вызвать коагуляцию – от 0.075 М и более.

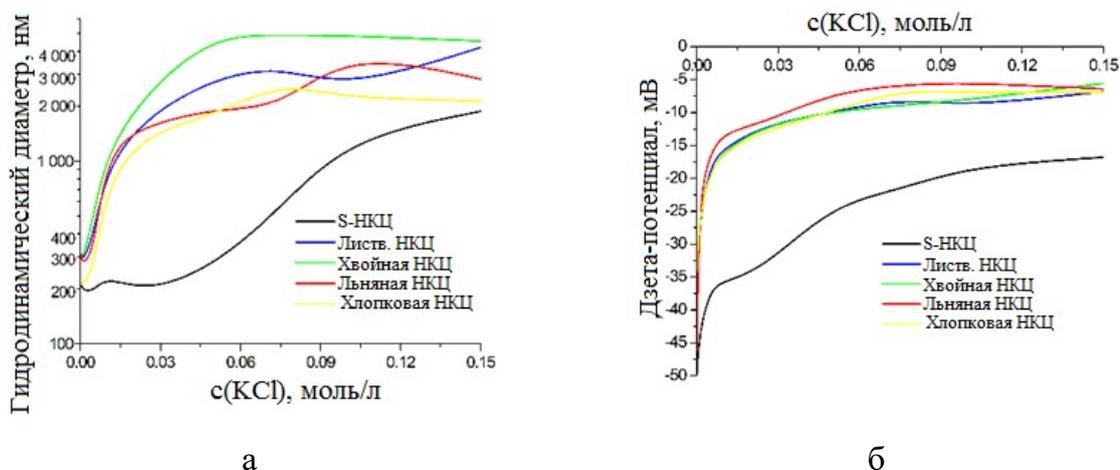


Рисунок 126. Размер (а) и дзета-потенциал (б) водных золь нанокристаллов целлюлозы различного происхождения, в зависимости от концентрации фонового электролита ( $\text{KCl}$ ).

Зависимость дзета-потенциала от отрицательного логарифма для образцов НКЦ, приготовленных в системе  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{октанол-1}/\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , показывает, что специфической адсорбции ионов на поверхности, практически не наблюдается (рис. 127). С другой стороны, нанокристаллы целлюлозы приготовленное в растворе серной кислоты, демонстрирует выраженную адсорбцию катионов, что следует из пересечения графика при дзета-потенциале около -7 мВ (рис. 127). Специфическая адсорбция катионов может быть связана с высоким содержанием сульфатных полуэфирных групп на поверхности S-НКЦ.

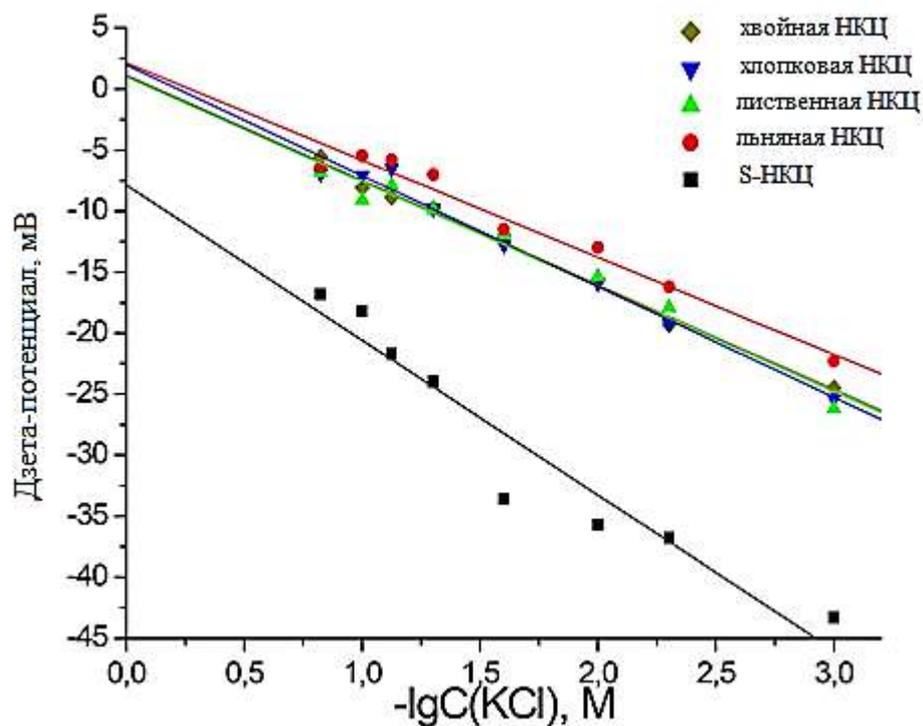


Рисунок 127. Изменение дзета-потенциала образцов НКЦ различного ботанического происхождения, в зависимости от отрицательного логарифма концентрации фонового электролита (KCl).

Полученные результаты подтверждаются данными потенциометрического титрования зелей НКЦ. На рисунке 128 приведено изменение адсорбции Гиббса протонов ( $\Gamma_H$ ) от pH среды для нанокристаллов хлопковой целлюлозы в зависимости от концентрации электролита (KCl).

На основании полученной зависимости (рис. 128) проведен расчет величин  $pK_i$  для нанокристаллов целлюлозы (рис. 129) а зависимости от концентрации фонового электролита.

На рисунке 130 представлена зависимость адсорбции ионов водорода ( $\Gamma_H$ ) от pH раствора для нанокристаллов целлюлозы, с частично ацетилированной поверхностью, различного ботанического происхождения в 0.001n KCl.

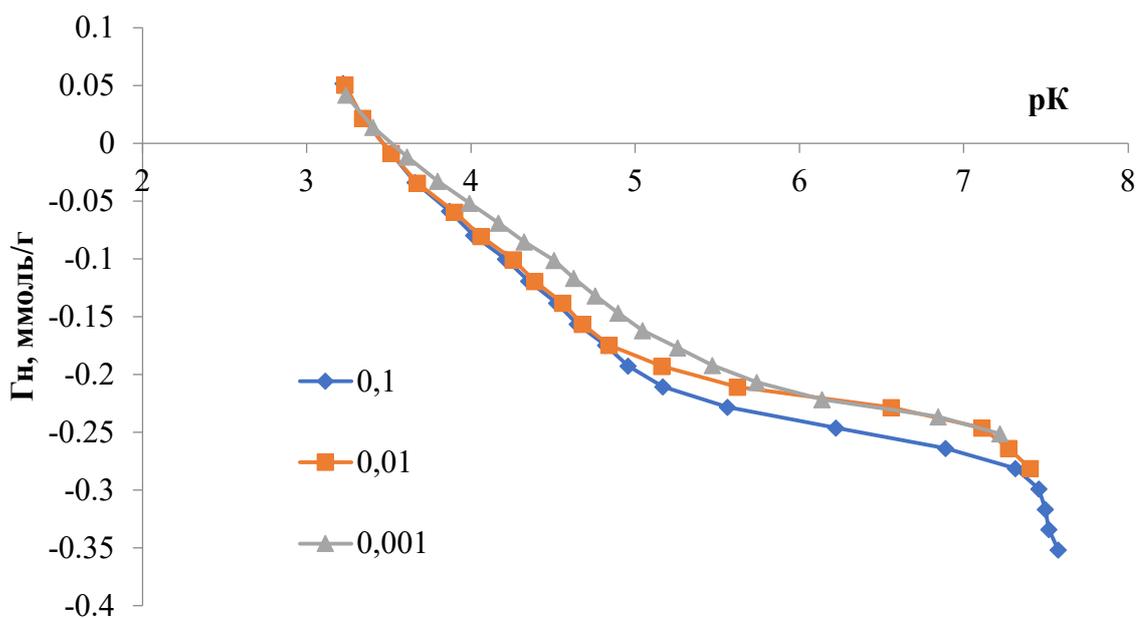


Рисунок 128. Изменение сорбции протонов ( $\Gamma_n$ ) от рН среды для Ац-НКЦ хлопка, в зависимости от концентрации КСl.

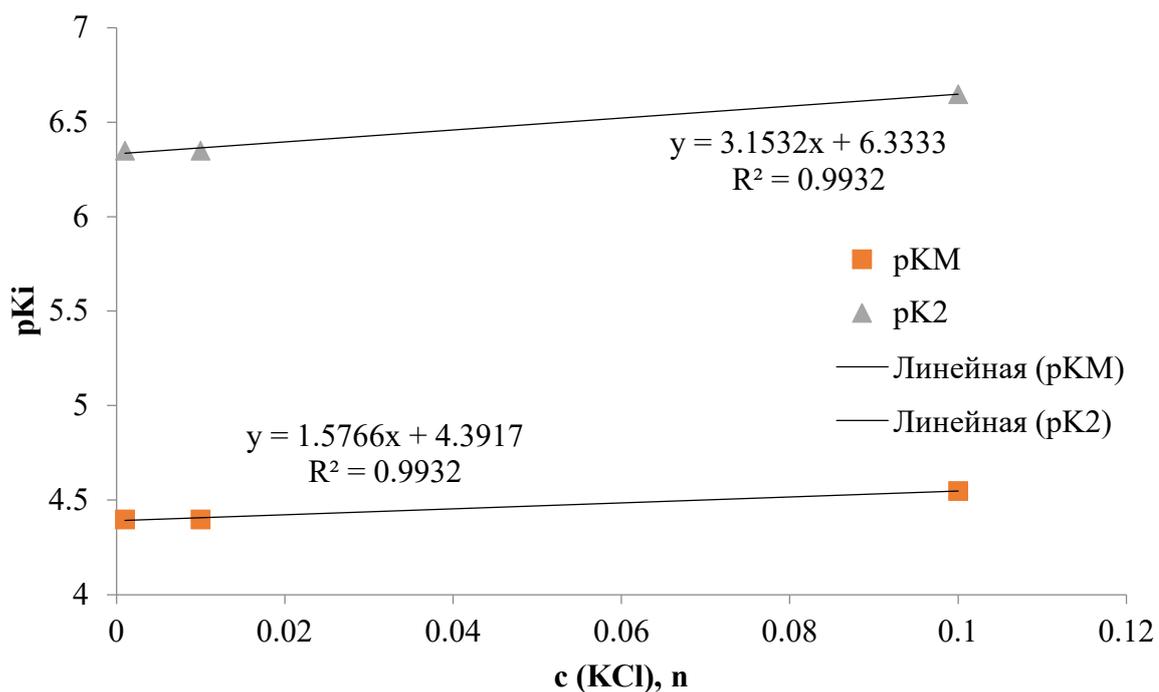


Рисунок 129. Определение величин  $pK_i$  Ац-НКЦ хлопка, с использованием метода экстраполяции на нулевую концентрацию фонового электролита.

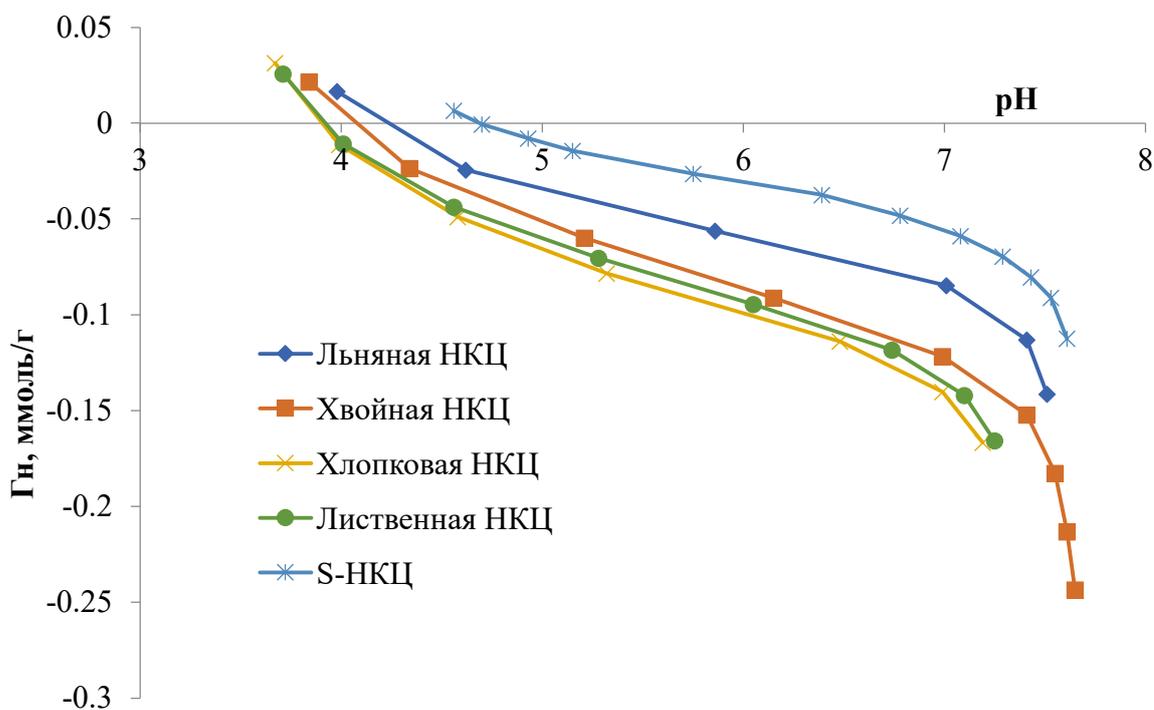


Рисунок 130. Зависимость адсорбции ионов водорода от pH раствора для Ац-НКЦ различного ботанического происхождения и сульфатированной НКЦ из хлопковой целлюлозы (S-НКЦ) в 0.001n KCl.

Таблица 25. Средние площадь поверхности и объем нанокристаллов целлюлозы по данным атомно-силовой микроскопии в зависимости от ее ботанического происхождения.

Вид целлюлозы	Площадь поверхности, нм <sup>2</sup>	Объем частицы, нм <sup>3</sup>
НКЦ-Хлопок	4628	9808
НКЦ-Лен	9188	16616
НКЦ-Лиственная	5085	7789
НКЦ-Хвойная	7654	18023

Как видно из сравнения рисунка 130 и геометрических параметров, представленных в табл. 25, для Ац-НКЦ, с уменьшением площади поверхности, увеличивается адсорбция Гиббса протонов в начальный момент титрования. Также это приводит к увеличению количества COOH-групп (табл. 26), образующихся при окислительной деструкции целлюлозного волокна, различного ботанического происхождения. Эти корреляции связаны с тем, что с уменьшением размера кристалла, образуется их большее количество на единицу массы исходной целлюлозы, а их торцевые плоскости, по которым происходит отделение кристаллической части от волокнистой, имеют большее количество деформационных дефектов, способных к окислению.

Таблица 26. Значения констант поверхностного комплексообразования ( $pK_i$ ) и количество соответствующего кислотно-основного центра ( $q_i$ ) для водных дисперсий нанокристаллов целлюлозы.

Вид целлюлозы	$pK_{\text{COOH}}$ $\Delta \pm 0.15$	$q_{\text{COOH}}$ , ммоль/г $\Delta \pm 0.01$	$pK_{\text{OH}}$ $\Delta \pm 0.15$	$q_{\text{OH}}$ , ммоль/г $\Delta \pm 0.005$	$q_{\text{COOH}} +$ $q_{\text{OH}}$ , ммоль/г
НКЦ-Хлопок	4.39	0.13	6.33	0.086	0.216
НКЦ-Лен	4.40	0.09	6,85	0.076	0.166
НКЦ-Лиственная	4.35	0.13	6.35	0.140	0.270
НКЦ-Хвойная	4.25	0.11	6.35	0.146	0.256
S-НКЦ	-	-	6.50	0.023	0.023

В таблице 26 приведены значения констант поверхностного комплексообразования ( $pK_i$ ) и количество соответствующего кислотно-основного центра ( $q_i$ ) для водных дисперсий нанокристаллов целлюлозы. Видно, что сульфатирование поверхности приводит резкому уменьшению количества активных центров на поверхности частицы. Это можно объяснить тем, что, как было сказано выше, на 6 ОН-групп сульфатирование поверхности целлюлозы протекает только одной [175]. Это самые активные центры. Но часть из оставшихся после сульфатирования центров может также диссоциировать по реакции с  $pK_2$ . Их очень мало и их  $pK_i$  смещается вправо, что свидетельствует о смещении равновесия в сторону исходных компонентов. Сама же сульфогруппа, по всей видимости, образует постоянный комплекс с катионом электролита, по механизму «внутрисферной адсорбции» (рис. 131б) (в нашем случае, она существует в виде натриевой соли) и этот катион не удаляется ни диализом, ни разрушается с изменением рН. Т.е. мы видим изменение заряда поверхности, за счет введения сульфогрупп, но по химии кислотно-основных центров поверхности – они уменьшаются, т.к. активные центры уже закрыты сульфогруппой, которая в свою очередь закрыта катионами фонового электролита и этот комплекс не титруется, т.е. катион натрия не замещается на потенциалопределяющие ионы ( $H^+$ ,  $OH^-$ ).

Таким образом, для S-НКЦ в водно-солевых системах, с точки зрения кислотно-основных взаимодействий, мы имеем поверхность, имеющую в качестве активных центров только ОН-группы.

Этот вывод подтверждается совпадением кривых титрования для сульфатированной целлюлозы и целлобиозы (рис. 131а), являющейся водорастворимым дисахаридом, состоящим из двух остатков глюкозы, соединенных

$\beta$ -гликозидной связью, основной структурной единицы целлюлозы. А положение начальной точки титрования для сульфатированной целлюлозы в области положительных значений сорбции протонов, свидетельствует об участии катионов фонового электролита в нейтрализации поверхностного заряда.

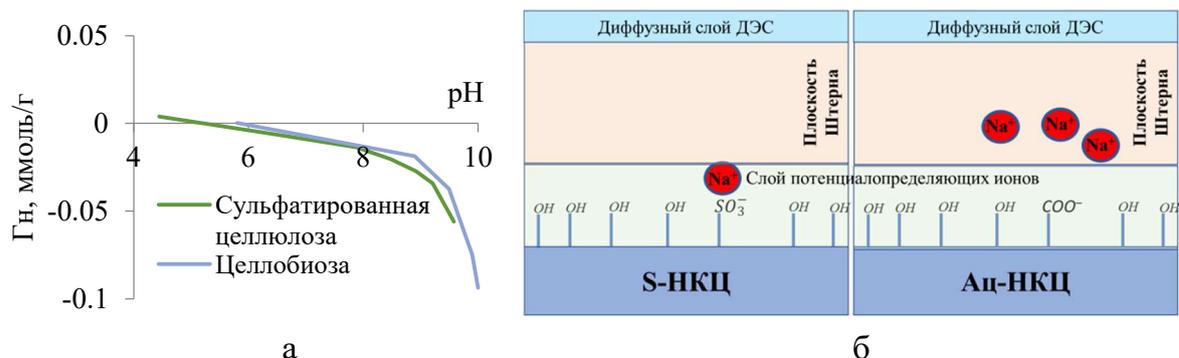


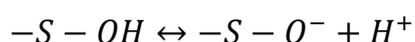
Рисунок 131. Зависимость адсорбции ионов водорода от pH раствора для нанокристаллов сульфатированной целлюлозы и целлобиозы в 0.001n KCl (а). Схема механизма сорбции катионов фонового электролита на поверхности S-НКЦ и Ац-НКЦ (б).

При интерпретации данных потенциометрического титрования используется два подхода. Первый, основывается на том, что заряд на поверхности целлюлозы возникает в результате диссоциации поверхностных карбоксильных групп [129]. Согласно второму подходу, допускается, что в формировании отрицательного заряда могут принимать участие любые группы, обладающие дипольным моментом. В случае целлюлозы, предполагается, что кислород гидроксильной группы обладает определенным дипольным моментом, приводящим к ориентации молекул воды в граничном слое [131].

В работе [229], методом кондуктометрического титрования, для нанофибриллированной целлюлозы установлены значения константы ионизации ее поверхностных карбоксильных групп с  $\text{pK}_a \approx 4$  (1.2 ммоль/г), которые при  $\text{pH} > 6$  полностью ионизированы. Также, найденное значение  $\text{pK}_a$  (табл. 26) хорошо коррелирует с  $\text{pK}_a (-\text{COOH}) = 4.1 \pm 0.15$ , для водорастворимой полиэлектролитной полисахаридной молекулы альгиновой кислоты (раздел 4.3). Таким образом, в начальный момент титрования заряд поверхности целлюлозы с ацелированной поверхностью определяется диссоциацией  $\text{COOH}$ -групп. Катион фонового электролита (рис. 131б), нейтрализуя поверхностный заряд Ац-НКЦ, располагается в плоскости Штерна ДЭС (механизм «внешнесферной адсорбции»).

При  $\text{pH} > 6$  на поверхности НКЦ имеется второй кислотно-основной центр с  $\text{pK}_{\text{OH}} \approx 6.4$ . Количество этого центра практически не зависит от концентрации

фонового электролита и его можно соотнести с депротонированием гидроксильных групп с увеличением рН (согласно второго подхода):



Таким образом, в случае частично ацетилированных производных целлюлозы, можно выделить два механизма возникновения отрицательного заряда поверхности в зависимости от рН: сначала в результате диссоциации поверхностных карбоксильных групп, а затем – депротонирование гидроксогрупп.

Определение плотности распределения активных кислотно-основных центров на поверхности нанокристалла проводили двумя способами: 1. На основании установленной геометрии частиц, полученных с помощью АСМ и 2. Используя массу навески и радиус наночастицы и предполагая, что кристалл имеет не дискретную однородную поверхность. Использование различных подходов связано с тем, что длина нанокристалла целлюлозы (табл. 24), определенного методом АСМ колеблется в широком диапазоне значений, приводящих к значительной ошибке измерения (в табл. 27 приведен расчет для среднего значения длины нанокристалла в соответствии с табл. 24).

Таблица 27. Расчет плотности распределения поверхностно-активных кислотно-основных центров для цилиндрических нанокристаллов целлюлозы на основании данных АСМ.

Вид целлюлозы	Длина, нм	Радиус, нм	Площадь поверхности, нм <sup>2</sup>	Объем поверхности, нм <sup>3</sup>	Масса частицы, г, ×10 <sup>-17</sup>	Плотность центров, шт/нм <sup>2</sup>
НКЦ-Хл.	165	4.35	4628	9808	1.57	0.44
НКЦ-Лен	397	3.65	9188	16616	2.66	0.29
НКЦ-Лист	258	3.1	5085	7789	1.25	0.39
НКЦ-Хвоя	249	4.8	7654	18023	2.88	0.59
S-НКЦ	165	4.35	4628	9808	1.57	0.04

Расчет проводился из предположения, что нанокристалл целлюлозы имеет цилиндрическую форму с плотностью 1.6 г/см<sup>3</sup> [140].

Совпадение средней плотности распределения активных центров на поверхности нанокристаллов целлюлозы (табл. 27-28) показывает, что средние значения геометрических размеров наночастиц, по данным АСМ, определены верно.

Видно, что с учетом погрешности, для Ац-НКЦ, независимо от ее ботанического происхождения, плотность активных центров примерно совпадает – 1 центр на 3 нм<sup>2</sup>.

Таблица 28. Расчет плотности распределения поверхностно-активных кислотно-основных центров нанокристаллов целлюлозы, на основании массы целлюлозы в образце и радиуса частицы.

Вид целлюлозы	Масса цел. в 50мл, г	Радиус, нм	Объем поверхности, нм <sup>3</sup> , ×10 <sup>20</sup>	Длина, нм, ×10 <sup>18</sup>	Площадь поверхности, нм <sup>2</sup> , ×10 <sup>19</sup>	q <sub>м</sub> + q <sub>2</sub> , на массу целлюлозы в образце, моль, ×10 <sup>-5</sup>	Плотность центров, шт/нм <sup>2</sup>
НКЦ-Хл.	0.34	4.35	2.12	3.57	9.8	7.38	0.45
НКЦ-Лен	0.3175	3.65	1.98	4.74	10.9	5.27	0.29
НКЦ-Лист	0.379	3.1	2.37	7.85	15.5	10.12	0.40
НКЦ-Хвоя	0.335	4.8	2.09	2.89	8.7	8.68	0.60
S-НКЦ	0.4685	4.35	2.93	4.93	0.1	1.07	0.04

На рисунке 132 представлено изменение сорбции ионов водорода на поверхности Ац-НКЦ, в зависимости от типа титрования (прямое и обратное).

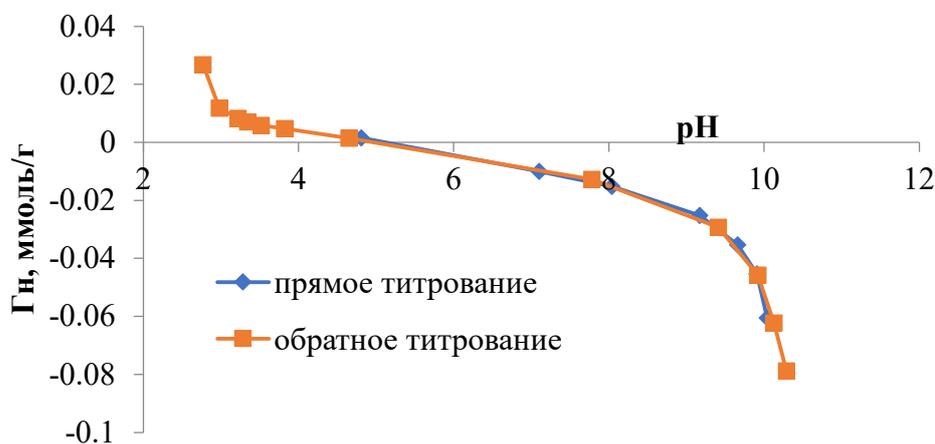


Рисунок 132. Зависимость адсорбции ионов водорода от pH раствора для нанокристаллов целлюлозы из хлопка в зависимости от типа титрования, в 0.001n KCl.

Как видно из рисунка 132 кривые титрования совпадают, что свидетельствует о высокой химической устойчивости получаемых нанокристаллов в исследуемом диапазоне pH.

### 6.2.1.2 НКЦ с нативной поверхностью

По данным рентгенофазового анализа частицы Н-НКЦ имеют схожую надмолекулярную структуру с Ац-НКЦ, полученную из хлопковой целлюлозы. Положения основных дифракционных максимумов, имеющих индексы отражения (1-10), (110), (200) и (004), в диапазонах  $2\theta$   $\text{Cu}$ =14.9°, 16.5°, 22.6°, 34.2° соответственно, характерны для структурной модификации целлюлозы I типа (рис. 14, 133). Индекс кристалличности для нативной целлюлозы составляет 88%.

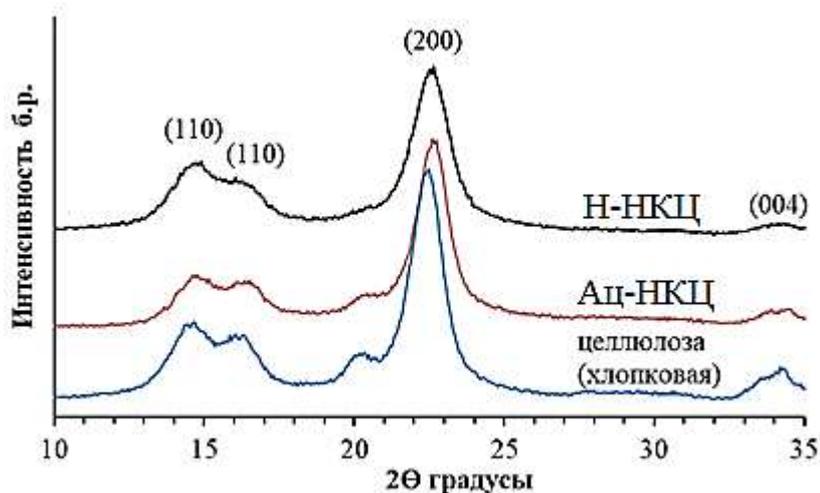


Рисунок 133. Рентгеновские дифрактограммы целлюлозных материалов: исходная целлюлоза, НКЦ двух типов (лиофильно высушенные образцы). Прибор XRD-6000 («Shimadzu», Япония),  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ ).

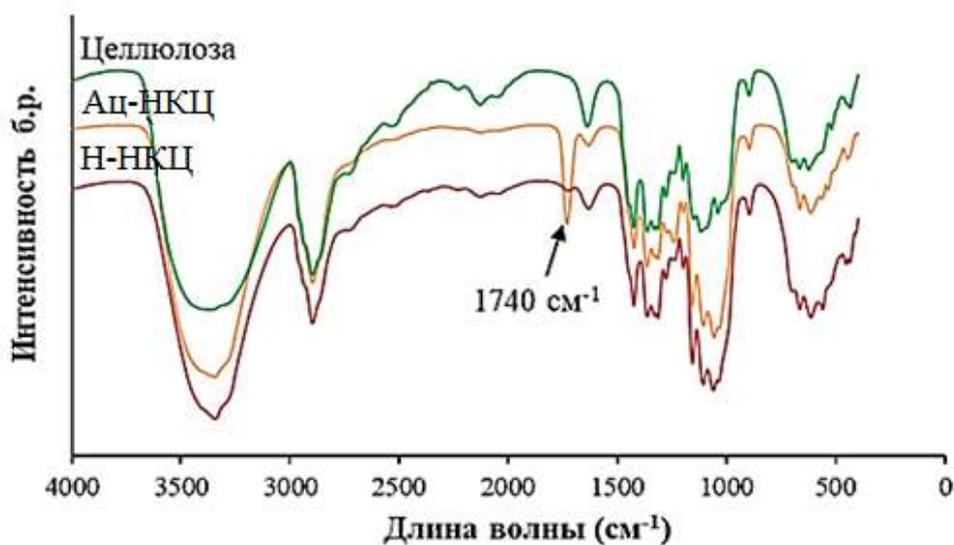


Рисунок 134. ИК-спектры целлюлозных материалов: исходная целлюлоза, Н-НКЦ и Ац-НКЦ (лиофильно высушенные образцы).

В ИК спектрах Ац-НКЦ имеется полоса поглощения в области  $1740 \text{ см}^{-1}$ , характерная для сложноэфирных группировок – гидроксильных групп целлюлозы,

этерифицированных остатками уксусной кислоты (рис. 134), которые удалены при гидролизе, с соответствующими изменениями в ИК спектре Н-НКЦ, который идентичен исходной целлюлозе.

На рисунке 135 представлены кривые титрования нанокристаллов целлюлозы с нативной (Н-НКЦ) и ацетилированной (Ац-НКЦ) поверхностью.

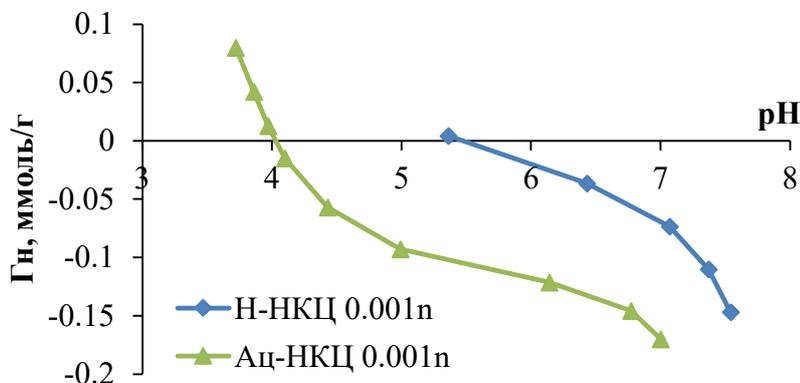


Рисунок 135. Изменение адсорбции протонов ( $G_n$ ) для гидрозолей нанокристаллов целлюлозы с нативной (Н-НКЦ) и ацетилированной (Ац-НКЦ) поверхностью, в зависимости от pH (концентрация фонового электролита (NaCl) 0.001 н).

На основании полученной зависимости  $G_n(pH)$  был проведен расчет констант ионизации поверхностных групп (табл. 29) для производных НКЦ.

Смещение значения константы ионизации поверхностных карбоксильных групп НКЦ  $pK_{COOH}$  с 3.95 до 5.45 свидетельствует о том, что на поверхности Н-НКЦ кислотно-основные центры менее активны, кроме того, их значительно (в 4 раза) меньше по сравнению с ацетилированной поверхностью ( $q_{COOH}$  (Ац-НКЦ) = 0.245 и  $q_{COOH}$  (Н-НКЦ) = 0.058 ммоль/г).

Количество поверхностных групп определяет заряд поверхности НКЦ. Дзета-потенциалы Н-НКЦ и Ац-НКЦ, определенные методом динамического рассеяния света и лазерного доплеровского электрофореза, являются отрицательными, их значения составляют соответственно  $-10 \pm 2$  мВ и  $-35 \pm 4$  мВ. Сравнение значений дзета-потенциала и характеристик кислотно-основных центров для нанокристаллов целлюлозы показывает, что заряд поверхности частицы Н-НКЦ определяется преимущественно диссоциацией поверхностных гидроксильных, а у Ац-НКЦ - карбоксильных групп.

Частицы Ац-НКЦ образуют устойчивые к седиментации гидрозоли (они стабильны не менее шести месяцев при хранении при 4 °С). Агрегативная устойчивость во времени гидрозолей Н-НКЦ более низкая (до 7 дней). Это можно объяснить уменьшением количества активных кислотно-основных центров при

переходе от ацетилированной поверхности к нативной, и как следствие более низким (по абсолютному значению) зарядом поверхности.

Таблица 29. Значения констант ионизации поверхностных групп ( $pK_i$ ), их концентрация ( $q_i$ ) для нанокристаллов целлюлозы с нативной (Н-НКЦ) и ацетилированной (Ац-НКЦ) поверхностью.

Тип НКЦ	$pK_i$ , $\Delta\pm 0.15$	$q_i$ , ммоль/г, $\Delta\pm 0.005$
Ац-НКЦ	$pK_{\text{COOH}}=3.95$	$q_{\text{COOH}}=0.245$
	$pK_{\text{OH}}=6.35$	$q_{\text{OH}}=0.035$
Н-НКЦ	$pK_{\text{COOH}}=5.45$	$q_{\text{COOH}}=0.058$
	$pK_{\text{OH}}=6.90$	$q_{\text{OH}}=0.272$

Таким образом, принимая во внимание агрегативную устойчивость золей, заряд и количество кислотно-основных центров на поверхности частиц, в работах по получению эмульсий Пикеринга, использовалась, как правило, нанокристаллическая целлюлоза с частично ацетилированной поверхностью.

### 6.2.2 Дисковидные частицы НКЦ

Подготовка к каталитическому сольволизу в системе  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{октанол-1}/\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , с целью получения наночастиц заключалась в растворении и последующей регенерации исходного образца микрокристаллической целлюлозы. Для растворения которого использована водная система  $\text{NaOH}/\text{тиомочевина}$ .

На рисунке 136 представлены микрофотографии дисковидных нанокристаллов целлюлозы (д-НКЦ), полученных из регенерированной целлюлозы с помощью каталитического сольволиза в системе  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{октанол-1}/\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

На микрофотографиях ПЭМ (рисунок 136а) различимы слегка удлинённые частицы с наибольшими размерами до 100 нм и их агрегаты. Морфология частиц характеризуется эллипсоидными формами с небольшим междуфокусным расстоянием. На АСМ-микрофотографиях частицы представлены также в виде эллипсоидов с отсутствием выраженного преобладания длины над шириной т.е. с близкими длинами главных осей (рисунок 136б). Поэтому размеры частиц в двух измерениях в первом приближении могут быть характеризованы диаметром, величина которого колеблется в диапазоне 20-80 нм. Сумма результатов анализа методами ПЭМ и АСМ указывает на то, что морфология частиц д-НКЦ, получаемых представленным методом, отличается от обычной стержневидной формы НКЦ, для которой характерно соотношение длина/ширина 10 и более. С учётом высоты частиц 8-14 нм (рисунок 136в) их морфология в данном случае описывается дискообразной

формой, с небольшим между фокусным расстоянием для эллипса и толщиной приплюснутого сфероида 8-14 нм. Встречающиеся на ПЭМ изображениях частицы с формой, близкой к палочкообразной (более выраженным преобладанием размеров в одном измерении над другими, с длиной в диапазоне 20-80 нм, и шириной 8-15 нм), по-видимому, представляют собой отдельные частицы или частицы, включенные в агломераты и обращённые к наблюдателю ребром вогнутого диска.

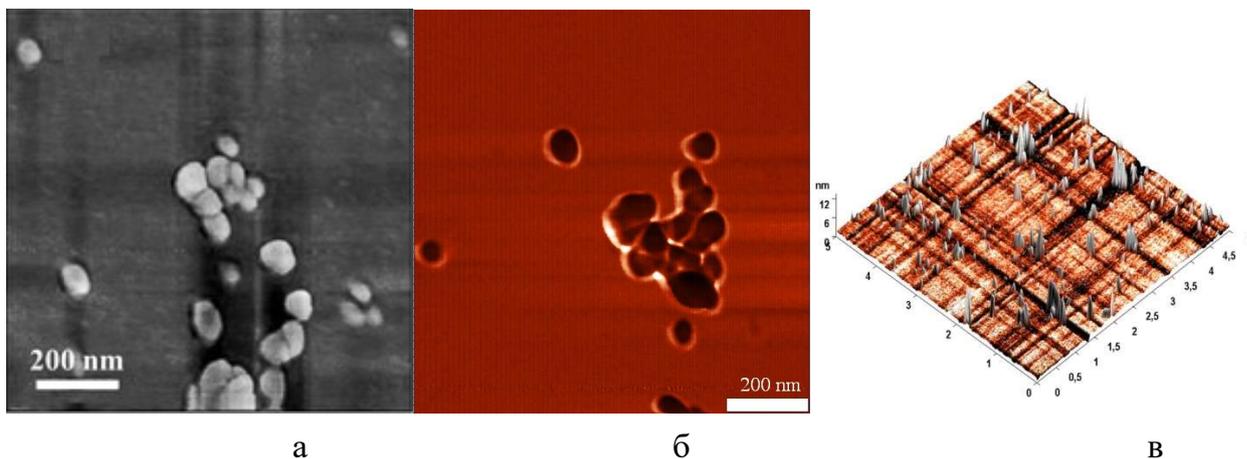


Рисунок 136. Микрофотографии дисковидных частиц д-НКЦ по данным: а) просвечивающей электронной, б) атомно-силовой микроскопии; в) 3D-картирование по данным АСМ.

Получаемые эллипсоидные частицы д-НКЦ образуют седиментационно устойчивые гидрозоли, стабильные в течении долгого периода - нескольких месяцев и более. Величина дзета-потенциала частиц, во многом определяющая агрегативную устойчивость, имеет отрицательное значение и составляет  $-38 \pm 4$  мВ (рис. 137).

Рентгенограмма исходной хлопковой микрокристаллической целлюлозы содержит рефлексы при  $2\theta = 14.5, 16.5, 20.5, 22.4$  и  $34.5^\circ$  соответствующие проекциям [1-10], [011], [020], [102] и [004] (рис. 138). Эта дифракционная картина характерна для полиморфной структуры целлюлозы **I $\beta$**  с преимущественно случайной ориентацией кристаллитов [358]. Стадия растворения и регенерации целлюлозы в системе NaOH/мочевина приводит к изменению дифракционной картины. Основные рефлексы на рентгенограмме регенерированных образцов  $2\theta = 12.0, 20.0, 22.0^\circ$  принадлежат соответственно проекциям [1-10], [110] и [020] (рис. 138). Такое изменение дифракционной картины типично для перехода полиморфной структуры целлюлозы к типу **II**. Для целлюлозных наночастиц, полученных в результате последующего каталитического сольволиза регенерированного образца, предыдущая дифракционная картина с положением основных рефлексов, характерных для данной надмолекулярной структуры, сохраняется (рис. 138).

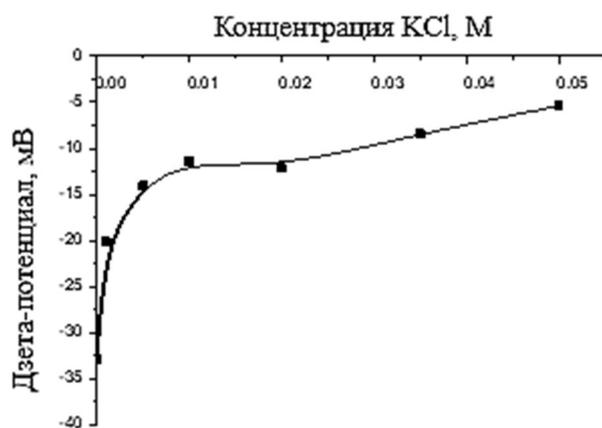


Рисунок 137. Изменение дзета-потенциала водного золя дисковидных нанокристаллов целлюлозы от концентрации фонового электролита (КСl).

Переходы между полиморфной структурой целлюлозных материалов сопровождаются изменениями индекса кристалличности (IC). Наиболее высокое содержание упорядоченной части наблюдается для исходной хлопковой целлюлозы (МКЦ), что отвечает значению IC=90 %, а для дисковидных частиц IC=84%.

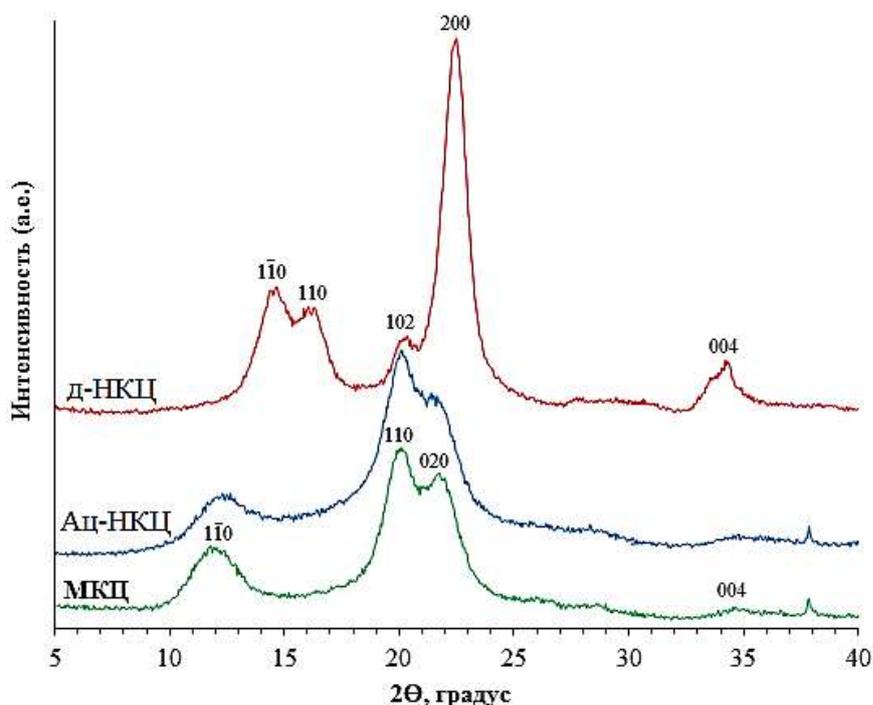


Рисунок 138. Рентгенограммы исходного образца целлюлозы (МКЦ), стержневидных (Ац-НКЦ), дисковидных нанокристаллов целлюлозы (д-НКЦ).

Изменения в кристаллической структуре и химическом составе целлюлозных препаратов в процессе получения наночастиц отражаются в ИК спектрах (рис. 139). Присутствующие в спектрах образцов полосы поглощения, большей частью характерные для целлюлозных материалов [359-362]. Широкая полоса в области 3600-3000 см<sup>-1</sup> относится к валентным колебаниям гидроксильных групп, участвующих в образовании внутри- и межмолекулярных водородных связей. Пик в

области  $2900\text{ см}^{-1}$  характерен для ассиметричных и симметричных валентных колебаний С-Н связей в метильных и метиленовых группах; в области  $1640\text{ см}^{-1}$  для деформационных колебаний -ОН групп сорбированной воды; в области  $1420\text{-}1430\text{ см}^{-1}$  соотносится с ножничными колебаниями связей С-Н и ОСН. Деформационные колебания связи СН соотносятся с полосой, имеющей максимумом в области  $1371\text{ см}^{-1}$ , в области  $1315\text{ см}^{-1}$  деформационные веерные колебания  $\text{CH}_2$ . Полосе средней интенсивности с максимумом в области  $1335\text{ см}^{-1}$  отвечают деформационные плоскостные колебания О-Н-группы, полосе в области  $1157\text{ см}^{-1}$  ассиметричные колебаниям связи пиранозного цикла С-О-С, в области  $1060\text{ см}^{-1}$  - скелетные колебания связи С-С цикла. Характерная для целлюлозы полоса поглощения, с максимумом  $895\text{ см}^{-1}$  соотносится с ассиметричными валентными колебаниями  $\beta$ -гликозидной связи. Колебания вне плоскости связи С-ОН проявляются в виде полосы поглощения с максимумом около  $670\text{ см}^{-1}$ .

После серии обработок в спектрах соответствующих образцов наблюдается сдвиг части полос и появление новых. Так, в сравнении с ИК-спектрами исходной целлюлозы (МКЦ) наблюдается уширение полосы в области  $3400\text{ см}^{-1}$  для образцов, полученных после регенерации и сольволиза, а также сдвиг максимума полосы в область более коротких волн (из области  $3380$  в область  $3480\text{ см}^{-1}$  от  $3352$  до  $3447\text{ см}^{-1}$ ). Максимум полосы поглощения при  $2900\text{ см}^{-1}$  наблюдаемый в спектрах МКЦ, смещён в область  $2897\text{ см}^{-1}$  в спектрах образцов для регенерированной целлюлозы (ЦР), стержневидных (Ац-НКЦ), дисковидных нанокристаллов (д-НКЦ). В спектрах МКЦ, полоса, соотносимая с ножничными колебаниями метиленовой группы, имеет максимум в области  $1429\text{ см}^{-1}$ . Полоса, отвечающая колебаниям этой связи в случае ЦР и продуктов сольволиза сдвинута в область  $1421\text{ см}^{-1}$ . Возрастает интенсивность полосы поглощения в области  $900\text{ см}^{-1}$  для регенерированной целлюлозы и её производных. Указанные изменения в ИК-спектрах наблюдается при переходе кристаллической полиморфной модификации I в модификацию II [363-364].

Кроме того, в ИК-спектре Ац-НКЦ обнаруживаются полосы поглощения с максимумами  $1734\text{ см}^{-1}$  и  $1249\text{ см}^{-1}$ . В спектре д-НКЦ, полученном обработкой наночастиц в щелочном растворе эти сигналы, соотнесённые с валентными колебаниями связи С-О сложных эфиров отсутствуют, в результате гидролиза ацетатов целлюлозы (рис. 139). Этерификация целлюлозы остатками уксусной кислоты наблюдается в процессе сольволиза целлюлозы. Степень замещения в образцах д-НКЦ, определённая методом объёмного титрования после гидролиза сложноэфирной связи, составляет  $0.03\text{-}0.05$ .

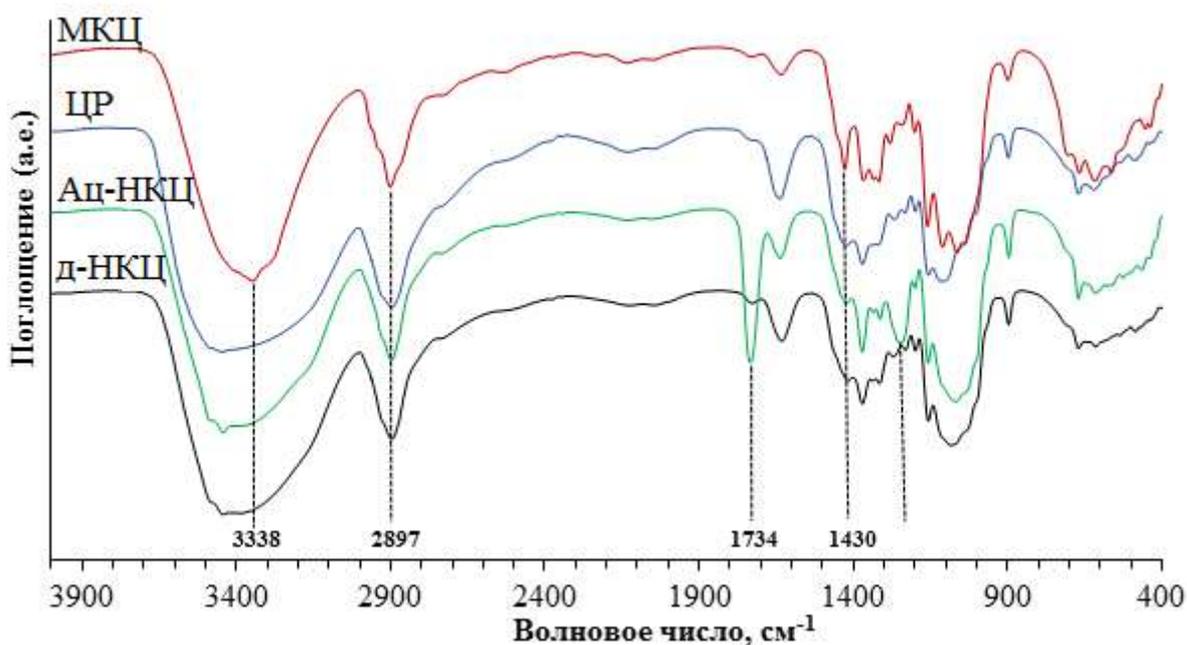


Рисунок 139. ИК-спектр исходного образца (МКЦ), регенерированной целлюлозы (ЦР), стержневидных (Ац-НКЦ), дисковидных нанокристаллов (д-НКЦ).

На рисунке 140 представлены данные потенциометрического титрования водных дисперсий д-НКЦ, в зависимости от концентрации фонового электролита (KCl).

Как видно из рисунка 140, точка нулевого заряда ( $pH_{ТНЗ}$ ) поверхности д-НКЦ составляет 4.1. Вид кривых потенциометрического титрования в интервале pH от 4 до 7 существенно зависит от концентрации фонового электролита. Принимая во внимание, что точка нулевого заряда находится на нулевом значении оси ординат (рис. 140), а величина значений  $pK_i$  практически не зависит от содержания ионов фонового электролита (рис. 141), можно предположить, что это является следствием усиления процессов агрегации дисперсной системы при увеличении концентрации электролита.

Количество кислотно-основных центров ( $q_i$ ) на поверхности дисковидных кристаллов целлюлозы составляет: для  $pK_{COOH}=4.24$  ( $q_{COOH}=0.163$  ммоль/г),  $pK_{OH}=7.39$  ( $q_{OH}=0.237$  ммоль/г).

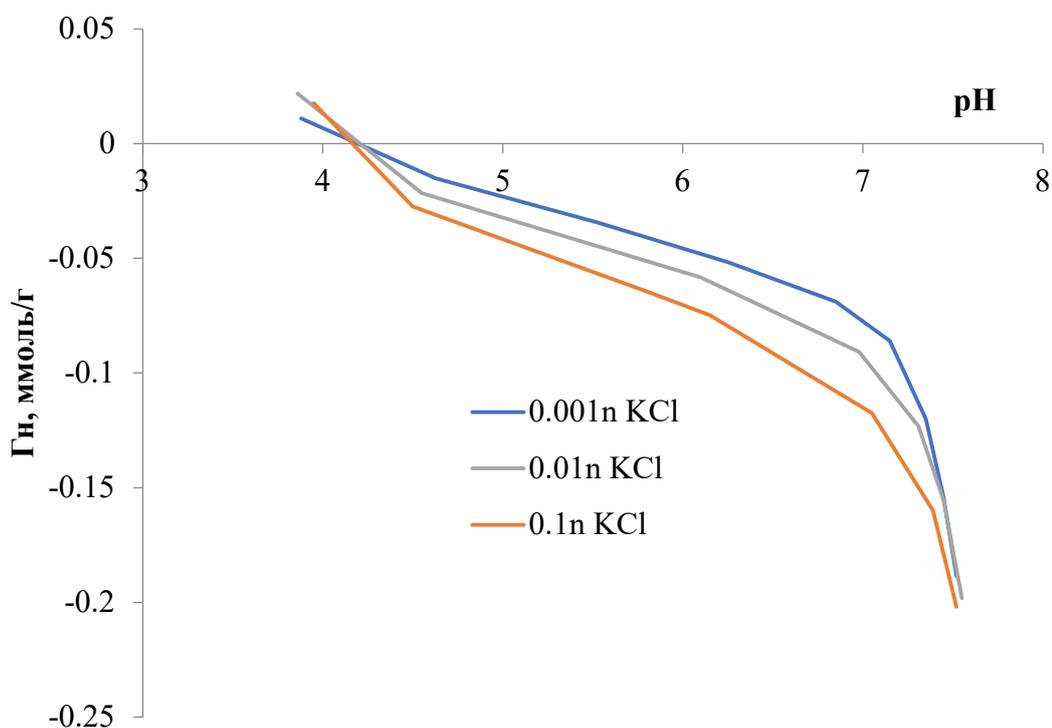


Рисунок 140. Зависимость адсорбции ионов водорода от pH раствора для золя дисковидных нанокристаллов целлюлозы в зависимости от концентрации фонового электролита.

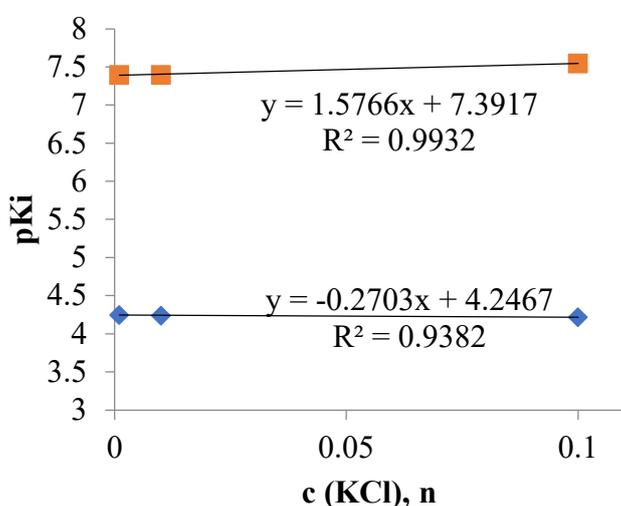


Рисунок 141. Определение величин  $pK_i$  дисковидной НКЦ, с использованием метода экстраполяции на нулевую концентрацию фонового электролита.

Для дисковидного нанокристалла со средними размерами: высота 50, диаметр 12 нм и плотности  $1.6 \text{ г/см}^3$  плотность распределения активных кислотно-основных центров составляет  $0.87 \text{ центров/нм}^2$ . Увеличение количества центров по сравнению со стержневидными нанокристаллами можно объяснить меньшими размерами формирующихся частиц из регенерированной целлюлозы и как следствие большей суммарной площадью поверхности.

Сравнение соотношения длины к ширине стержневидных нанокристаллов различного ботанического происхождения (табл. 24) и д-НКЦ с соответствующим им количеством карбоксильных групп (табл. 26) позволяет утверждать, что с уменьшением соотношения длина/диаметр наблюдается увеличение количества поверхностных карбоксильных групп и как следствие этого точка начала титрования смещается в кислую область и увеличивается значение адсорбции Гиббса. Принимая во внимание, что размер кристалла влияет на количество поверхностных карбоксильных групп, как в случае дисковидных, так и стержневидных (табл. 24, 26) кристаллов, можно предположить, что их торцевые поверхности, имеющие наиболее дефектную структуру поверхности, сильнее подвергаются окислению поверхностных ОН-групп, при их выделении из соответствующих прекурсоров.

### **6.3 Физико-химические свойства нанокристаллического хитина**

Наночастицы хитина обладают широким разнообразием поверхностных функциональных групп, высокой химической и биологической активностью, сравнимой с активностью наночастиц других полисахаридов, но в отличие от большинства из них (например, целлюлозы и крахмала) хитин имеет положительный поверхностный заряд.

В работе использовали хитин из панцирей креветок в виде грубых хлопьев («Sigma-Aldrich»). Гидрозоль НКХ получали солянокислым гидролизом хитиновых хлопьев, очищали диализом и центрифугировали согласно описанному методу [110]. Содержание дисперсной фазы твердого НКХ определяли гравиметрически.

Морфологию и размер НКХ определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Микрофотографии были получены с помощью ПЭМ JEM 1400 (Jeol, Япония) при ускоряющем напряжении 80 кВ. Размер частиц определяли с помощью анализа цифровых изображений (программное обеспечение ImageJ).

Анализ ПЭМ-фотографий при различных увеличениях показал, что форма нанокристаллов хитина является стержнеобразной (рис. 142). Абсолютные размеры отдельных наночастиц варьируются от 160 до 400 нм в длину, и от 6 до 10 нм по толщине.

Рентгенограммы наночастиц хитина и исходного деминерализованного депротенизированного хитина представлены на рисунке 143. Образцы имеют дифракционные максимумы, расположенные под углами  $2\theta$  10.3°, 20.6°, 23.4° и 26.3°, соотносимые с плоскостями отражения 020, 110, 120 и 130 соответственно.

Положение пиков на данных рентгенограммах совпадают с известными в литературе для  $\alpha$ -хитина [110, 365-366].

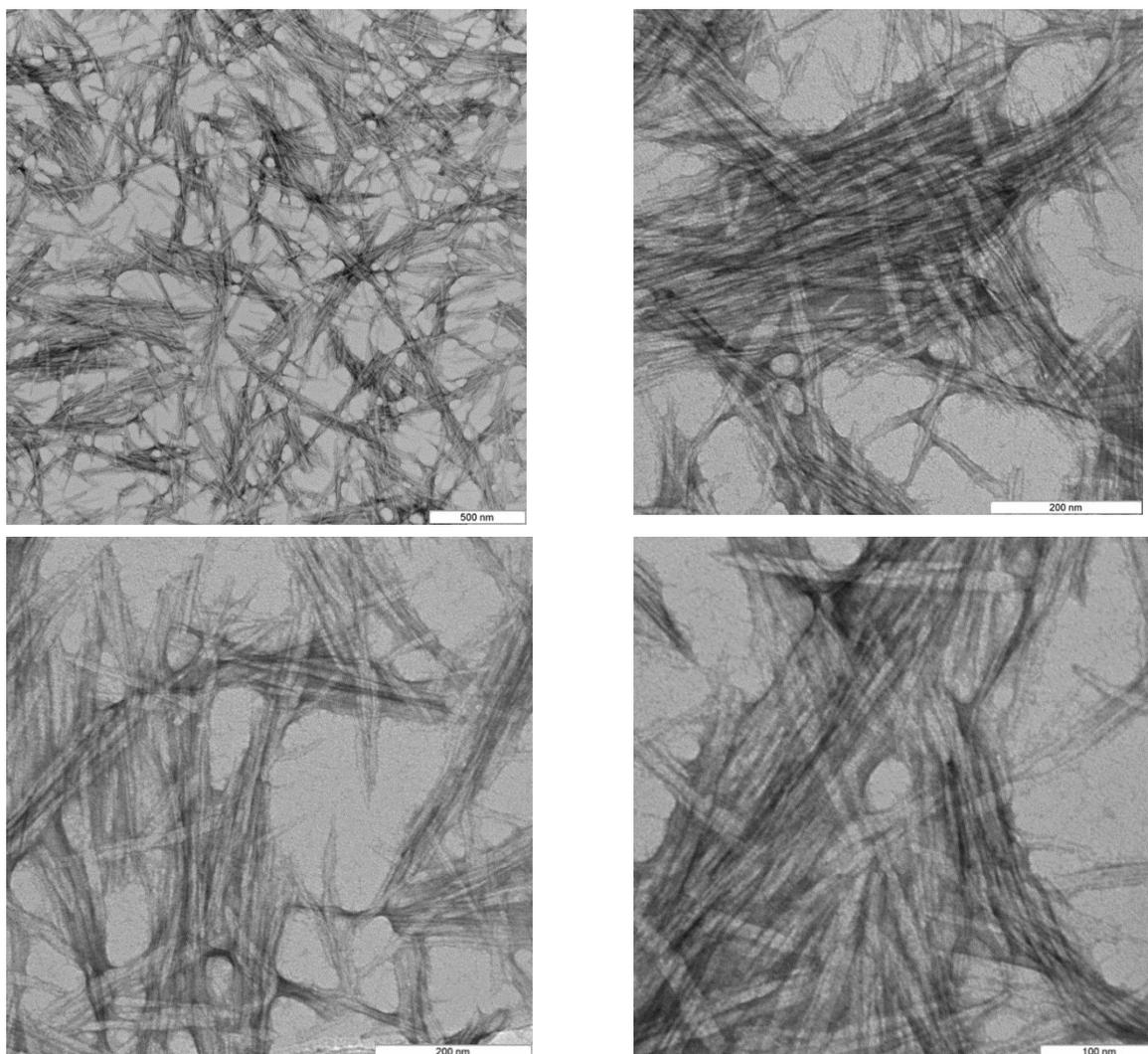


Рисунок 142. ПЭМ-фотографии нанокристаллов хитина.

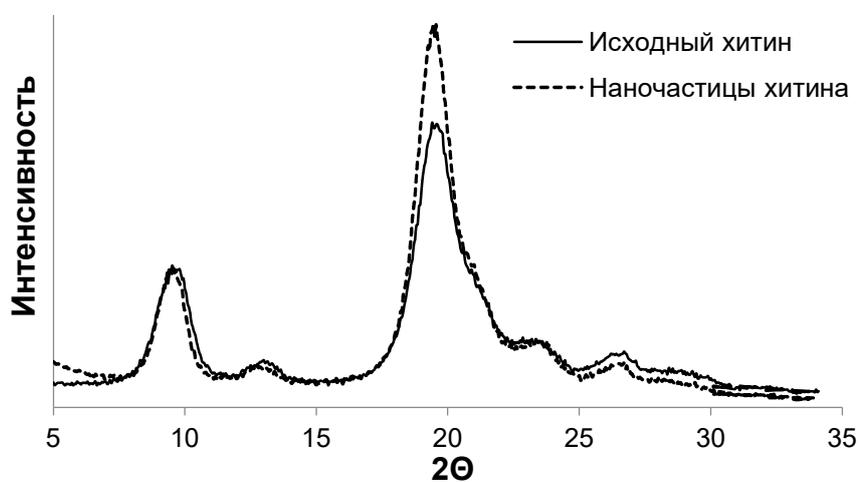


Рисунок 143. Рентгенограммы наночастиц хитина и исходного деминерализованного депротеинизированного хитина.

Индекс кристалличности НКХ определяли после лиофилизации гидрозоля [367], который составил  $90 \pm 5\%$ .

В ИК-спектрах наночастиц хитина (рис. 144) присутствуют полосы поглощения, характерные для частично деацетилированного хитина. Полосы в области  $3490-3400 \text{ см}^{-1}$  связаны с колебаниями связи гидроксильных групп (O-H). Пики в области  $3267$  и  $3106 \text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям связи N-H в аминогруппах. Колебания связи C-H в метильной группе характеризуются сигналами в области  $2970-2830 \text{ см}^{-1}$ , а также  $1422$  и  $1377 \text{ см}^{-1}$ . Полосы в области  $1730 \text{ см}^{-1}$  относятся к связям в C=O (из амидных групп). Затем группа пиков в диапазоне  $1660-1562$  и  $1314, 1157 \text{ см}^{-1}$  принадлежащая различным колебаниям амидных групп (связь C-N, C-N=O, N-H), включённых в водородные связи.

В диапазоне  $1075-890 \text{ см}^{-1}$  присутствуют полосы, характерные для полисахаридов (антисимметричные и скелетные колебания C-O-C).

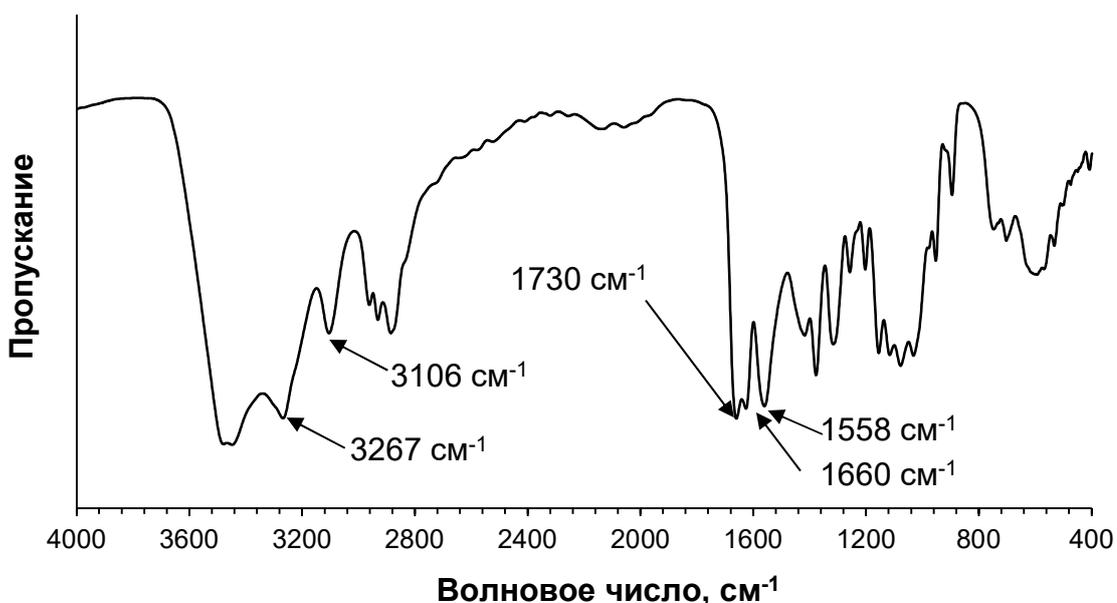


Рисунок 144. ИК-спектр нанокристаллического хитина.

На рисунке 145 представлены результаты измерения дзета-потенциала наночастиц хитина при различных температурах.

Дзета-потенциал частиц составляет  $+53.3 \pm 0.8 \text{ мВ}$  при  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  и в незначительной степени колеблется при более высокой температуре (при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ); этот результат согласуется с данными, полученными ранее для нанокристаллов хитина [116]. Стабильность золя нанохитина позволяет в перспективе использовать его при различных условиях хранения и использования. Благодаря сильному электростатическому отталкиванию между частицами

дисперсия устойчива к коагуляции. Исследования методом динамического светорассеяния водных дисперсий наночастиц хитина показали, что средний гидродинамический диаметр частиц в этих золях составляет  $237.7 \pm 3.6$  нм при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  и данное значение сопоставимо со средней длиной нанокристаллов данного типа.

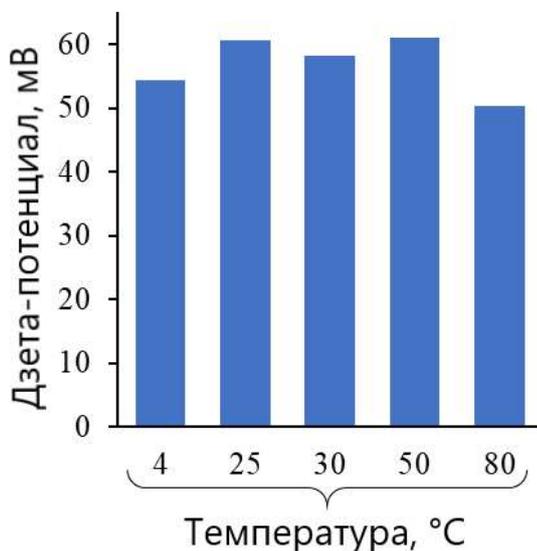


Рисунок 145. Значения дзета-потенциала наночастиц хитина при различной температуре.

Концентрация наночастиц НКХ в золе оказывает влияние на гидродинамический радиус частиц и реологию [110]. При концентрации частиц до 0.25 мас.% в золе преобладают одиночные нанокристаллы, а при больших концентрациях происходит формирование межчастичных водородных связей между  $\text{NH}_2$ - и  $\text{OH}$ -группами соседних нанокристаллов. При изучении кислотно-основных свойств поверхности НКХ были использованы концентрации зольей – 0.05, 0.25 и 1.25 мас.%.

На рисунке 146 представлено изменение адсорбции протонов ( $\Gamma_{\text{H}}$ ) от pH, рассчитанных на основании данных потенциометрического титрования водных зольей НКХ, с различной концентрацией наночастиц в объеме золя. В таблице 30 представлены значения констант ионизации ( $\text{pK}_a$ ) кислотно-основных равновесий и соответствующее им количество активных центров на поверхности нанохитина.

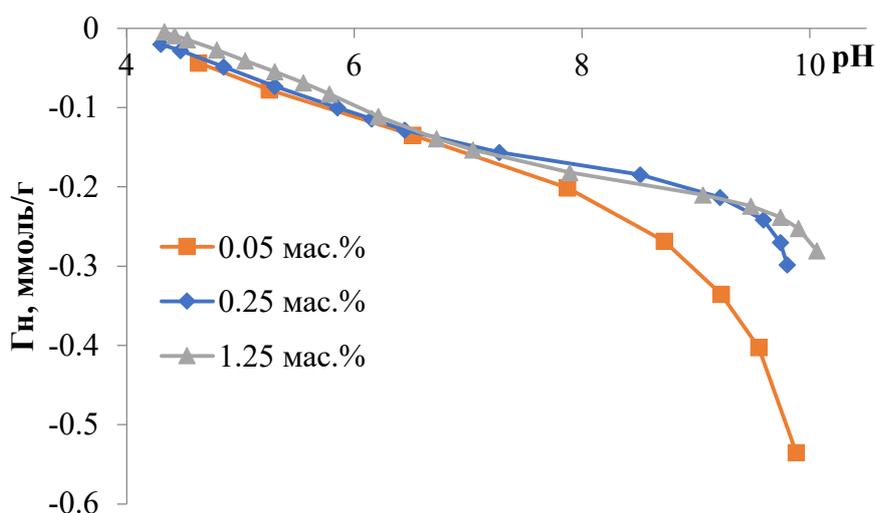
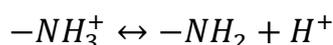


Рисунок 146. Изменение адсорбции протонов ( $\Gamma_H$ ) от pH для водных дисперсий НКХ, при различных концентрациях наночастиц.

Таблица 30. Константы ионизации ( $pK_a$ ) кислотно-основных равновесий и соответствующее им количество активных центров на поверхности нанохитина.

Массовая доля НКХ, мас.%	$pK_i, \Delta \pm 0.15$	$q_i, \text{ммоль/г } \Delta \pm 0.005$
0.05	7.7	0.120
	9.2	0.285
0.25	6.95	0.140
	9.5	0.078
1.25	6.95	0.160
	9.65	0.067

Отличие в ходе кривых титрования (рис. 146) может быть объяснено различным количеством водородных связей при формировании межчастичных взаимодействий между нанокристаллами, вследствие разной степени их агломерации в золе НКХ. Подобные взаимодействия, по всей видимости, активируют поверхностные аминогруппы хитина, что приводит к смещению их  $pK$  с 7.7 до 6.95 (табл. 30). Последнее значение  $pK$ , хорошо известно из литературы, как константа, характеризующая депротонирование аминогруппы хитина [148]:



Второе равновесие (табл. 30) можно отнести к депротонированию поверхностных OH-групп:



Что подтверждается данными микроэлектрофореза (рис. 147), согласно которым при рН 9.4-9.6 происходит перезарядка поверхности хитина.

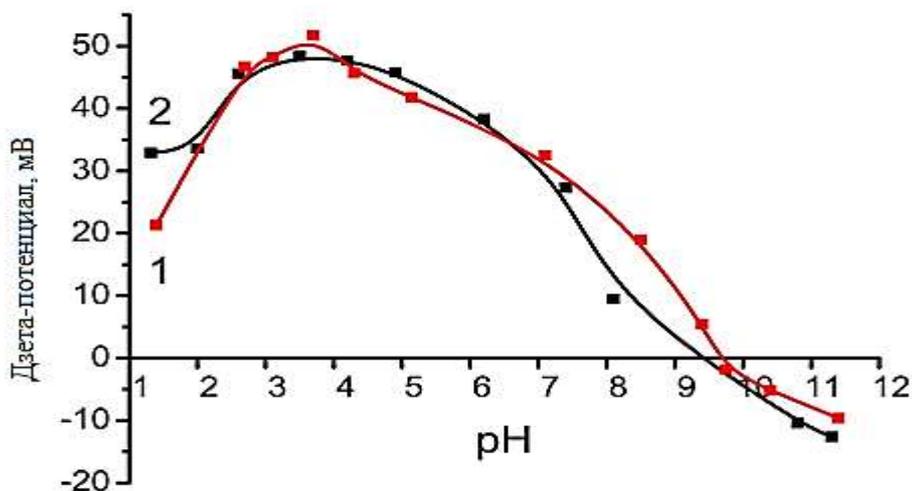


Рисунок 147. Зависимость дзета-потенциала от рН для золя НКХ. Данные приведены для образцов с концентрацией частиц 0.25 % (1) и 0.05 % (2).

Полученные результаты показывают, что формирующиеся межчастичные взаимодействия влияют на кислотно-основные свойства хитина: депротонирование аминогрупп протекает более интенсивно (смещение рК с 7.7 до 6.95) и их количество увеличивается с 0.120 (0.05 мас.%) до 160 ммоль/г (1.25 мас.%) (табл. 30). В противоположность этому, формирующиеся водородные связи приводят к затруднению депротонирования ОН-групп (рК смещается с 9.2 (0.05 мас.%) до 9.65 (1.25 мас.%) и значительному уменьшению их количества: с 0.285 до 0.067 ммоль/г.

В дальнейшем, для соотнесения наших результатов с литературными изучение кислотно-основных свойств золь НКХ проводили при концентрации твердой фазы 0.25 мас.%.

В работе [368] на примере кондуктометрического титрования HCl полиэлектролитной молекулы хитозана было показано что при рН меньше, чем рК равновесия  $-NH_2 + H^+ \leftrightarrow -NH_3^+$  (рН>3.2) наблюдается резкое увеличение электропроводности в растворе, что связывают с отталкиванием друг от друга максимально положительно заряженных молекул хитозана друг от друга и появлением избытка более подвижных  $H^+$ , которые уже не требуются для реакции (рис. 148)

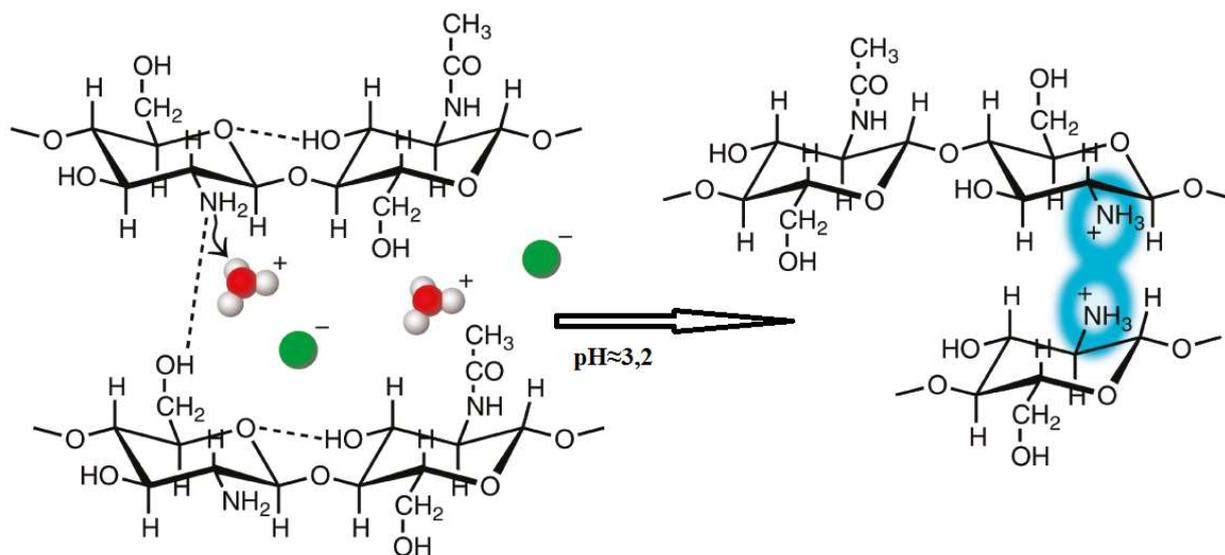


Рисунок 148. Схематическое изображение химических изменений при переходе от частично к полностью протонированной основной цепи хитозана приводящее к электростатическому отталкиванию молекул полиэлектролита. Адаптировано из [368].

Для золя НКХ с массовой долей твердой фазы 0.25 мас.% на рисунке 149 приведено изменение адсорбции протонов и гидродинамического радиуса частиц в зависимости от рН.

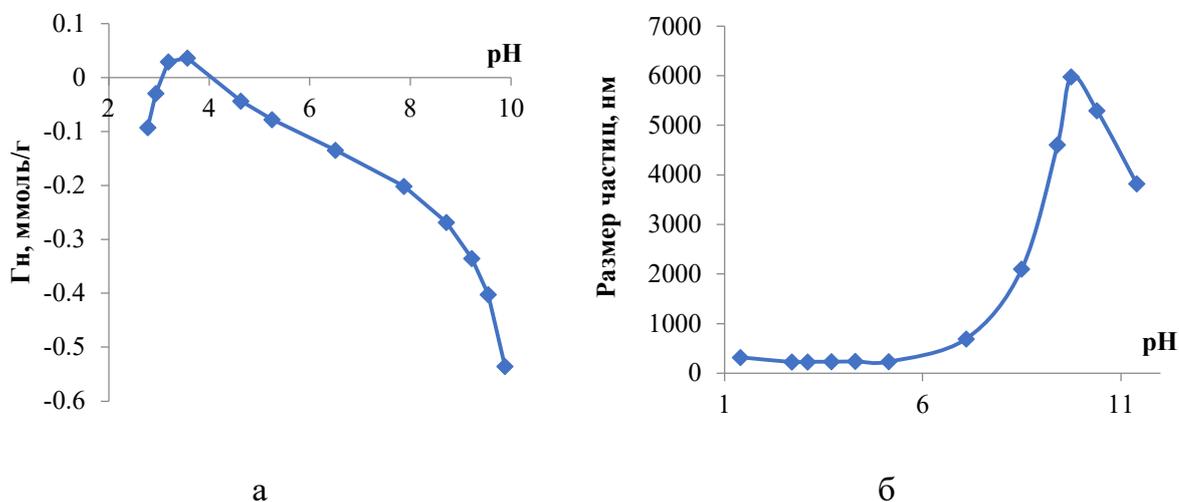


Рисунок 149. Изменение адсорбции протонов ( $\Gamma_H$ ) (а) и размера частиц (б) водного золя НКХ (0.25 мас.%) от рН.

Протонирование поверхностных аминогрупп нанокристаллического хитина в исходной дисперсии протекает частично. При добавлении кислоты (рис. 149а), равновесие  $-NH_2 + H^+ \leftrightarrow -NH_3^+$  смещается в сторону образования заряженных форм  $-NH_3^+$  ( $pK_a$  3.85), что также подтверждается ростом дзета-потенциала с уменьшением рН (рис. 147). Однако, при рН 4-3.6 ( $pK_a = 3.85$ ,  $q_i = 0.121$  ммоль/г)

имеется точка перегиба после которой количество протонов, находящихся в системе больше теоретически добавленного (рис. 149а), т.е. в системе протекает процесс, приводящий к дополнительному выделению протонов. Можно было бы предположить процесс отталкивания наночастиц хитина образующих агломераты, подобно, описанному выше, у хитозана [368]. Однако, размер частиц, измеренных методом светорассеяния (рис. 149б), приближается к размерам одиночных кристаллов, определенных методом ПЭМ (рис. 142) при  $pH \approx 5$  и не меняется с уменьшением  $pH$ , в том числе при прохождении значения  $pH$  3.85.

Можно выдвинуть предположение, что при  $pH < pK_a = 3.85$ , т.е. в случае полностью протонированных поверхностных аминогрупп, они выступают, как соль образованная слабым катионом и сильным анионом ( $Cl^-$ ). На поверхности хитина при  $pH < 3.85$  протекает гидролиз по катиону приводящий к выделению избытка протонов. При этом, в плоскости Штерна двойного электрического слоя нанокристаллов хитина будут концентрироваться анионы, приводящие к уменьшению дзета-потенциала хитина, а в объем воды переходят протоны увеличивая их концентрацию в исследуемой системе.

Также важным фактором, влияющим на поверхностные кислотно-основные равновесия, является концентрация фонового электролита [147]. На рисунке 150 представлено изменение  $pH$  золя, адсорбции протонов и дзета-потенциала на поверхности нанокристаллов хитина (0.25 мас.%) в зависимости от концентрации фонового электролита.

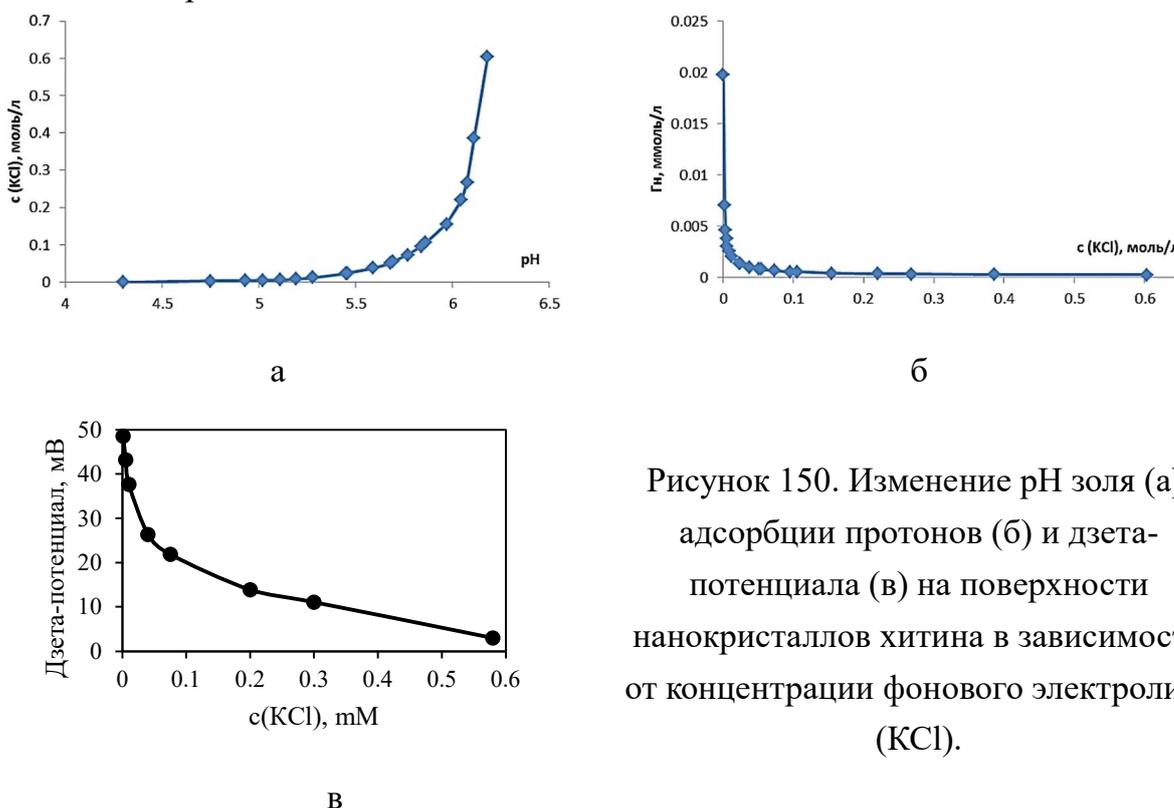


Рисунок 150. Изменение  $pH$  золя (а), адсорбции протонов (б) и дзета-потенциала (в) на поверхности нанокристаллов хитина в зависимости от концентрации фонового электролита (KCl).

Фоновый электролит, участвует в нейтрализации поверхностного заряда, что приводит к сжатию двойного электрического слоя, рН золя смещается в область более нейтральных значений (рис. 150). В работе [110] было установлено, что при увеличении концентрации фонового электролита наблюдается сжатие двойного электрического наночастицы за счет его нейтрализации анионом фонового электролита и как следствие гомокоагуляция. Причем, в зависимости от концентрации электролита происходит формирование различных по структуре агломератов: в золях с малой долей соли (менее 0.03 моль/л) частицы устойчивы, в интервале 0.03 – 0.15 моль/л наблюдается формирование параллельно упакованных наночастиц в агломерате, в более концентрированных растворах происходит хаотическое слипание НКХ.

Изменение адсорбции протонов от рН для золя НКХ в зависимости от концентрации ионов фонового электролита представлено на рисунке 151.

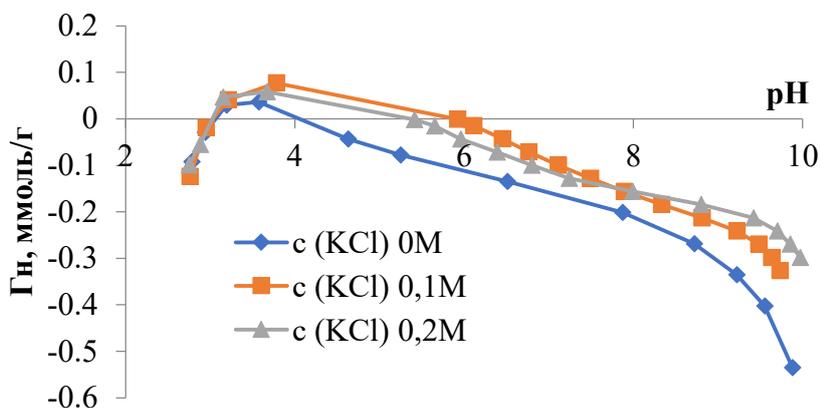


Рисунок 151. Изменение адсорбции протонов (Г<sub>н</sub>) от рН для золя НКХ в зависимости от концентрации ионов фонового электролита (KCl).

Таблица 31. Значения констант ионизации (рK<sub>a</sub>) кислотно-основных равновесий и соответствующее им количество активных центров на поверхности нанохитина при концентрациях KCl 0, 0.1 и 0.2 моль/л.

С (KCl) моль/л	рK <sub>i</sub> , Δ±0.15	q <sub>i</sub> , ммоль/г Δ±0.005
0	6.95	0.140
	9.50	0.078
0.1	7.55	0.091
	9.20	0.148
0.2	7.70	0.080
	9.20	0.166

Введение фонового электролита приводит к сжатию двойного электрического слоя, за счет нейтрализации поверхностного заряда анионом фонового электролита. Как следствие, происходит замещение межчастичной 3D-структуры, сформированной за счет системы водородных связей, характерных для исходного золя на агрегаты с различной степенью упорядочения, что находит свое отражение в изменении рК характерного для равновесий  $-NH_3^+ \leftrightarrow -NH_2 + H^+$  с 6.95 до 7.7 и  $-OH \rightarrow -O^- + H^+$  с 9.5 до 9.2, характерных для разбавленного золя НКХ (табл. 31). Взаимодействие аниона с аминогруппой подтверждается уменьшением количества центров при увеличении концентрации соли в золе, а нарушение системы водородных связей приводит к увеличению количества ОН-групп, способных к депротонированию с 0.078 (0М КСl) до 0.166 ммоль/г (0.2М КСl).

#### **6.4 Эмульсии Пикеринга в системе масло/вода, стабилизированные полисахаридными нанокристаллами**

В настоящее время растет интерес к системам на основе природных и возобновляемых ресурсов, обладающих высокой биологической совместимостью. Применение нанокристаллов полисахаридов в качестве активных компонентов при формировании эмульсий Пикеринга - новое, активно развивающееся направление в области создания материалов, контактирующих с живыми системами. Использование коллоидов, собранных из отдельных нано- и микроэлементов, имеет большие перспективы для развития дизайна новых функциональных материалов биомедицинского назначения. Причиной является возможность объединения отдельных элементов с различными физическими, химическими или морфологическими характеристиками в единой оболочке с получением капсулы, обладающей новыми свойствами.

Несмотря на значительный прогресс в получении стабильных эмульсий с использованием различных производных наноцеллюлоз, по-прежнему остается открытым вопрос о том, каковы физико-химические основы организации наночастиц на границе раздела фаз. Можно выделить следующие факторы, оказывающие влияние на образование и стабильность эмульсий Пикеринга на основе полисахаридов: геометрические параметры наночастиц полисахаридов, химическая природа поверхности и ее заряд, ионная сила и рН дисперсионной среды [118, 174].

Однако, нанокристаллическая целлюлоза, синтезируемая обычно серноокислотным способом (S-НКЦ), имеет высокий поверхностный отрицательный

заряд. Это приводит к затруднению адсорбции нанокристаллов на межфазной поверхности ввиду сильного межчастичного отталкивания. Как правило, чтобы улучшить степень и качество эмульгирования с помощью НКЦ, необходимо введение электролита с целью снижения ее поверхностного заряда и, следовательно, сил межчастичного отталкивания [369]. Снижение сил межчастичного отталкивания может происходить также при изменении функционального состава поверхности. Другим подходом, который может быть применен для снижения поверхностного заряда НКЦ, является гетероагрегация с противоположно заряженными в водной среде наночастицами или молекулами. Преимуществами такого подхода являются не только улучшение стабильности эмульсий без введения солевых добавок, но и возможность придать им специфические свойства, характерные для добавленных частиц. Например, использование наночастиц магнетита  $Fe_3O_4$  может привести к созданию магниточувствительных эмульсий.

Использование нанокристаллического хитина (НКХ) в качестве активного компонента при формировании эмульсий Пикеринга активно исследуется в последние годы [182, 370-371]. Для формирования стабильных эмульсий Пикеринга поверхность частиц хитина обладает одновременно гидрофильной и гидрофобной природой [372], поскольку содержит как амино- и гидроксильные группы (придающие гидрофильность), так и образующиеся в результате частичного деацетилирования ацетильные группы (придающие гидрофобность) [144]. Наличие протонированных аминогрупп формирует положительный заряд поверхности нанокристалла. В самой ранней работе по использованию НКХ для формирования эмульсий на основе кукурузного масла [150] было показано, что на стабильность и свойства эмульсий влияют массовая доля НКХ, концентрация солей, pH среды и температура. Все эти параметры позволяют регулировать активность и количество кислотно-основных центров НКХ.

Таким образом, использование полисахаридных нанокристаллов является новым, быстро растущим направлением в области создания эмульсий Пикеринга. Основные работы в этой области посвящены нанокристаллической целлюлозе. В то же время, количество работ, посвященных нанокристаллам хитина крайне мало, что не позволяет провести сравнение влияния кислотно-основных взаимодействий у двух типов разнозаряженных частиц, но схожих структурно и морфологически, на формирование эмульсий на их основе.

#### *6.4.1 Формирование эмульсий Пикеринга, стабилизированных нанокристаллической целлюлозой с частично ацелированной поверхностью*

В экспериментах концентрация наночастиц целлюлозы в исходном гидрозоле составляла 2–16 г/л, а электролита (NaCl) 0–120 мМ. Гидрофобную жидкость (декан, вазелиновое или оливковое масло) добавляли к гидрозолю в объемном соотношении масло/вода 30/70 во всех экспериментах. После этого смесь обрабатывали ультразвуком. Плотность исследованных органических жидкостей была меньше плотности воды, поэтому их расслоение приводило к образованию сверху органического слоя, который хорошо наблюдается визуально (рис. 152).

В качестве модельной системы для оценки эмульгирующей способности наночастиц целлюлозы использовался декан, при этом варьировались концентрации наночастиц и электролит, как ключевые факторы, влияющие на образование дисперсных фаз.

В свежеприготовленных эмульсиях хорошо наблюдалось наличие недиспергированного декана при концентрации частиц Ац-НКЦ менее 13 г/л без NaCl и менее 9 г/л с добавлением электролита (рис. 152). После хранения в течение месяца образцы с наименьшими концентрациями частиц расслаивались на три слоя – воду (внизу), эмульсию и декан (вверху). Во всех остальных случаях образовывался водный и эмульсионный слой (верхний). В эмульсиях без электролита с концентрацией частиц 13 г/л и менее (рис. 152 а, b), хранившихся в течение месяца, отстоявшийся слой воды был мутным из-за присутствия в нем частиц НКЦ. В образцах с добавлением электролита нижний слой воды был прозрачным. Это можно объяснить тем, что электролит снижает дзета-потенциала частиц целлюлозы [373], приводящий к уменьшению взаимного отталкивания и образованию более плотного слоя кристаллов на поверхности микрокапель масла в воде.

Использование S-НКЦ для диспергирования декана, ожидаемо, выявило низкую эмульгирующую способность частиц этого типа. Эмульгированные водные дисперсии S-НКЦ с деканом расслаиваются на водную и органическую фазы сразу после завершения их приготовления независимо от концентрации частиц и электролита. Таким образом, использование частиц этого типа нецелесообразно для формирования устойчивых эмульсий в выбранных условиях.

Образцы эмульсий типа «масло/вода», стабилизированных частицами Ац-НКЦ, были дополнительно изучены методом оптической микроскопии (микроскоп Olympus BX-53). Все стабилизированные микрокапли в свежеприготовленных разбавленных эмульсиях отображаются в виде сферических объектов с размерами от менее 1.0 мкм до более 5 мкм в зависимости от типа гидрофобной жидкости (рис.

153). Полученные результаты типичны для эмульсий, стабилизированных нанокристаллами целлюлозы. Во многих случаях стержнеобразные частицы НКЦ вместе с гидрофобными жидкостями образуют микрокапли эмульсий диаметром до 4.0 мкм и более [122].



Рисунок 152. Фотографии эмульсий масло/вода Ац-НКЦ/декан в зависимости от концентрации частиц и NaCl; свежеприготовленные (а, с, е) и после месяца хранения (b, d, f).

Свежеприготовленные декановые эмульсии, стабилизированные НКЦ, содержали микрокапли размером 0.6–4.5 мкм; 83 % частиц имели размер 1.0 – 2.0 мкм. Для свежеприготовленных эмульсий с вазелиновым маслом диапазон размеров составлял 0.8–5.0 мкм; наиболее часто (67% случаев) встречались частицы размером до 1.0 мкм. Для эмульсий оливкового масла эти значения составляли 0.6–6.0 мкм соответственно; количество частиц размером 1-2 мкм составило 44 % (рис. 153, гистограммы). Поскольку в эксперименте использовались одинаковое количество наночастиц и одинаковые параметры дисперсионной среды, то наблюдаемое различие зависит от типа эмульгированных гидрофобных жидкостей, которые различаются как по химическому составу, так и по физическим свойствам.

После хранения в течение 30 дней морфология микрокапель не изменилась, однако средний диаметр капель увеличился. Незначительное увеличение наблюдалось для декановых эмульсий, стабилизированных НКЦ, после месяца хранения они содержали микрокапли размером в диапазоне 1.0-9.0 мкм; 53 % частиц имели размер 2-4 мкм. Для эмульсий вазелинового масла, после 30 дней выдержки, диапазон размеров составлял 0.8–4 мкм; в 57 % встречались частицы размером 1-2 мкм. Для эмульсий оливкового масла диапазон размеров составлял 1.0–9.0 мкм; наиболее часто встречались частицы размером около 1.5 мкм (53%). Свободных

капель масла, связанных с разрушением эмульсии, на микрофотографиях эмульсий после 30 дней хранения не обнаружено.

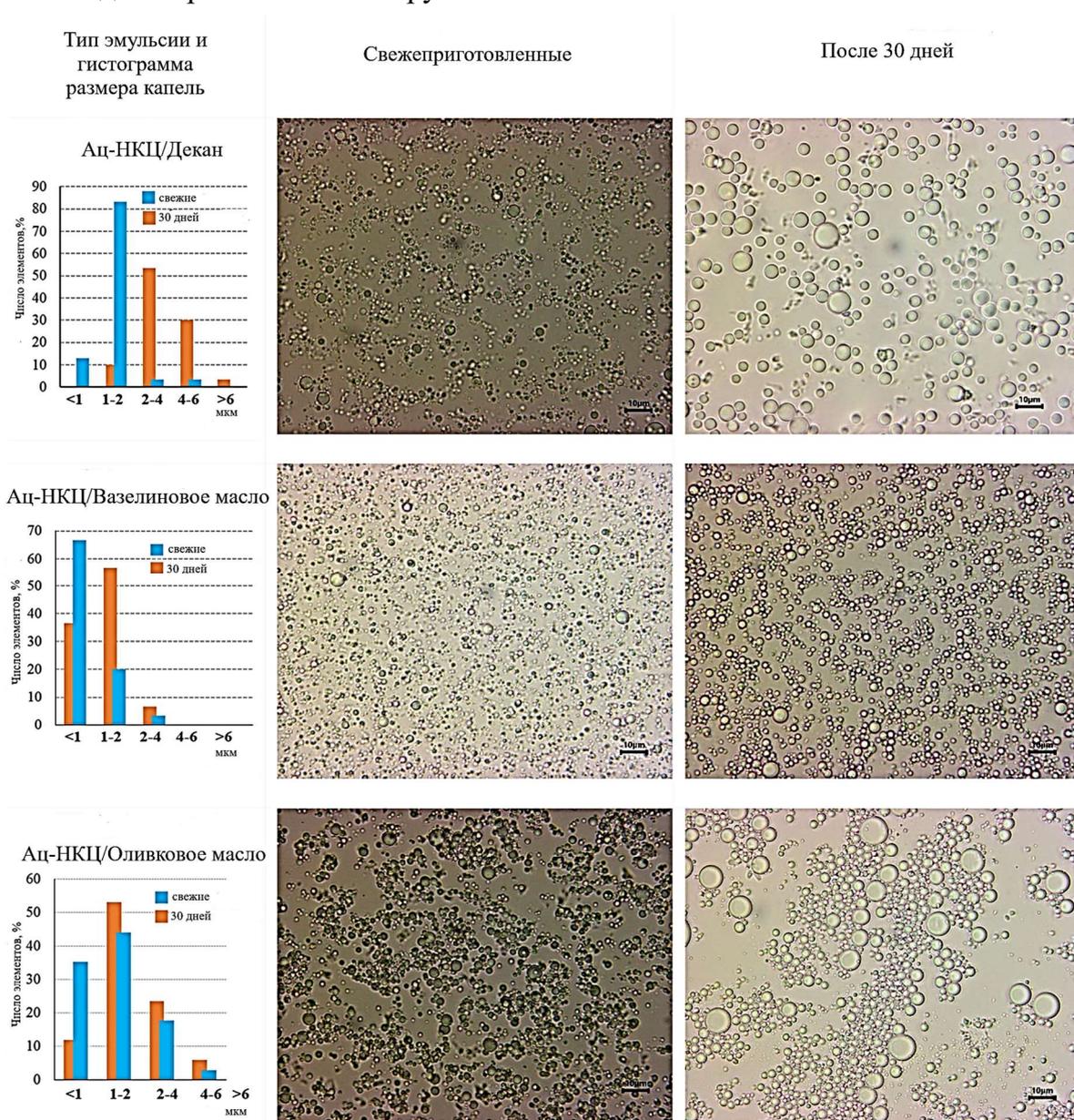


Рисунок 153. Оптические микрофотографии свежеприготовленных и после месяца хранения эмульсий Пикеринга, стабилизированных НКЦ. Концентрация частиц НКЦ 16 г/л,  $c(\text{NaCl}) = 60 \text{ мМ}$ .

Наблюдаемая стабильность микрокапель эмульсии обеспечивается оболочкой над частицами НКЦ, которая создает механический барьер для коалесценции. Также, этому способствует эффект электростатического отталкивания одноименно заряженных капель. Отрицательный дзета-потенциал микрокапель обусловлен зарядом частиц НКЦ на их поверхности.

На рис. 154 показана связь между дзета-потенциалом частиц эмульсии и концентрациями NaCl и Ац-НКЦ. Увеличение концентрации электролита в исходном

коллоидном растворе НКЦ приводит к уменьшению дзета-потенциала за счет сжатия диффузной части ДЭС и снижения заряда противоионами. Поэтому, дзета-потенциал капель эмульсии, как и исходного Ац-НКЦ, уменьшается с увеличением концентрации электролита. Однако изменение концентрации НКЦ в эмульсиях в целом приводит к незначительным изменениям значений дзета-потенциала. Наиболее сильное изменение дзета-потенциала в зависимости от концентрации NaCl наблюдалось в эмульсиях на основе декана и вазелинового масла при самых высоких концентрациях НКЦ (рис. 154 а-б), что сопоставимо с изменениями в водных золях НКЦ. Эмульсии на основе оливкового масла показали иную зависимость. Для всех изученных концентраций НКЦ добавление электролита в концентрации 1.4 мМ приводило лишь к незначительному снижению дзета-потенциала (рис. 154в). При других концентрациях электролита значения дзета-потенциала оставались высокими. Этот факт может быть объяснен участием жирных кислот, входящих в состав оливкового масла, в формировании приповерхностного слоя, ориентируя молекулы кислот на границе раздела и способствуя увеличению дзета-потенциала.

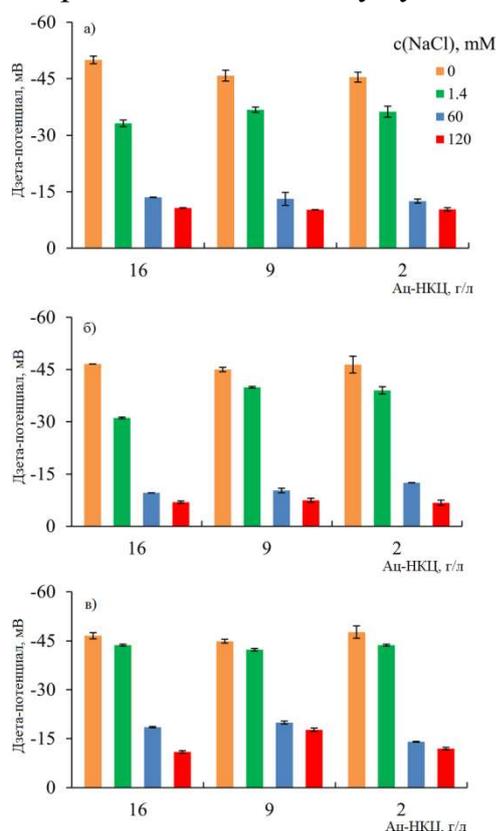


Рисунок 154. Зависимость дзета-потенциалов частиц в эмульсиях на основе декана (а), парафинового масла (б) и оливкового масла (в) от концентрации NaCl и НКЦ (эмульсии, разбавленные в 1000 раз).

Таким образом, как физико-химические свойства поверхности нанокристаллов и гидрофобной составляющей, так и концентрация фонового

электролита влияют на размер и стабильность микрокапель в эмульсиях Пикеринга. Поэтому мы провели исследование кислотно-основных центров на поверхности стабилизированных частиц эмульсии в зависимости от природы масла и концентрации фонового электролита. Такие центры регулируют взаимодействие микрочастиц с полиэлектролитами, разбавленными в дисперсионной фазе, включая белки [65], и образование двойного электрического слоя (ДЭС). Для целей настоящего исследования мы впервые использовали метод потенциометрии, а для интерпретации кривых титрования – 2рК-аппроксимацию теории ДЭС.

На рисунке 155 представлено изменение адсорбции Гиббса от рН для водных дисперсий Ац-НКЦ, эмульсий Пикеринга на их основе с деканом, оливковым и вазелиновым маслами, в зависимости от концентрации фонового электролита.

Известно [374-375], что с увеличением концентрации фонового электролита, для нанокристаллов целлюлозы, наблюдается эффект самоорганизации, заключающийся в формировании более плотных структур за счет нейтрализации эффекта отталкивания отрицательно заряженных частиц целлюлозы катионами фонового электролита. Этим эффектом можно объяснить значительное уменьшение адсорбции Гиббса как в начальной точке титрования с 0.08 (для 0.001n NaCl) до 0.006 ммоль/г (для 0.1n NaCl), так и при изменении рН среды с увеличением концентрации NaCl (рис. 155).

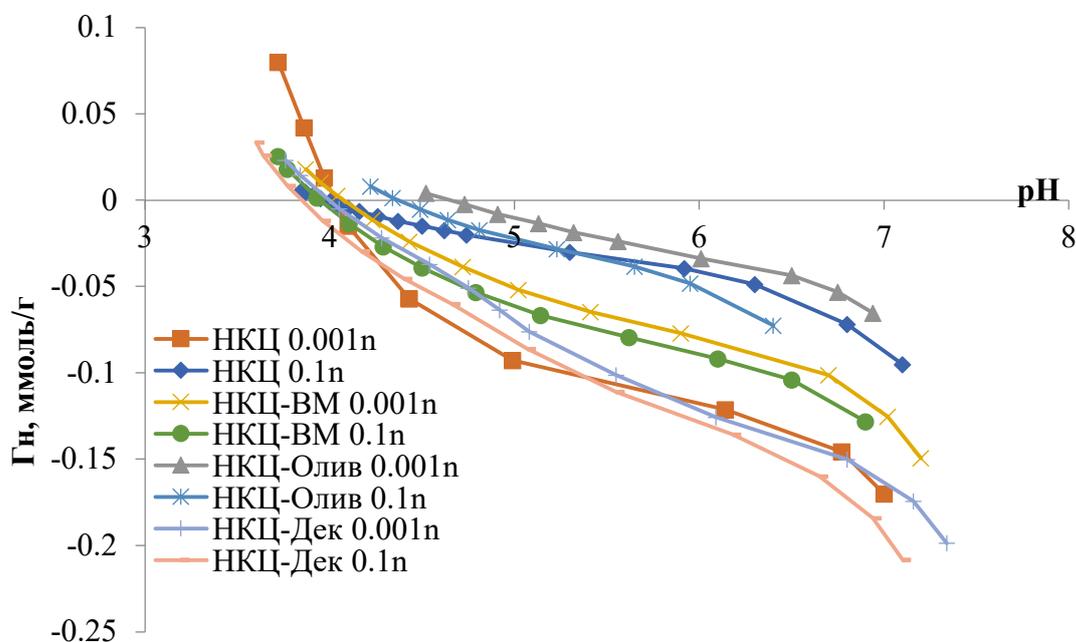


Рисунок 155. Изменение адсорбции Гиббса протонов в зависимости от рН для золя Ац-НКЦ, эмульсий НКЦ/декан, НКЦ/вазелиновое масло (ВМ)) и НКЦ/оливковое масло при концентрации фонового электролита 0.001 и 0.1 н NaCl.

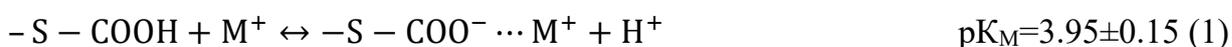
При формировании эмульсии, происходит ориентирование нанокристаллов целлюлозы на границе раздела вода/масло с учетом липофильно/гидрофильного баланса. Известно, что с ростом концентрации фонового электролита наблюдается увеличение объема эмульсии. При не достаточных количествах противоионов, электростатическое отталкивание ограничивает удержание частиц целлюлозы на границе раздела, препятствуя, стабилизации нанокристалла на границе раздела масло/вода.

Катионы фонового электролита нейтрализуют электростатическое отталкивание частиц целлюлозы и за счет этого может сформироваться больший объем эмульсии. Кроме этого, на границе раздела фаз может находиться большее количество нанокристаллов. Поэтому, наблюдается смещение кривых титрования в более кислую область и увеличение адсорбции Гиббса в начальной точке титрования при увеличении концентрации NaCl.

Декан и вазелиновое масло, как смесь предельных углеводов не имеющих кислотно-основных групп, практически не оказывает влияния на точку нулевого заряда поверхности ( $pH_{ТНЗ}$ ) нанокристаллов целлюлозы. Оливковое масло представляет собой смесь триглицеридов жирных кислот с высоким содержанием эфиров олеиновой кислоты ( $pK_a$  (олеиновой кислоты) =  $4.78 \pm 0.01$  [376]), способных к кислотно-основному (донорно-акцепторному) взаимодействию с поверхностными реакционными центрами биополимера. Поэтому, наблюдается смещение точки нулевого заряда поверхности для эмульсий, содержащих оливковое масло в более основную область ( $pH_{ТНЗ}$  (при  $0.001n$  NaCl) =  $4.65$  и  $pH_{ТНЗ}$  (при  $0.1n$  NaCl) =  $4.36$ ).

На основании полученной зависимости  $\Gamma_H(pH)$  (рис. 155) были рассчитаны константы поверхностного комплексообразования ( $pK_i$ ) и количество соответствующего кислотно-основного центра ( $q_i$ ) для водной дисперсии нанокристаллов целлюлозы с частично ацелированной поверхностью, эмульсий на основе оливкового и вазелинового масел (табл. 32) в зависимости от концентрации фонового электролита.

Как видно из таблицы 32, на поверхности нанокристаллов целлюлозы и эмульсий с изменением pH протекает две реакции. В случае целлюлозы, с ростом концентрации фонового электролита, количество кислотно-основных центров связанных с диссоциацией поверхностных карбоксильных групп с  $pK_i=3.95$  резко уменьшается, поэтому, можно предположить, что это равновесие связано с сорбцией катионов по уравнению:



где  $S$  – поверхность целлюлозы. Второй процесс, с  $pK_i=6.35\pm 0.15$  практически не зависит от количества ионов в титруемой системе и может быть связан с диссоциацией поверхностных ОН-групп:



Таблица 32. Значения констант поверхностного комплексообразования ( $pK_i$ ) и количество соответствующего кислотно-основного центра ( $q_i$ ) для водных дисперсий нанокристаллов целлюлозы и эмульсий на основе оливкового и вазелинового масел в зависимости от концентрации фонового электролита.

Состав	$c(\text{NaCl})$ , моль/л	$pK_i$ , $\Delta\pm 0.15$	$q_i$ , ммоль/г, $\Delta\pm 0.005$
Ац-НКЦ	0.001	$pK_{\text{COOH}}=3.95$	$q_{\text{COOH}}=0.245$
		$pK_{\text{OH}}=6.35$	$q_{\text{OH}}=0.035$
	0.1	$pK_{\text{COOH}}=3.95$	$q_{\text{COOH}}=0.060$
		$pK_{\text{OH}}=6.50$	$q_{\text{OH}}=0.030$
Ац-НКЦ – вазелиновое масло	0.001	$pK_{\text{COOH}}=4.85$	$q_{\text{COOH}}=0.095$
		$pK_{\text{OH}}=6.50$	$q_{\text{OH}}=0.030$
	0.1	$pK_{\text{COOH}}=4.85$	$q_{\text{COOH}}=0.105$
		$pK_{\text{OH}}=6.50$	$q_{\text{OH}}=0.035$
Ац-НКЦ – оливковое масло	0.001	$pK_{\text{COOH}}=5.30$	$q_{\text{COOH}}=0.050$
		$pK_{\text{OH}}=6.50$	$q_{\text{OH}}=0.020$
	0.1	$pK_{\text{COOH}}=4.85$	$q_{\text{COOH}}=0.053$
		$pK_{\text{OH}}=6.35$	$q_{\text{OH}}=0.035$
Ац-НКЦ - декан	0.001	$pK_{\text{COOH}}=4.85$	$q_{\text{COOH}}=0.123$
		$pK_{\text{OH}}=6.65$	$q_{\text{OH}}=0.030$
	0.1	$pK_{\text{COOH}}=4.85$	$q_{\text{COOH}}=0.125$
		$pK_{\text{OH}}=6.5$	$q_{\text{OH}}=0.032$

С учетом известной геометрии нанокристалла целлюлозы (длина 180 нм, ширина 46 нм, высота 9 нм), плотности – 1.56 г/см<sup>3</sup> и количеством реакционных центров на грамм образца ( $q_i$ ) возможно оценить их количество на единицу площади поверхности. Согласно расчету, количество поверхностно-активных центров в количестве – 0.1 ммоль/г соответствует 1 центру на 3 нм<sup>2</sup>, 0.2 ммоль/г соответствует 1 центру на 2 нм<sup>2</sup>, а 0.3 ммоль/г соответствует 1 центру на 1 нм<sup>2</sup>. Полученные данные хорошо согласуются с расчетом приведенным в работе [137], согласно которому при

сульфатировании наноцеллюлозы одна -O-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> группа приходится на 3 нм<sup>2</sup> или на 6 -ОН групп.

Формирование эмульсии сопровождается образованием 2D-сети на границе раздела масло/вода за счет взаимодействия реакционных центров на поверхности целлюлозы и катионов фонового электролита. Это приводит как к уменьшению реакционных центров, так и затруднению процесса сорбции/десорбции карбоксильной группы. Поэтому, наблюдается увеличение рK<sub>COOH</sub> с 3.95 (для целлюлозы) до 4.85 (для эмульсий) и уменьшение количества реакционных центров, участвующих в сорбции фонового электролита с 0.245 до 0.12 ммоль/г (для декана), 0.1 ммоль/г (для вазелинового масла) и 0.05 ммоль/г (для оливкового). Уменьшение количества активных центров на поверхности целлюлозы и большее смещение величин рK<sub>M</sub> (для c(NaCl)=0.001n) в случае оливкового масла может быть также связано с их взаимодействием с кислотно-основными центрами олеиновой кислоты и ее производных при формировании эмульсии.

На диссоциацию поверхностных гидроксильных групп (в соответствии с уравнением (2)) существенное влияние оказывает только изменение рН среды и не влияет вид коллоидной системы (золь или эмульсия).

В целом полученные данные позволяют сделать следующие выводы: образование эмульсии сопровождается образованием 2D-сети на границе раздела вода/масло за счет взаимодействия кислотно-основных центров Льюиса на поверхности целлюлозы за счет формирования водородных или донорно-акцепторных взаимодействий. Формирование такой иерархической пространственной сети на границе раздела масло/вода является основным механизмом стабилизации эмульсии от флокуляции и коалесценции. Снижение заряда поверхности НКЦ, например, при введении фонового электролита, позволяет сформировать еще более плотную сеть частиц на поверхности капли масла за счет дополнительной нейтрализации поверхностного заряда. При этом, когда нанокристаллы располагаются достаточно близко друг к другу, помимо электростатических сил отталкивания могут сформироваться водородные связи между гидроксильными и карбоксильными группами. Поэтому снижение заряда поверхности нанокристалла является эффективным механизмом для формирования устойчивых эмульсий.

Эти данные убедительно свидетельствуют о возможности использования таких эмульсий для доставки гидрофобных препаратов при пероральном введении. В данном случае важным фактом является способность стабилизированных НКЦ микрокапель контролировать устойчивость эмульсии и высвободить целевое

вещество в нужном отделе пищеварительной системы. Эти параметры можно задать, прежде всего, выбором структуры поверхности, наличия на ней активных кислотно-основных центров и морфологии частиц.

Биологические исследования эмульсий вазелинового и оливкового масел, стабилизированных НКЦ, проводили на моделях *in vivo* - *Drosophila melanogaster* и лабораторные мыши. Установлено, что введение в рацион НКЦ и эмульсий сокращает продолжительность жизни мух *Drosophila melanogaster*. Показано, что НКЦ оказывает негативное влияние на проницаемость кишечного барьера дрозофилы у самцов

В то же время исследование на мышах не выявило токсического действия ни золь НКЦ, ни эмульсий. У экспериментальных животных потери веса не наблюдалось. Анализ морфологии печени, почек, сердца и селезенки экспериментальных животных не выявил различий с данными, полученными для контрольных групп. Золи НКЦ и эмульсии с оливковым и вазелиновым маслом оказали положительное влияние на проницаемость кишечного барьера у самок мышей.

#### 6.4.2 Формирование эмульсий Пикеринга, стабилизированных дисковидными частицами НКЦ

Эмульсии получали путем добавления 3 мл оливкового масла к 7 мл водно-солевой дисперсии д-НКЦ. Для оценки характеристик эмульсии использовали концентрации 0, 60 и 120 мМ NaCl. Полученную смесь обрабатывали ультразвуком с помощью УЗ-генератора ИЛ-10-0.1 (22 кГц) в течение 180 с.

На рисунке 156 представлены фотографии стабилизированных д-НКЦ эмульсий Пикеринга на основе оливкового масла. Видно, что все эмульсии в разной степени расслаиваются при хранении в течение месяца, формируя два слоя, при этом эмульсионный слой находится сверху, так как плотность оливкового масла меньше плотности воды (0.916 г/мл при температуре 20 °С). Нижний слой является водным. Эмульсия имеет тип «масло в воде», что подтверждается тестом разбавления в воде, при котором эмульсия хорошо диспергируется.

У полученных образцов определялся индекс эмульсеобразования (ИЭ, %) (рис. 156). Для его расчета измеряли объем образовавшейся эмульсии и определяли ее объемный процент в соответствии с уравнением:

$$ИЭ = 100\% * (H_S / H_T)$$

где  $H_S$  — высота прозрачного слоя, а  $H_T$  — общая высота эмульсии (чем ниже ИЭ, тем выше эмульсионная стабильность эмульсии).

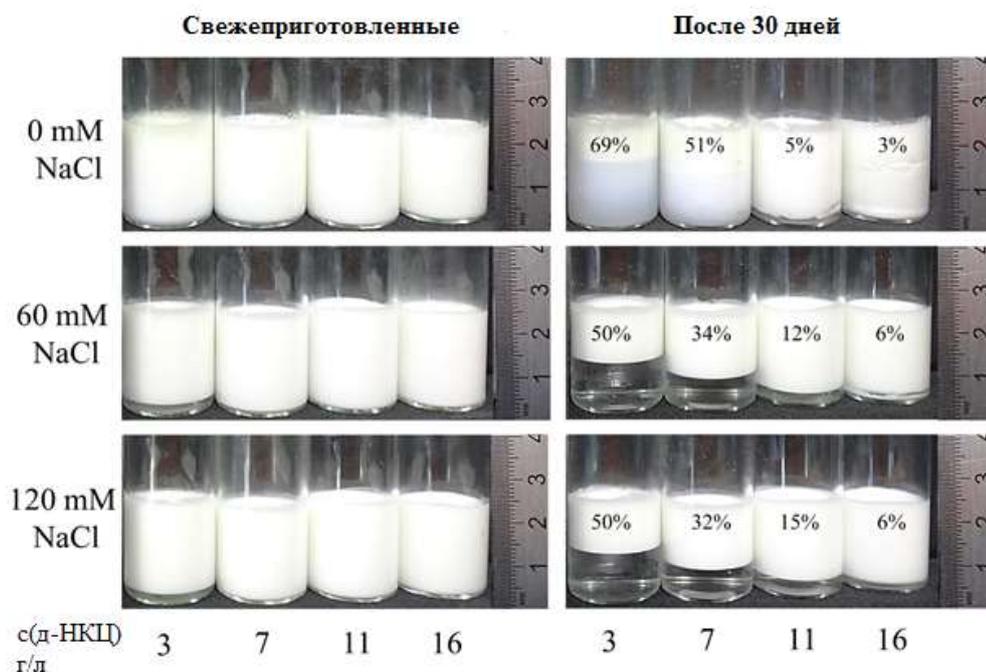


Рисунок 156. Фотографии эмульсий Пикеринга (свежеприготовленные и после месяца хранения) при различных концентрациях д-НКЦ и NaCl. Надписи на банках означают ИЭ (%).

В отсутствие электролита (рис. 156), увеличение содержания д-НКЦ с 3 до 7 г/л приводит к уменьшению ИЭ с 69 до 51%, т.е. к увеличению толщины эмульсионного слоя. При этом нижний водный слой является непрозрачным, что свидетельствует о наличии в нем не перешедших на межфазную поверхность нанокристаллов целлюлозы. Последнее является следствием высокого дзета-потенциала частиц д-НКЦ, способствующего их электростатическому отталкиванию и препятствующего образованию плотного стабилизирующего слоя на поверхности раздела масло/вода (рис. 157 а). То есть в данном случае размещение частиц д-НКЦ на поверхности микрокапель масла менее плотное вследствие процессов взаимного отталкивания. Увеличение концентрации д-НКЦ до 11-16 г/л привело к увеличению доли эмульсионного слоя (ИЭ снижается до 3-5%). Одновременно с этим отмечено снижение абсолютного значения дзета-потенциала капель сформированной эмульсии (рис. 157а), не связанное со значимым увеличением концентрации электролита (электропроводность систем во всем диапазоне находится в диапазоне 4-8 мкСм/см). Наблюдаемое снижение ИЭ на порядок величины свидетельствует о качественном изменении системы. В данном случае с увеличением концентрации частиц, происходит формирование агрегатов частиц, сопровождающейся также увеличением вязкости системы.

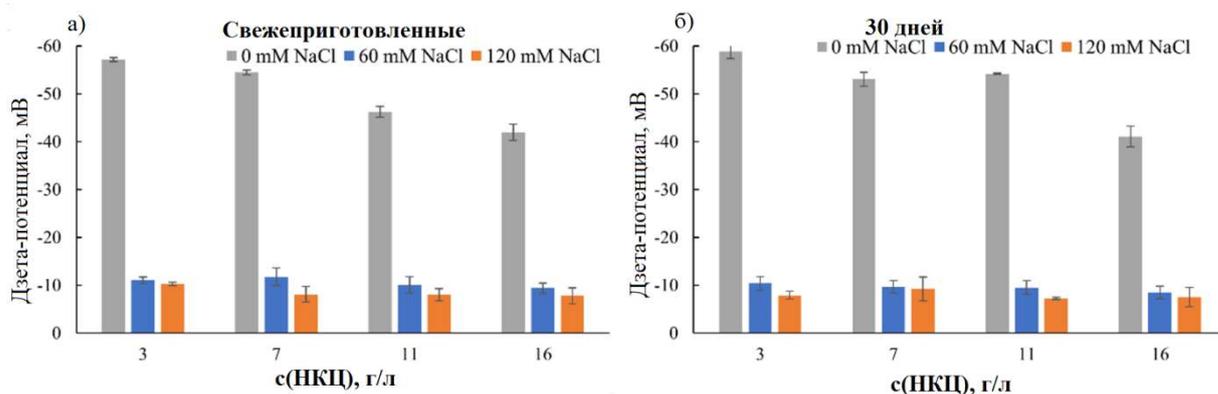


Рисунок 157. Влияние хранения, концентрации д-НКЦ и NaCl на дзета-потенциал капель эмульсии Пикеринга оливковое масло в воде.

При этом необходимо отметить, что увеличение концентрации частично ацетилированной НКЦ стержневидной формы в интервале 2-16 г/л не привело к сильному изменению ИЭ (40-50% во всем диапазоне концентраций). Это может быть связано с тем, что дисковидные более свободно образуют агрегаты т.к. площадь зацепления выше и выше энергия связи в планарных агрегатах чем у стержневидных и сферических частиц [377]. Таким образом, использование дисковидных частиц вместо стержневидных позволяет получить более высокую объемную долю эмульсии (до 97%) в отсутствии электролита при концентрации д-НКЦ  $\geq 11$  г/л.

Таким образом, увеличение концентрации д-НКЦ в водной фазе способствует ее переходу на межфазную поверхность и увеличению объема стабильной эмульсии. Это может быть связано с формированием в результате увеличения концентрации частиц более крупных планарно-ориентированных агломератов дисковидных частиц, способных более эффективно сорбироваться на поверхности раздела масло/вода.

После 30 дней хранения, у эмульсий, содержащих 3 и 11 г/л НКЦ наблюдается увеличение среднего размера капель ( $p < 0.05$ ), свидетельствующее о возможной коалесценции (рис. 156). Тем не менее, достоверного изменения размеров капель в эмульсиях 7 и 16 г/л не произошло ( $p > 0.05$ ).

С введением электролита сохраняется тенденция уменьшения ИЭ с увеличением концентрации НКЦ, при этом концентрация электролита в диапазоне 60-120 мМ не влияет на объемную долю эмульсионного слоя (рис. 156). Известно, что электролиты способны снижать дзета-потенциал нанокристаллов целлюлозы в водной среде и на границе раздела масло/вода, уменьшая электростатическое отталкивание между ними. На рис. 157а видно, что дзета-потенциал капель эмульсии в присутствии 60 мМ NaCl резко уменьшается. Снижение силы электростатического отталкивания между нанокристаллами д-НКЦ способствует более полному переходу

наночастиц из водной фазы на поверхность капли и формированию там плотного стабилизирующего слоя. В результате при концентрации НКЦ  $\leq 7$  г/л наблюдается уменьшение ИЭ по сравнению с системами без электролита, однако изменение ИЭ в системах 11 и 16 г/л незначительно

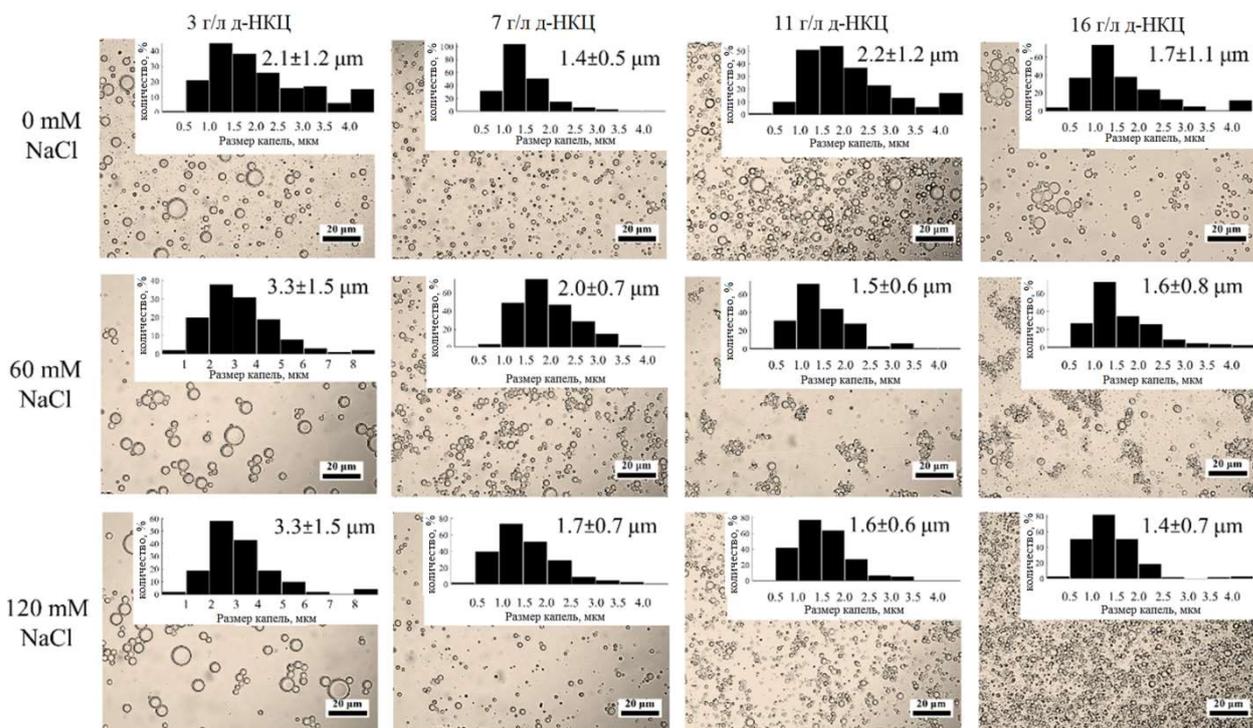


Рисунок 158. Микрофотографии эмульсий Пикеринга после месяца хранения при различных концентрациях NaCl и д-НКЦ. На вставках показаны гистограммы распределения капель и среднего диаметра со стандартным отклонением.

Как видно из рисунка 158, на эмульсообразование сильное влияние оказывают ионы фонового электролита. Ранее в работах [378] было показано, что ионы фонового электролита принимают активное участие в нейтрализации поверхностного заряда нанокристаллов целлюлозы и, как следствие, в их структурировании на поверхности раздела масло/вода за счет координационных взаимодействий при формировании эмульсий Пикеринга. Для исследования этого эффекта нами проведено потенциметрическое титрование эмульсий в зависимости от концентрации ионов фонового электролита и способа его введения. В частности, электролит вводили в эмульсию, сформированную без электролита, либо проводили титрование эмульсий, сформированных в присутствии электролита. На основании данных потенциметрического титрования, проведен расчет изменения адсорбции Гиббса ( $\Gamma_H$ ) в зависимости от pH, концентрации фонового электролита и способа введения в эмульсию (рис. 159).

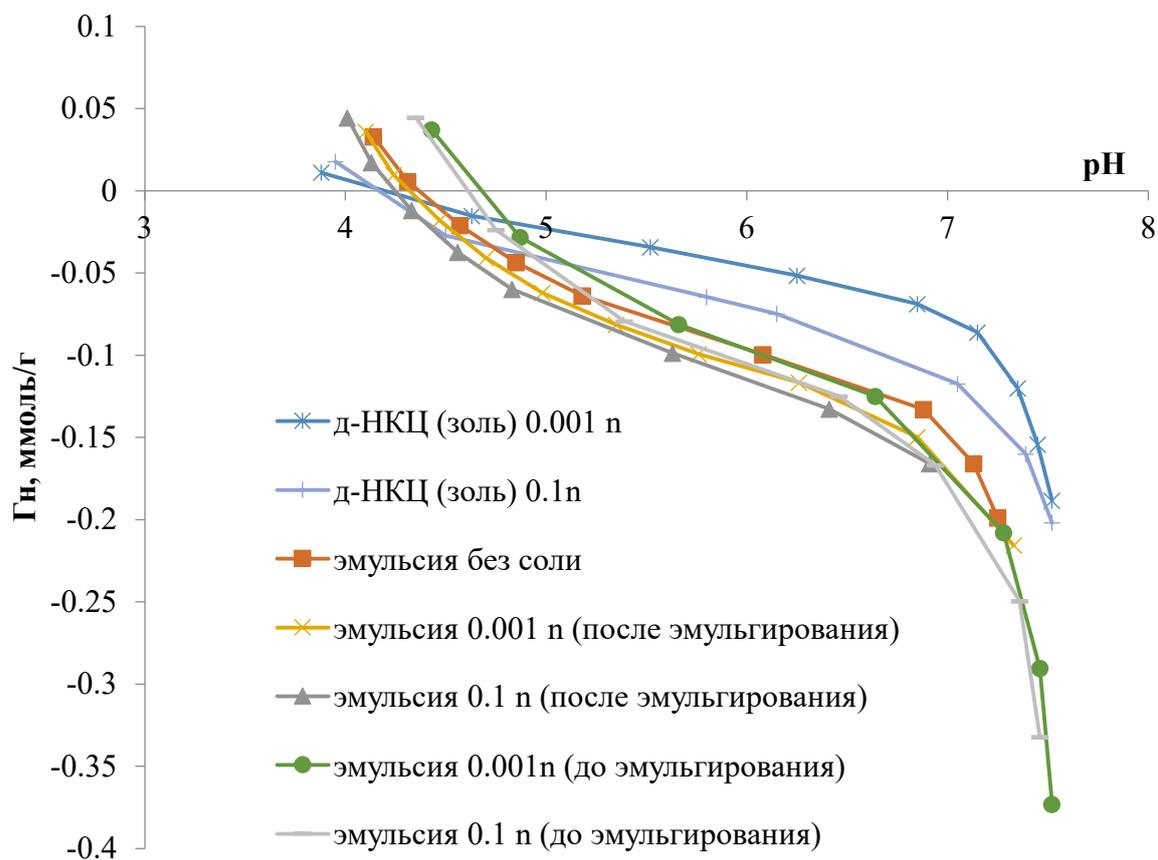


Рисунок 159. Изменение адсорбции Гиббса для золя д-НКЦ и эмульсий с вазелиновым маслом на его основе в зависимости от pH, концентрации фонового электролита (NaCl) и способа введения его в эмульсию.

Начальная точка титрования всех исследуемых систем располагается в области положительных значений Гн (рис. 159), что свидетельствует об участии катионов фонового электролита в нейтрализации поверхностного заряда наночастиц [44]. Увеличение адсорбции Гиббса при переходе от золя к эмульсии можно объяснить деагрегацией наночастиц д-НКЦ в водной среде, при воздействии УЗ и последующем равномерном их распределении по поверхности капель масла при формировании эмульсии Пикеринга. Отрицательно заряженные нанокристаллы располагаются в электростатическом равновесии на поверхности раздела масло/вода в соответствии с гидрофильно/гидрофобным балансом. Катионы фонового электролита, нейтрализуя поверхностный заряд, смещают это равновесие и способствуют образованию координационных взаимодействий между кислотными центрами кристаллов д-НКЦ. При этом вклад катионов в нейтрализацию поверхностного заряда уменьшается с ростом pH и увеличением ионизации поверхности за счет диссоциации поверхностных OH-групп, о чем свидетельствует практически одинаковый ход кривых титрования эмульсий при  $\text{pH} > 7$ .

В таблице 33 приведены результаты расчетов констант ионизации ( $pK_i$ ) и соответствующее им количество кислотно-основных центров ( $q_i$ ) для исследуемых систем. Количество кислотно-основных центров с  $pK_{COOH} \approx 4$  для разных исследуемых систем в начальный момент титрования зависит от наличия фонового электролита в исходной дисперсной системе. Данный факт подтверждает участие катионов фонового электролита в нейтрализации отрицательного заряда на поверхности д-НКЦ ( $-S-$ ), возникающего в результате диссоциации карбоксильных групп:

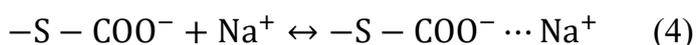
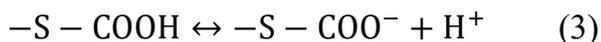
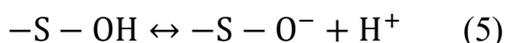


Таблица 33. Константы ионизации ( $pK_i$ ) и соответствующее им количество кислотно-основных центров ( $q_i$ ) для исследуемых систем.

Образец	$pK_i, \Delta \pm 0.15$	$q_i, \Delta \pm 0.005$ (ммоль/г)
Золь д-НКЦ	4.25	0.155
	7.40	0.240
Эмульсия без NaCl	4.55	0.124
	6.50	0.192
Эмульсия (NaCl после эмульгирования)	4.40	0.147
	6.50	0.192
Эмульсия (NaCl до эмульгирования)	4.70	0.169
	6.80	0.209

При  $pH > 6$ , на поверхности д-НКЦ, имеется второй кислотно-основной центр с  $pK_{OH} \approx 6.4$  (для эмульсий) (табл. 33). Количество этого центра практически не зависит от концентрации фонового электролита и его можно соотнести с депротонированием гидроксильных групп с увеличением  $pH$ :



Повышение активности кислотно-основных центров для эмульсий ( $pK_{OH}=6.5$ ) по сравнению с золей ( $pK_{OH}=7.4$ ) можно объяснить большей их доступностью на поверхности капли масла по сравнению с частично агрегированными наночастицами в золе.

В целом необходимо отметить, что небольшие различия в значениях  $pK_i$  и количества кислотно-основных центров для различных способов приготовления эмульсий, свидетельствуют о том, что фоновый электролит дифференцировано влияет на формирование структуры эмульсии Пикеринга. Определяющим влиянием

электролита будет координационное взаимодействие с нанокристаллами д-НКЦ при формировании 2D-структур на поверхности капли масла эмульсии. Формирование 3D-сети между каплями масла за счет катионов фонового электролита будет ограничено, по сравнению со стержневидной формой НКЦ. Для которой наблюдается смещение  $pK_i$  с 3.95 (НКЦ) до 4.85 (эмульсия НКЦ) и уменьшение количества реакционных центров, участвующих в сорбции фонового электролита с 0.245 до 0.05 ммоль/г при увеличении концентрации NaCl.

Таким образом, отмечено разнонаправленное в зависимости от формы частиц изменение количества кислотно-основных центров на поверхности НКЦ в гидрозоле и на поверхности масляных капель. Так, при переходе наночастиц из объема на поверхность масло/вода в случае стержневидных нанокристаллов отмечено уменьшение количества кислотно-основных центров, в то время как для дисковидных – увеличение. Этот фактор можно связать с различной степенью агрегации нанокристаллов различной формы в исходных дисперсиях. Стержневидные кристаллы в меньшей степени агломерированы в водной среде, поэтому переход на поверхность масло/вода приводит к уменьшению количества кислотно-основных центров за счет нахождения их части в контакте с масляной фазой. В большей степени агломерированные дисковидные кристаллы в процессе эмульгирования под действием ультразвука дополнительно диспергируются и равномерно распределяются по поверхности масляных капель, что ведет к увеличению количества кислотно-основных центров.

Также необходимо учитывать, что для формирования стабильных эмульсий частица должна хорошо смачиваться как гидрофильной, так и гидрофобной составляющей. В работе [122] показано, что кристаллические грани наноцеллюлоз структурно неэквивалентны, и амфифильность целлюлоз Ia и Ib, основывается на (200)  $\beta$  / (220)  $\alpha$ -гидрофобной краевой плоскости. Поскольку в случае дисковидной частицы, ее длина значительно меньше, чем у стержневидных нанокристаллов, то это уменьшает площадь гидрофобной плоскости и она меньше погружается в масло, оставляя больше доступных кислотно-основных групп на гидрофильной поверхности.

#### *6.4.3 Формирование эмульсий Пикеринга в системе нефть/вода, стабилизированных нанокристаллической целлюлозой с частично ацетилированной поверхностью*

Вопросы формирования эмульсий Пикеринга в системе масло/вода, стабилизированных наночастицами целлюлозы подробно изучены для различных

модельных и природных гидрофобных соединений: гексадекан, стирол [380], додекан [381] пальмовое масло [182] и пр. Практически не исследовано формирование указанных коллоидных дисперсий в системе сырая нефть/вода. В настоящий момент, вопросы формирования эмульсий для нефть-содержащих систем, в основном касаются проблем отделения воды от сырой нефти [383]. Авторы [384-386] указывают, что для подобных объектов, работы осложняются наличием природных эмульгаторов (жирных кислот, асфальтенов), а также высокодисперсных минеральных частиц (глинистые минералы, кварц и др.), способных образовывать собственные эмульсии Пикеринга [379].

В качестве компонента эмульсии использовали сырую нефть Усинского нефтяного месторождения, Республика Коми (плотность  $877.5 \text{ кг/м}^3$ , массовые доли парафинов, смол и асфальтенов 7.2, 15.7, 3.8%, соответственно; массовая концентрация  $\text{Cl}^-$  -  $22.1 \text{ мг/дм}^3$ ; массовые доли сероводорода и метилэтилмеркаптанов 9.7 и  $6.2 \text{ млн}^{-1}$ , соответственно). Для исследования условий формирования эмульсий проводилось варьирование следующих параметров: соотношение исходных компонентов, концентрации  $\text{NaCl}$  в объеме, pH исследуемой системы.

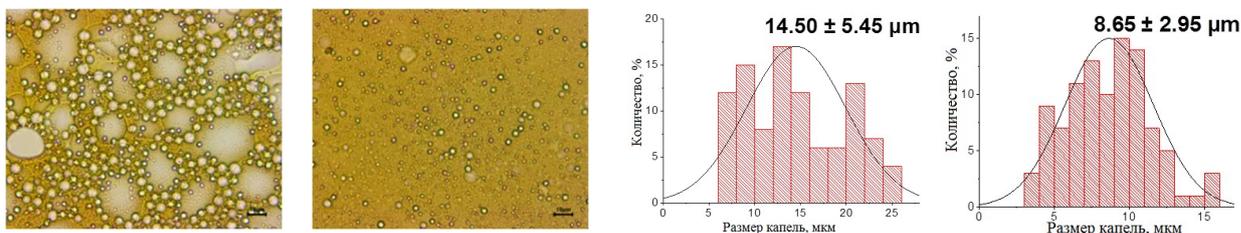
Эмульсии нефти в воде, стабилизированные частично ацелированной (Ац-НКЦ) и нативной (Н-НКЦ) нанокристаллической целлюлозой были получены методом ультразвукового диспергирования. Объемное соотношение масляной и водной фаз было зафиксировано и составляло 30:70 для всех образцов. Диспергирование образцов производилось при частоте  $22750 \pm 500 \text{ Гц}$  и мощности звука 1000 Вт (УЗ генератор ИЛ 10, Россия) в течение 180 сек при охлаждении на водяной бане во избежание перегрева смеси.

На рисунке 160 представлено изменение размера капель эмульсии для систем сырая нефть/вода и вазелиновое масло/вода, в зависимости от массовой доли нанокристаллов целлюлозы и концентрации фонового электролита.

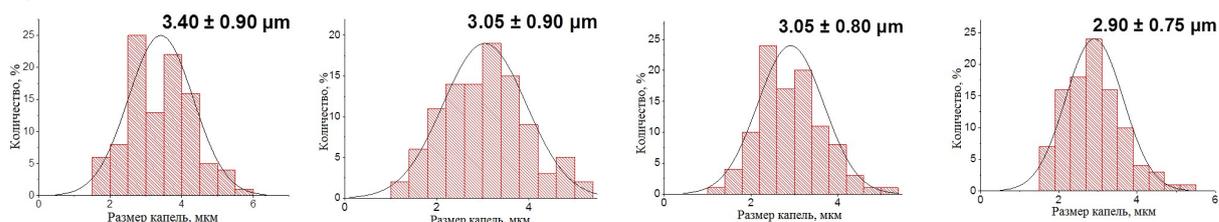
Для эмульсий в системе нефть/вода, содержащей нанокристаллы целлюлозы в количестве  $3.5 \text{ мг/см}^3$ , в отсутствие фонового электролита, наблюдается формирование обратных эмульсий (рис. 160а). Это связано с имеющимися в нефти эмульгаторами – асфальтенами (табл. 34). С увеличением концентрации  $\text{NaCl}$ , происходит переход к формированию прямых эмульсий Пикеринга (при  $c(\text{NaCl}) \leq 0.05 \text{ n}$ ). Из литературы известно [380], что катионы фонового электролита участвуют в формировании 2D-сети из нанокристаллов, на поверхности капель эмульсии. При этом, с увеличением количества катионов, наблюдается уменьшение электростатического отталкивания между отрицательно заряженными нанокристаллами что приводит к уменьшению расстояния между частицами. Этим

можно объяснить уменьшение размеров капель эмульсии в системе сырая нефть/вода при увеличении концентрации фонового электролита.

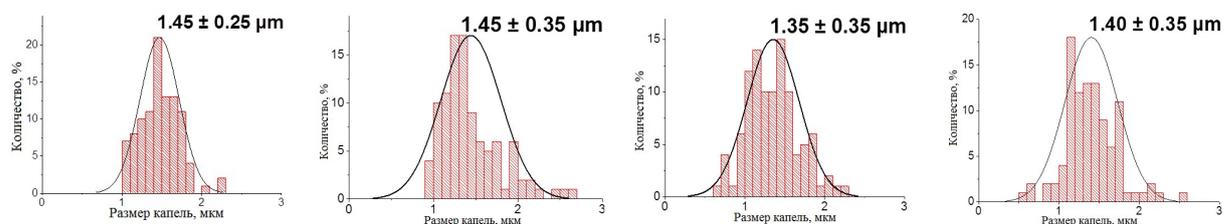
а)



б)



в)



$c(\text{NaCl}) = 0 \text{ n}$

0.01n

0.05n

0.5n

Рисунок 160. Изменение размера капель эмульсии в системе нефть/вода, по данным оптической микроскопии, в зависимости от содержания Ац-НКЦ: а) 3.5; б) 7; в) 14 мг/см<sup>3</sup>.

С увеличением массовой доли Ац-НКЦ в системе (рис. 160б, 160в) происходит уменьшение размеров капель эмульсии, за счет формирования более плотных 2D-структур. Для системы нефть/вода с содержанием нанокристаллов 7 мг/см<sup>3</sup> средний размер капель составляет 3 мкм, а в случае содержания Ац-НКЦ 14 мг/см<sup>3</sup> – уменьшается до 1.5 мкм. Дальнейшее увеличение концентрации Ац-НКЦ не приводит к заметному уменьшению размеров капель эмульсии. Использование нанокристаллов целлюлозы с частично ацелированной поверхностью, в отличие от ее сульфатированных форм [387] позволило уменьшить размер капель эмульсии нефти в 10 раз с 20 мкм до 1.5 мкм. Данный результат можно объяснить формированием более плотной сети из нанокристаллов (Ац-НКЦ) целлюлозы на поверхности нефти за счет меньшей силы электростатического отталкивания по

сравнению с сульфатированной НКЦ ( $\xi$ -потенциал (Ац-НКЦ) -35 мВ), а S-НКЦ (-50 мВ) [357].

Для всех исследуемых систем, при концентрации целлюлозы от 7 мг/см<sup>3</sup>, наблюдалось формирование устойчивых во времени эмульсий. Поэтому в экспериментах по изучению кислотно-основной и биологической устойчивости использовались системы с содержанием нанокристаллов 7 мг/см<sup>3</sup>, как минимальная и достаточная концентрация Ац-НКЦ, необходимая для формирования устойчивых во времени эмульсии.

В природных условиях, на формирование и устойчивость эмульсий может оказывать рН среды. Например, на арктических территориях в условиях медленного разложения органики, в водоемах содержится большое количество гуминовых и фенольных кислот, приводящее к их закислению. На рисунке 161 представлено изменение структуры эмульсий в зависимости от рН среды.

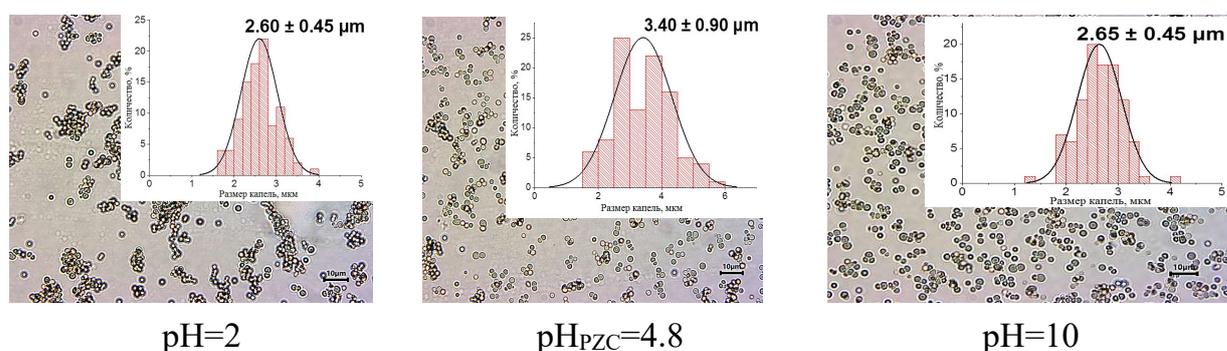


Рисунок 161. Микрофотографии эмульсий в системе нефть/вода, стабилизированных Ац-НКЦ, по данным оптической микроскопии, при различных рН (время выдержки эмульсий – 120 минут).

При изменении рН эмульсии происходит уменьшение среднего размера капле эмульсии (рис. 161), что может быть объяснено описанным выше электролитным эффектом. При котором, в случае увеличения рН, катионы добавленной щелочи (0.1н NaOH) нейтрализуя поверхностный заряд на поверхности Ац-НКЦ позволяют сформировать более однородную и плотную 2D поверхностную структуру. При уменьшении рН (0.1н HCl), протоны сильной кислоты приводят к подавлению диссоциации поверхностных кислотно-основных центров (карбоксильные и гидроксильные группы), что приводит к формированию агломерированной структуры капле эмульсии. Как видно из рисунка 161 изменение рН оказывает существенное влияние на морфологические параметры геометрические размеры микрокапель эмульсий Пикеринга на основе Ац-НКЦ.

Поэтому, на формирование подобных систем, кислотно-основные взаимодействия оказывают существенное влияние.

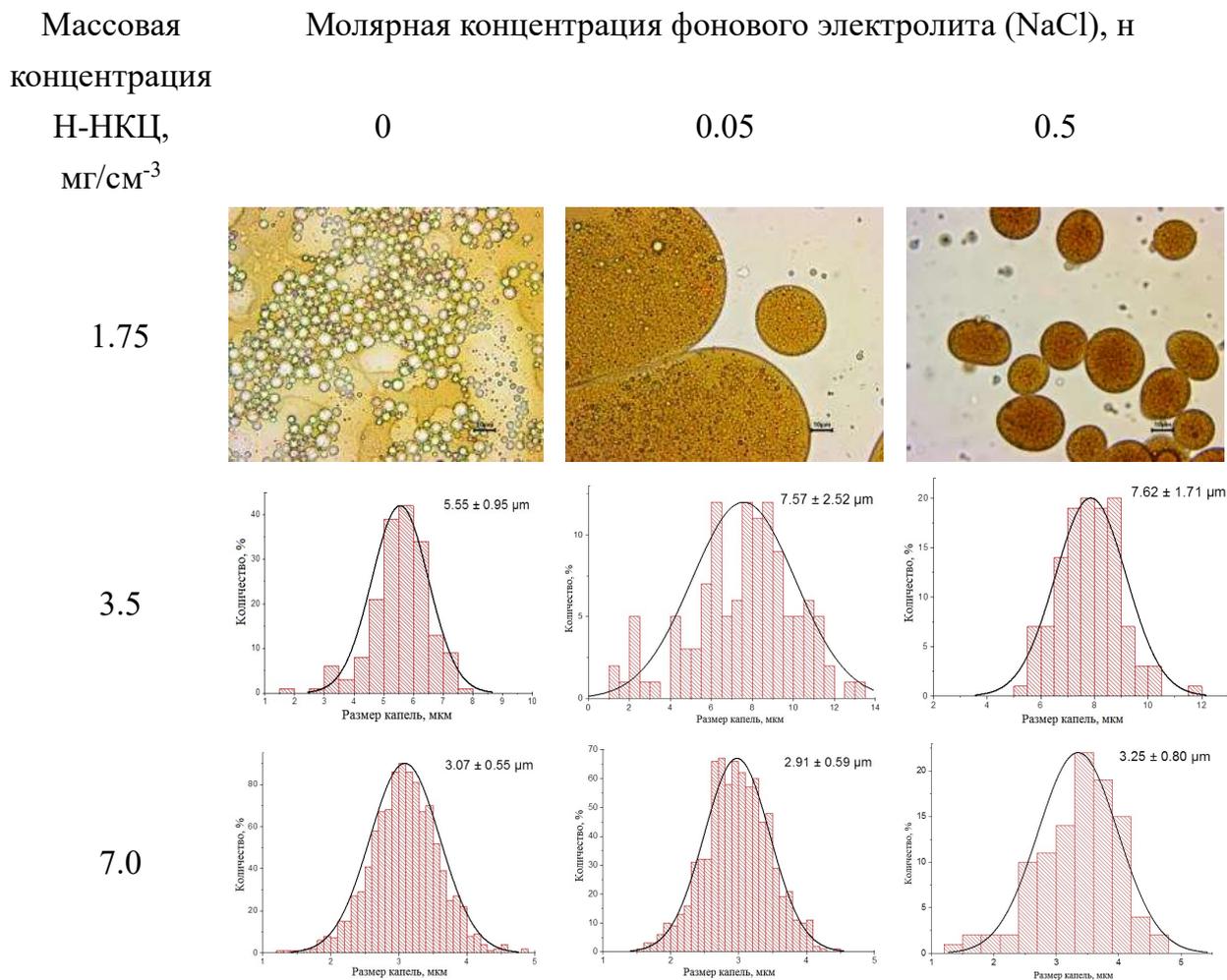


Рисунок 162. Микрофотографии и размеры капель эмульсии при различном содержании фонового электролита (NaCl) и нативной нанокристаллической целлюлозы (Н-НКЦ).

На рисунке 162 представлено определенное по микрофотографиям изменение размера капель эмульсии для системы сырая нефть/вода, стабилизированных Н-НКЦ в зависимости от массовой доли целлюлозных частиц и концентрации фонового электролита. Вычисление среднего диаметра капель, среднеквадратичного отклонения их диаметров, а также построение гистограмм производилось только для эмульсий прямого типа.

При концентрации Н-НКЦ 1.75 мг/мл в исследуемых концентрациях фонового электролита, наблюдается формирование обратных эмульсий. Это связано с имеющимися в нефти эмульгаторами – асфальтенами, доля которых составляет 3.8 мас.%. С увеличением массовой концентрации частиц происходит формирование прямых эмульсий Пикеринга (при  $c(\text{NaCl}) \leq 0.05$  н). В системе нефть/вода с

содержанием  $3.5 \text{ мг/см}^3$  Н-НКЦ средний размер капель составляет  $6.9 \pm 2.0 \text{ мкм}$ , а при  $7.0 \text{ мг/см}^3$  уменьшается до  $3.1 \pm 1.0 \text{ мкм}$ . На основании полученных данных с учетом вышеуказанных критериев оптимальным составом характеризуется эмульсия, содержащая  $3.5 \text{ мг/мл}$  Н-НКЦ и не содержащая электролит (формирование эмульсии прямого типа при минимальном содержании целлюлозных наночастиц и электролита с диаметром капель в диапазоне  $1 \div 20 \text{ мкм}$ ).

Как было показано ранее по результатам изучения дзета-потенциала и кислотно-основных свойств, гидрозоли Н-НКЦ характеризуются сравнительно низкой агрегативной устойчивостью по сравнению с гидрозолями Ац-НКЦ, которая приводит к нестабильности свойств, получаемых с их участием эмульсий в системе нефть/вода. Это усложняет планирование и проведение экспериментов, особенно длительных, связанных с биологическими системами. Вследствие этого для дальнейшего изучения свойств были использованы эмульсии, содержащие нанокристаллы целлюлозы с ацелированной поверхностью, как более устойчивые со стабильными коллоидно-химическими характеристиками.

В экспериментах по изучению кислотно-основной и биологической устойчивости эмульсий использовались системы с содержанием Ац-НКЦ  $7 \text{ мг/см}^3$ , как минимальная концентрация НКЦ, необходимая для формирования устойчивых систем.

Изменение кислотно-основных свойств (рис. 163) изучали с использованием нефти и модельного соединения – вазелинового масла, имеющего близкие значения по плотности ( $0.880$  и  $0.877 \text{ г/см}^3$  соответственно). Вазелиновое масло является смесью предельных углеводородов  $C_{11}-C_{15}$ , что позволяет исключить влияние полярных молекул нефти при формировании эмульсии.

На рисунке 163 представлены данные изменения адсорбции Гиббса протонов ( $\Gamma_H$ ) для водных дисперсий нанокристаллов целлюлозы Ац-НКЦ, эмульсий Пикеринга содержащих сырую нефть и вазелиновое масло в зависимости от рН среды и концентрации фонового электролита.

В диапазоне рН от  $3.5$  до  $7.5$  все эмульсии устойчивы. В случае водного золя Ац-НКЦ, при концентрации фонового электролита  $0.001$  и  $0.1n$ , начальная точка (без добавления титранта) находится в положительной области значений адсорбции Гиббса, что свидетельствует о специфической сорбции катиона на поверхности нанокристаллов. С увеличением концентрации фонового электролита, как известно из литературы [122], наблюдается уменьшение эффекта отталкивания отрицательно заряженных частиц и формирования более плотных агломератов, за счет частичной нейтрализации поверхностного заряда катионами. Это объясняет снижение значений адсорбции Гиббса протонов для водных дисперсий нанокристаллов целлюлозы с

0.08 до 0.006 ммоль/г с увеличением концентрации соли. Дополнительное взаимодействие полярных молекул нефти с нанокристаллами целлюлозы приводит к значительному смещению точки нулевого заряда поверхности целлюлозы с 3.9 до 4.9 единиц рН. Значение адсорбции Гиббса протонов, при этом, практически не зависит от концентрации ионов фонового электролита.

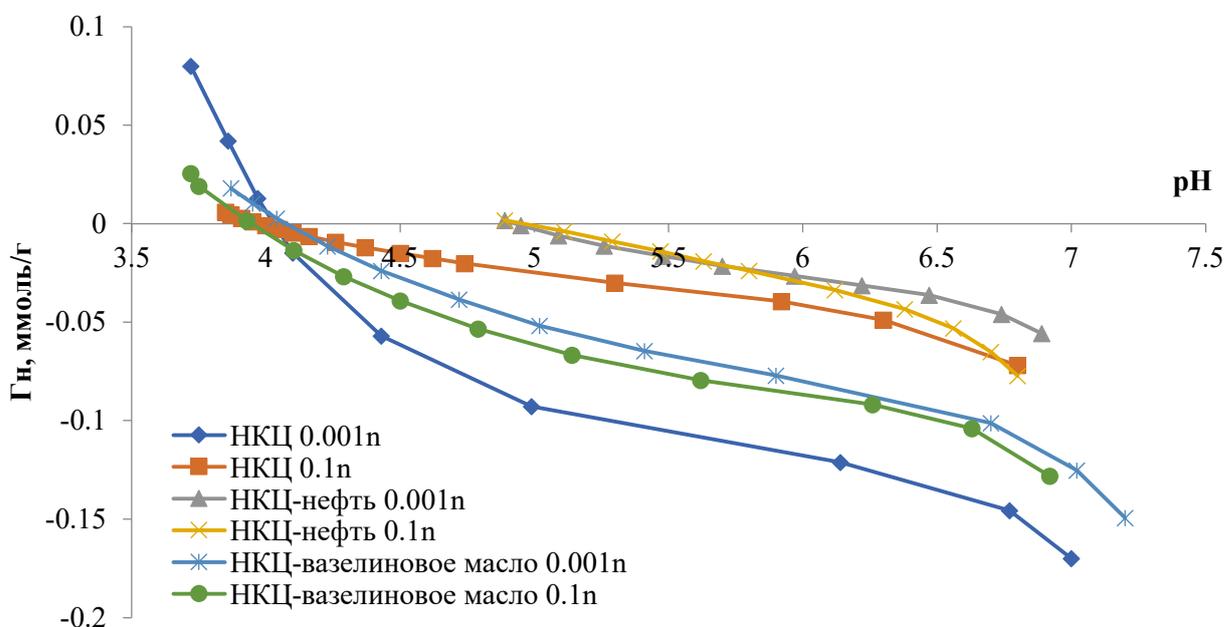
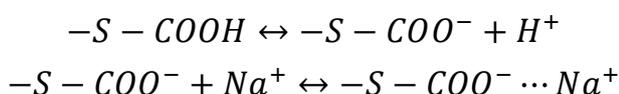


Рисунок 163. Изменение адсорбции протонов в эмульсиях сырая нефть/вода и вазелиновое масло/вода стабилизированных Ац-НКЦ, в зависимости от рН, концентрации фонового электролита (NaCl).

В таблице 34 представлены данные расчетов констант поверхностного комплексообразования ( $pK_i$ ), их концентрации ( $q_i$ ) и плотности распределения активных кислотно-основных центров на поверхности для исследуемых систем.

Количество кислотно-основных центров с  $pK_{COOH} \approx 4$ , в случае Ац-НКЦ, существенно зависит от концентрации фонового электролита в исходной дисперсной системе (табл. 34). С увеличением концентрации NaCl, их количество уменьшается с 0.245 ммоль/г (0.001 н NaCl) до 0.06 ммоль/г (0.1 н NaCl). Данный факт, свидетельствует об участии катионов фонового электролита в нейтрализации отрицательного заряда на поверхности Ац-НКЦ ( $-S^-$ ), возникающего в результате диссоциации карбоксильных групп:



При  $pH > 6$  на поверхности Ац-НКЦ имеется второй кислотно-основной центр с  $pK \approx 6.4$ . Количество ( $q_i$ ) этого центра практически не зависит от

концентрации фонового электролита, и мы предполагаем, что в нашем случае, его можно соотнести с депротонированием гидроксидов, активированных близлежащими карбоксильными группами, с увеличением pH:



Таблица 34. Значения констант ионизации поверхностных групп Ац-НКЦ и эмульсий Пикеринга ( $pK_i$ ), их концентрация ( $q_i$ ) и плотность распределения активных кислотно-основных центров на поверхности ( $N_s$ ).

Состав	$c(\text{NaCl}), \text{ н}$	$pK_i, \Delta \pm 0.15$	$q_i, \text{ моль/г. } \Delta \pm 0.005$	$N_s, \text{ мест/нм}^2$
Ац-НКЦ	0.001	$pK_{\text{COOH}}=3.95$	$q_{\text{COOH}}=0.245$	0.354
		$pK_{\text{OH}}=6.35$	$q_{\text{OH}}=0.035$	0.051
	0.1	$pK_{\text{COOH}}=3.95$	$q_{\text{COOH}}=0.060$	0.087
		$pK_{\text{OH}}=6.50$	$q_{\text{OH}}=0.030$	0.043
Ац-НКЦ – вазелиновое масло	0.001	$pK_{\text{COOH}}=4.85$	$q_{\text{COOH}}=0.095$	0.137
		$pK_{\text{OH}}=6.50$	$q_{\text{OH}}=0.030$	0.043
	0.1	$pK_{\text{COOH}}=4.85$	$q_{\text{COOH}}=0.105$	0.152
		$pK_{\text{OH}}=6.50$	$q_{\text{OH}}=0.035$	0.051
Ац-НКЦ - нефть	0.001	$pK_{\text{COOH}}=5.60$	$q_{\text{COOH}}=0.057$	0.082
		$pK_{\text{OH}}=6.65$	$q_{\text{OH}}=0.032$	0.046
	0.1	$pK_{\text{COOH}}=5.60$	$q_{\text{COOH}}=0.053$	0.077
		$pK_{\text{OH}}=6.55$	$q_{\text{OH}}=0.045$	0.065

Из данных таблицы 34 следует, что в случае наноцеллюлозы, с увеличением концентрации фонового электролита, за счет сорбции катиона, в 4 раза уменьшается количество активных центров в соответствии с равновесием, связанным с диссоциацией поверхностных COOH- групп. В случае эмульсии с вазелиновым маслом, примерно 60% поверхностно-активных центров участвует в формировании 2D-сети на границе раздела масло/вода, что смещает константу равновесия практически на порядок ( $pK_{\text{COOH}}$  с 3.95 до 4.85). Величины  $pK_{\text{COOH}}$  и их концентрация ( $q_{\text{COOH}}$ ), в подобной эмульсии, практически не зависят от концентрации фонового электролита. Это можно объяснить тем, что катионы фонового электролита, нейтрализуя силы отталкивания между нанокристаллами целлюлозы, находятся с ними в определенном равновесии и способствуют лучшему удержанию наночастиц на границе раздела масло/вода. Как следствие, на поверхности капли эмульсии, с увеличением концентрации катиона может находиться больше нанокристаллов целлюлозы, поэтому, наблюдается смещение кривых титрования в более кислую

область и увеличение адсорбции Гиббса протонов в начальной точке титрования при увеличении концентрации соли.

Соединения с полярными группами сырой нефти, дополнительно взаимодействуют с поверхностными центрами целлюлозы, при образовании эмульсии. Это приводит к дополнительному смещению диссоциации карбоксильных групп до  $pK_{COOH}=5.6$  и уменьшению соответствующих этому равновесию центров с 0.14 (для вазелинового масла) до 0.08 мест/нм<sup>2</sup>. Подобные взаимодействия также приводят к увеличению  $pK_{OH}$  по сравнению с эмульсией, содержащей вазелиновое масло и водную дисперсию нанокристаллов целлюлозы.

Проведена оценка биодegradации эмульсий сырой нефти, стабилизированных частично ацелированной НКЦ автохтонными микроорганизмами. Исследования проводили в фосфатном буфере (массовая доля аммонийного азота – 10%, массовая доля общих фосфатов, в пересчете на P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 25%; массовая доля калия, в пересчете на K<sub>2</sub>O – 25%) в течение 30 дней при температуре 21±1 °С. Инокулянт микроорганизмов представлял собой культуру нефтеокисляющих коринеформных бактерий *Rhodococcus egvi* (штамм выделен из загрязненной нефтью почвы участка аварияного разлива нефти в Усинском районе Республики Коми). Количество внесенных в 30 мл буфера инокулянта и эмульсий, содержащих 3.5, 7.0, 14.0 мг/см<sup>3</sup> Ац-НКЦ, составляло 1.00±0.05 мл и 380±5 мкл, соответственно. Электролит в исходные эмульсии не добавляли.

На поверхности воды нефть образует пленку, способную создать условия кислородного дефицита (рис. 164). Наночастицы в эмульсии Пикеринга позволяют разорвать эту пленку, при этом нефть локализуется на границе фаз воды и воздуха в виде отдельных сферических образований (рис. 164), что обеспечивает частичный контакт водной фазы с воздухом.

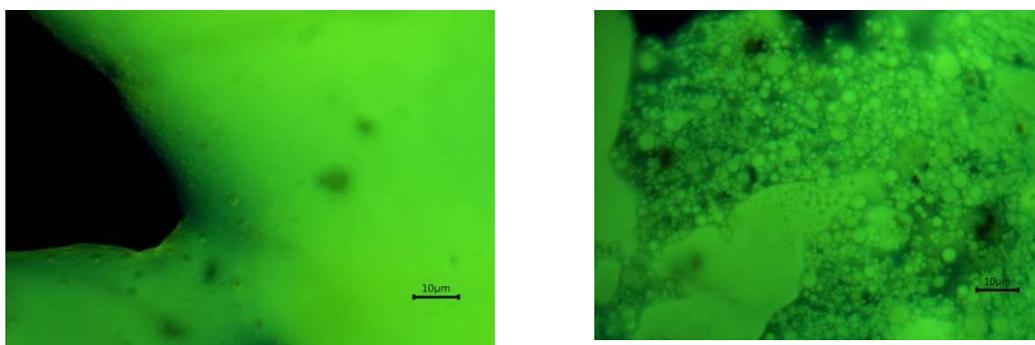


Рисунок 164. Оптические микрофотографии фрагмента пленки нефти, отобранной с водной поверхности, (слева – исходная нефть, справа – в виде эмульсии Пикеринга, стабилизированной Ац-НКЦ ×1500).

Оптическая микроскопия (рис. 165) показала, что во всех образцах эмульсий, стабилизированных наночастицами целлюлозы при разных концентрациях, наблюдались признаки разрушения и деформации микрокапель после внесения инокулянта. Окрашивание метиленовым синим позволило обнаружить присутствие колоний микроорганизмов размером 10–15 мкм.

Анализ содержания углеводородов по данным газовой хроматографии (газовый хроматограф «КРИСТАЛЛ 5000», Россия, с пламенно-ионизационным детектором; идентификацию n-алканов проводили с использованием смеси Alkanes Calibration Standard (Supelco, США), содержащей 30 n-алканов; расчет содержания n-алканов проводили методом внутреннего стандарта (декан)) показал, что через 30 суток в сырой нефти, не диспергированной в эмульсию (проба 1), их содержание снизилось на 18 % (табл. 35). Внесение инокулянта бактерий в пробе 2 способствовало уменьшению содержания углеводородной фракции на 36 %, что характеризует малую интенсивность разложения углеводородов из-за недостатка кислорода для процесса нефтеокисления и ограниченного контакта микроорганизмов с нефтяной пленкой в состоянии покоя. В эмульсиях, стабилизированных НКЦ (пробы 3, 4, 5), содержание углеводородов снизилось в среднем на 75%.

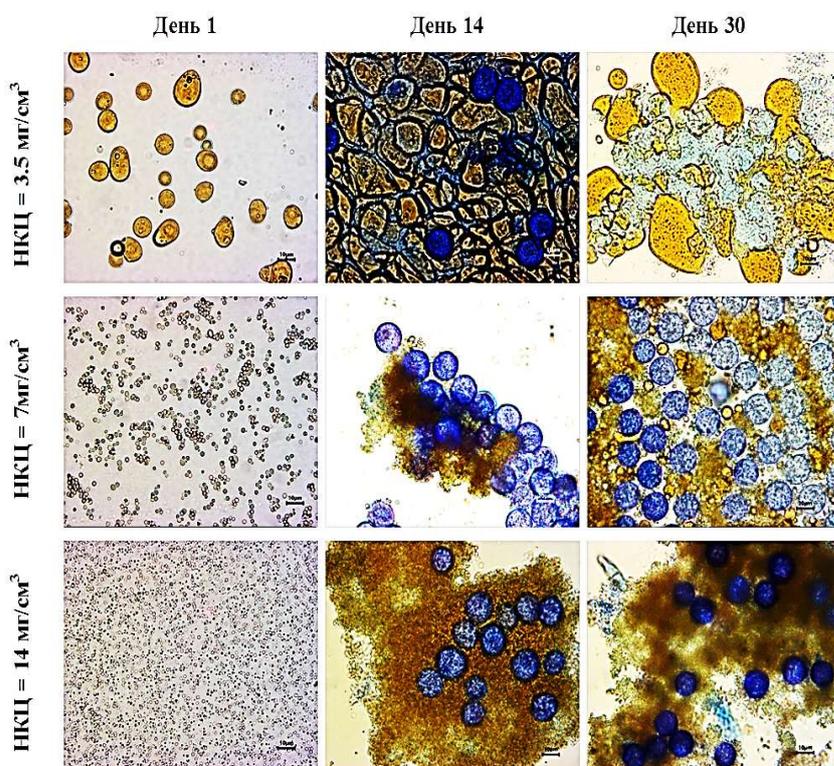


Рисунок 165. Микрофотографии нефтяной эмульсии через 1 день, 14 и 30 дней после внесения инокулянта. Синим цветом выделены колонии микроорганизмов.

Таблица 35. Анализ содержания углеводородов в пробах после 30 суток инкубирования.

Номер пробы	Наименование	Остаточное содержание углеводородов. %
1	Нефть без диспергирования	82±5
2	Инокулянт + нефть без диспергирования	64±5
3	Инокулянт + эмульсия нефти при массовой доле Ац-НКЦ 3.5 мг/см <sup>3</sup>	20±5
4	Инокулянт + эмульсия нефти при массовой доле Н Ац-НКЦ 7 мг/см <sup>3</sup>	19±5
5	Инокулянт + эмульсия нефти при массовой доле Ац-НКЦ 14 мг/см <sup>3</sup>	20±5

Методом газовой хроматографии показано (рис. 166), что по отношению к сырой нефти при биологической деструкции эмульсий нефти резко снижается содержание линейных алканов от C<sub>12</sub> до C<sub>34</sub>.

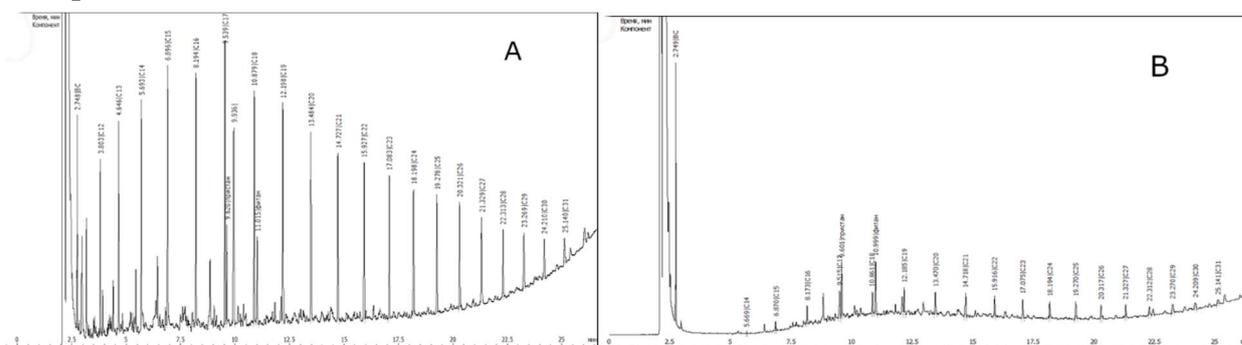


Рисунок 166. Анализ содержания углеводородов в эмульсии нефти до (А) и после (В) обработки биопрепаратом, методом газовой хроматографии.

Таким образом, установлено, что молекулы с полярными группами нефти, дополнительно взаимодействуют с поверхностными центрами целлюлозы, при образовании эмульсии. Это приводит к дополнительному смещению диссоциации карбоксильных групп до  $pK_{COOH}=5.6$  и уменьшению соответствующих этому равновесию активных центров с 0.14 (для вазелинового масла) до 0.05 мест/нм<sup>2</sup>. Подобные взаимодействия также приводят к увеличению  $pK_{OH}$  по сравнению с

эмульсией, содержащей вазелиновое масло и водную дисперсию нанокристаллов целлюлозы.

Исследована биодеструкция эмульсий, стабилизированных нанокристаллами целлюлозы с ацетилированной поверхностью, природными микроорганизмами в зависимости от соотношения компонентов в эмульсии. Показано, что формирование эмульсий Пикеринга на основе нефти и Ац-НКЦ обеспечивает условия для сохранения контакта водной среды с воздухом на границе раздела фаз, что способствует более эффективному окислению нефти бактериями *Rhodococcus egi* в аэробных условиях при наличии в среде минеральных солей азота, калия и фосфора. Хроматографическим анализом установлено, что остаточное содержание углеводов в эмульсии составляет 20–25 % после инкубирования с инокулянтом микроорганизмов в течение 30 дней.

### **6.5 Влияние кислотно-основных свойств поверхности гибридных материалов на основе НКЦ при формировании эмульсий Пикеринга**

Нанокристаллы целлюлозы при формировании микрокапли в эмульсии Пикеринга образуют на межфазной границе, за счет кислотно-основных взаимодействий, достаточно стабильные поверхностные структуры с варьируемыми характеристиками, за счет изменения рН, ионной силы, химии поверхности. Тем не менее, существенным недостатком НКЦ является высокий отрицательный поверхностный заряд в водной среде, не позволяющий формировать плотный стабилизирующий слой на границе раздела масло/вода ввиду сильного межчастичного отталкивания. Результатом этого является пониженная физическая стабильность эмульсий и склонность к коалесценции.

Предложены и изучены различные подходы для снижения межчастичного отталкивания в нанокристаллах целлюлозы с сульфатированной поверхностью, включая добавление низкомолекулярного электролита [373], химическую модификацию поверхности [388], введение противоположно заряженных твердых частиц [389], ПАВ [390], белков [391] и полимеров [388]. В нашем случае, отсутствие поверхностных сульфатных групп, частичное ацетилирование поверхности и близкие к нативной целлюлозе физико-химические характеристики поверхности приводят к снижению поверхностного заряда нанокристаллов и улучшению эмульгирующих свойств.

#### *6.5.1 Формирование эмульсий Пикеринга в системе подсолнечное масло/вода, стабилизированных комплексом Ац-НКЦ/хитозан*

Модификация поверхности НКЦ полимерами (полиэлектролитами) является перспективным способом стабилизации эмульсий Пикеринга. Одним из наиболее

интересных и подходящих полимеров в этом случае является хитозан, представляющий собой катионный полисахарид, обладающий антибактериальной и гомеостатической активностью, биоразлагаемостью, высокой стабильностью, отсутствием токсичности. Он является производным хитина – второго по распространенности полисахарида в природе [388]. В большинстве научных работ прибегают к различным способам функционализации как хитозана, так и НКЦ в виде ее сульфатированных или фосфорилированных производных.

Нами впервые получены эмульсии Пикеринга в системе подсолнечное масло/вода, на основе гидрозоля Ац-НКЦ смешанного с водным раствором хитозана.

Изучение комплексообразования Ац-НКЦ с хитозаном проводилось при различных соотношениях НКЦ/Хитозан. Расчетные объемы раствора хитозана и деионизированной воды добавляли в определенный объем гидрозоля НКЦ при интенсивном перемешивании для получения дисперсий НКЦ/Хитозан с массовой долей хитозана (относительно общей массы комплекса) 0-100%. Смешивание компонентов осуществляли в количествах, обеспечивающих получение дисперсий с общей концентрацией НКЦ/хитозан 1 г/л. Содержание хитозана в образцах указано как его массовая доля по отношению к общей массе комплекса. Например, образец НКЦ-5%Хитозан содержит 1 г/л комплекса, включающих 95 мас.% НКЦ и 5 мас.% Хитозана. В качестве масляной фазы использовали подсолнечное масло. Эмульсию готовили при объемном соотношении масло/вода 30/70.

На первом этапе, нами осуществлено исследование комплексообразования в системе НКЦ/хитозан. На рис. 167а видно, что дисперсии Ац-НКЦ и НКЦ-0.5%Хитозан являются агрегативно устойчивыми. Это связано с сильным электростатическим отталкиванием наночастиц, имеющих повышенный отрицательный поверхностный заряд (дзета потенциал -28 мВ, рис. 167 б, в). В то же время, при введении хитозана наблюдается значительный рост среднего кажущегося диаметра с 377 до 987 нм (рис. 167г). Дальнейшее увеличение массовой доли хитозана до 0.75 мас. % приводит к резкому снижению абсолютного значения дзета потенциала до -4.2 мВ (рис. 167в). В результате снижения электростатического отталкивания между частицами происходит их коагуляция (рис. 167а), которая сопровождается также и увеличением размеров агрегатов до величин, выходящих за рамки метода DLS (10 мкм, рис. 167г). При увеличении концентрации хитозана до 1 масс. % дзета-потенциал приобретает положительные значения (12 мВ), т.е. перезарядка поверхности происходит в диапазоне концентраций хитозана 0.8-1%. Системы НКЦ-1%Хитозан и НКЦ-2%Хитозан являются агрегативно нестабильными, так как дзета-потенциал данных систем не превышает 26 мВ, а

размеры агломератов составляют более 2 мкм. При концентрации хитозана  $\geq 3$  мас.% системы НКЦ/хитозан являются агрегативно устойчивыми (рис. 167а) и дзета потенциал частиц превышает 30 мВ (рис. 167 б, в), а размер агломератов менее 800 нм (рис. 167г).

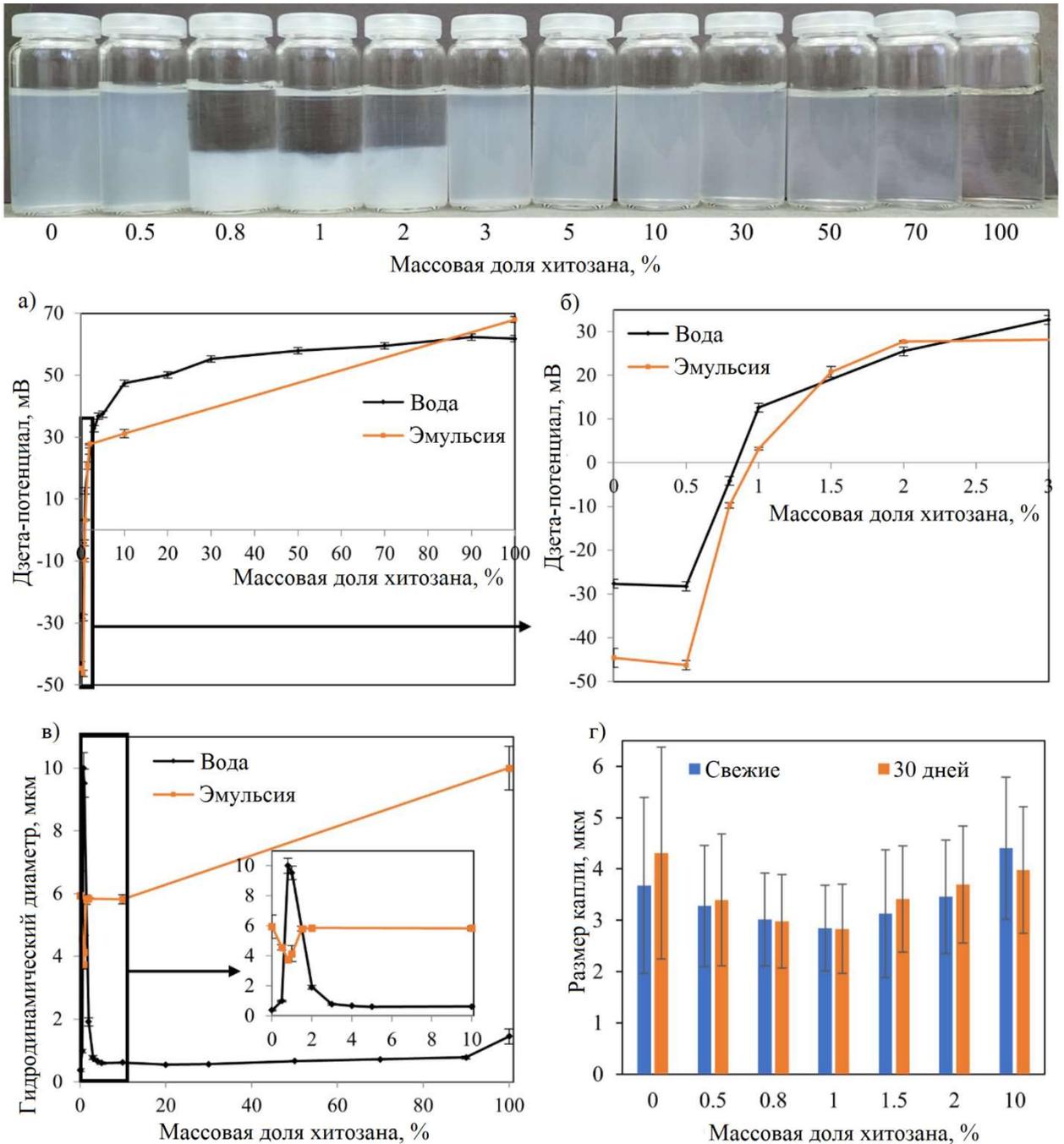


Рисунок 167. Фото водных дисперсий гибридов НКЦ-Хитозан при разных массовых долях хитозана (а). Зависимость дзета-потенциала (б, в), гидродинамического диаметра (г) и среднего диаметра капель по оптической микроскопии (д) для гибридных систем (б-в) и эмульсий (б-д) от массовой доли хитозана в составе гибридных частиц.

Проведено изучение влияния рН дисперсионной среды на стабильность капель эмульсии НКЦ-1%Хитозан. Статистический анализ микрофотографий (рис. 168) показал, что в интервале рН 2.6-9.6, как свежеполученные (рис. 168а-д), так и эмульсии после недели хранения (рис. 168 ж-и) характеризуются близкими значениями среднего диаметра капель ( $2.8-2.9 \mu\text{м}$ ) и схожим характером распределения (доминирующая фракция во всех образцах 2.5-3.0 мкм). Во всем изученном диапазоне различия в размерах капель статистически незначимы ( $p > 0.05$ ) как при изменении рН, так и при хранении. Это свидетельствует о высокой стабильности эмульсии данного состава в широком интервале рН.

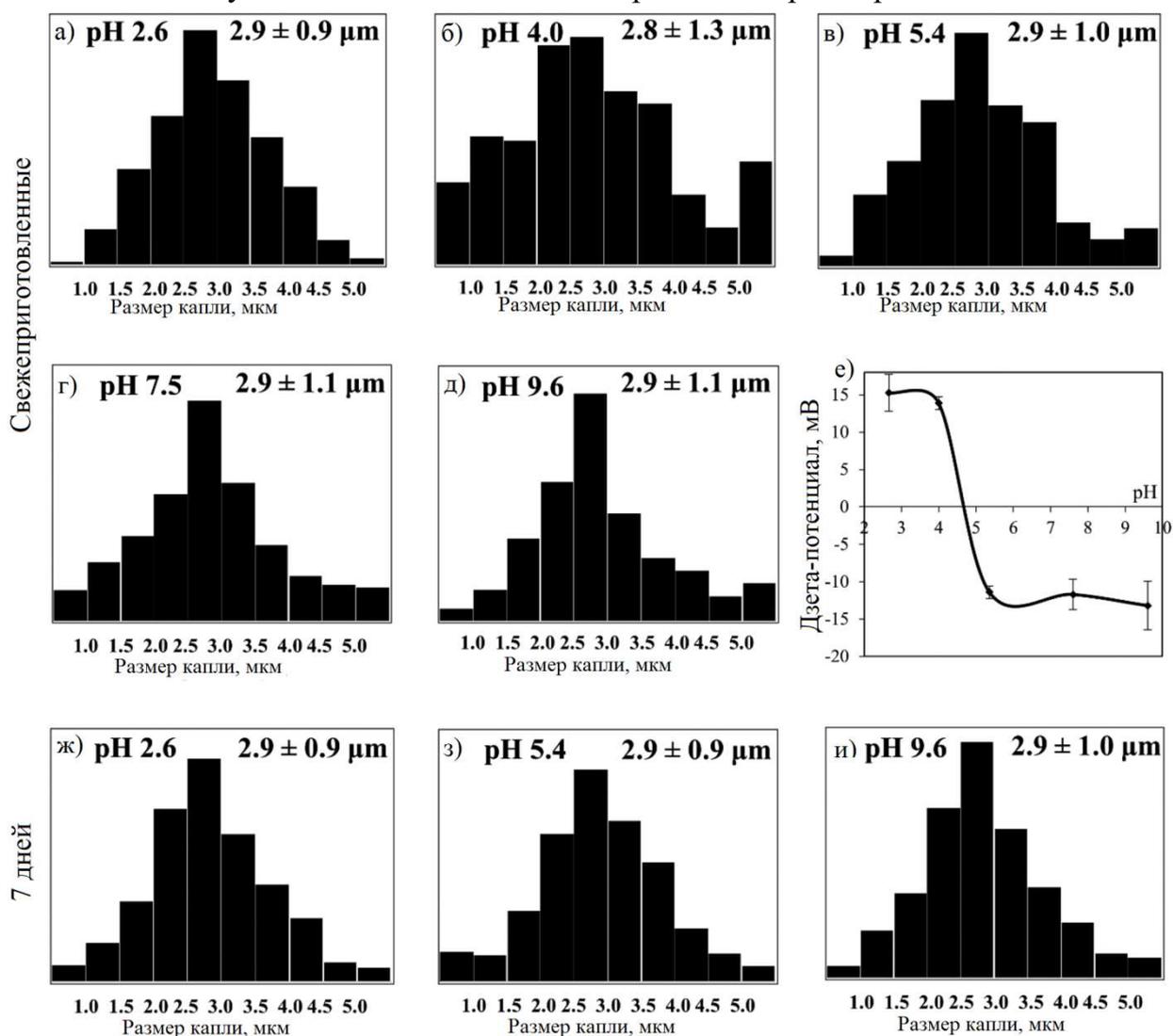


Рисунок 168. Гистограммы распределения по размеру капель свежеполученной (а-д) и после недели хранения (ж-и) эмульсии НКЦ-1%Хитозан, при различных рН. Зависимость дзета потенциала капель эмульсии НКЦ-1%Хитозан от рН (е).

На рис. 168е приведена зависимость дзета потенциала эмульсии от pH. Видно, что значение изоэлектрической точки эмульсии составляет  $\sim 4.7$ . Высокая стабильность капель эмульсии как при  $pH < pI_{IEP}$ , так и при  $pH > pI_{IEP}$  свидетельствует о том, что несмотря на наличие положительного или отрицательного поверхностного заряда, частицы НКЦ-1%Хитозан не десорбируются с поверхности раздела масло/вода, а также о стабильности комплекса НКЦ-Хитозан.

Наличие в водной фазе фонового электролита (NaCl) в концентрации до 150 мМ не приводит к достоверному ( $p > 0.05$ ) изменению среднего размера капель по сравнению с эмульсией без электролита. Не наблюдается также изменений характера распределения (рис. 169 в, г). Дополнительно результаты подтверждаются слабыми изменениями среднего гидродинамического диаметра капель (рис. 169б).

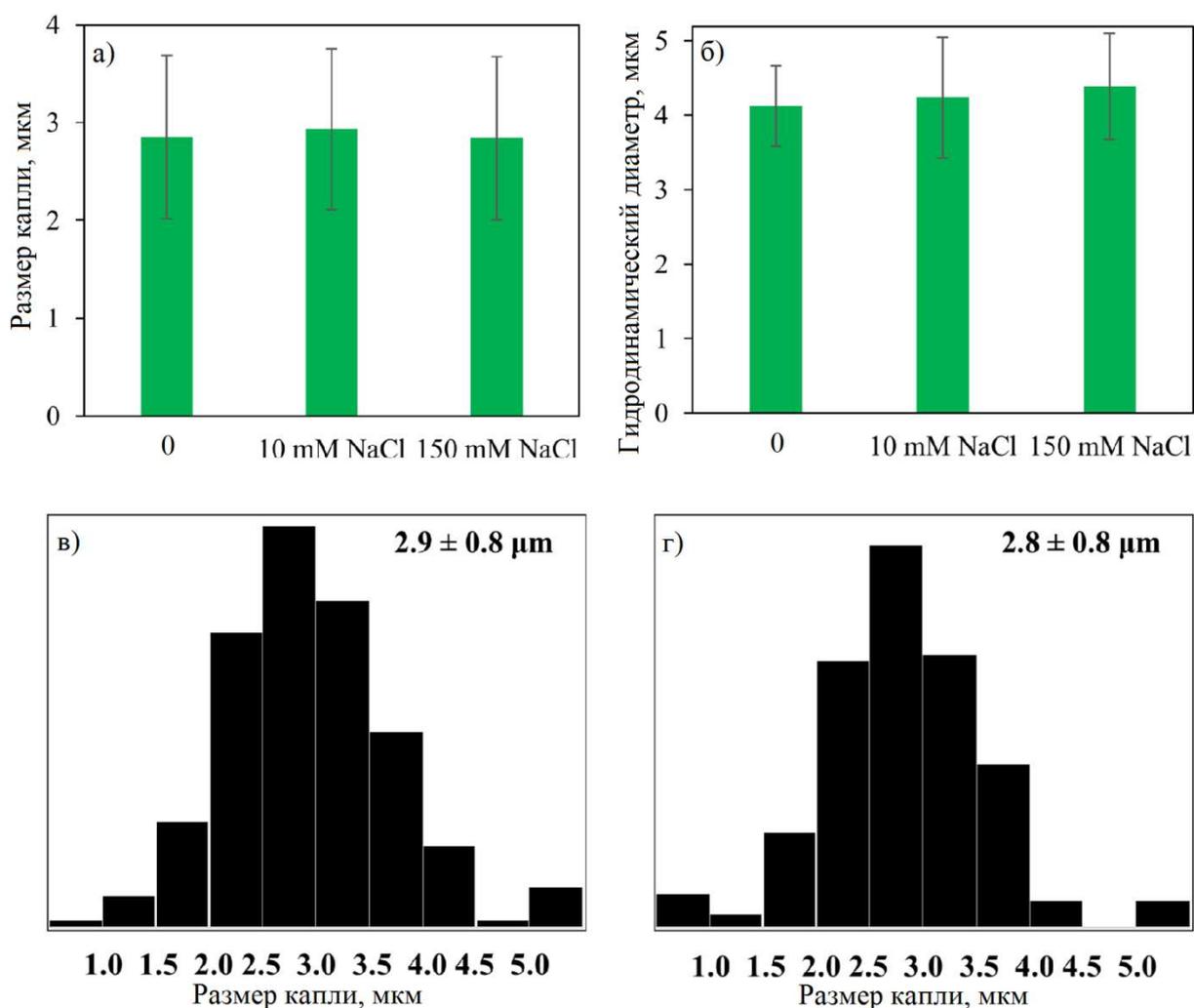


Рисунок 169. Зависимость среднего диаметра капель по оптической микроскопии (а), среднего гидродинамического диаметра (б) эмульсии НКЦ-1%Хитозан, от концентрации NaCl; гистограммы распределения по размеру капель эмульсий, полученных в присутствии 10 mM NaCl (в) и 150 mM NaCl (г).

Отсутствие значимых изменений в размерах капель при наличии электролита по всей видимости связано с близкими значениями поверхностного заряда как в исходной системе, так и в системе с электролитом. Во всех случаях дзета-потенциал не превышает 7 мВ по абсолютному значению, поэтому в независимости от наличия электролита, частицы стабилизатора одинаково эффективно адсорбируются на поверхности раздела масло/вода с формированием максимальной площади раздела фаз.

На рисунке 170 представлено изменение адсорбции Гиббса ( $\Gamma_H$ ) от pH для водного раствора хитозана.

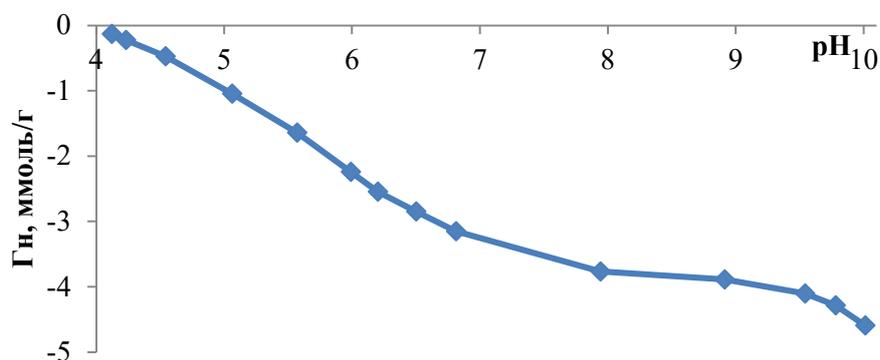


Рисунок 170. Изменение адсорбции Гиббса ( $\Gamma_H$ ) от pH для водного раствора хитозана.

Положительный заряд полиэлектролитного комплекса хитозана определяется протонированием аминогрупп:



$pK_a$  данного равновесия, по нашим данным, составляет  $6.5 \pm 0.1$ , что хорошо соответствует известным литературным данным [392-393]. Количество кислотно-основных центров, соответствующих данному равновесию, составляет  $3.10 \pm 0.05$  ммоль/г, это около 50% от теоретически рассчитанного (молекулярная масса элементарного звена хитозана 161 г/моль). В работе [394] также сообщалось, что в реакции между хитозаном и глицидилтриметиламмоний хлоридом в воде, степень замещения аминогрупп составляет 48%. Таким образом, в кислотно-основных равновесиях в водных растворах, при  $pK_a = pH$  среды, участвует около половины аминогрупп полиэлектролитной молекулы хитозана. Полученное значение хорошо коррелирует с уравнением Гендерсона-Хассельбаха, для расчета констант ионизации слабых электролитов.

Для частично ацетилированных нанокристаллов целлюлозы (рис. 171), в начальный момент титрования, заряд поверхности определяется диссоциацией карбоксильных групп:



При  $pH > 6$ , протекает диссоциация поверхностных ОН-групп НКЦ:



Как было показано выше, для состава НКЦ-0.8%Хитозан характерен практически нулевой заряд поверхности комплекса. С учетом полученных данных по количеству соответствующих кислотно-основных центров в исходных прекурсорах, для образца НКЦ-0.8%Хитозан, соотношение  $[\text{NH}_3^+/\text{COO}^-]$  в точке нулевого заряда составляет 0.219. Формирование полиэлектролитного комплекса между сульфатированными нанокристаллами целлюлозы (S-НКЦ) и хитозаном описано в работе [393]. Методом турбидиметрического титрования, было установлено, что максимальное значение мутности наблюдается при соотношении  $[\text{NH}_3^+/\text{SO}_3^-] = 1.16$ . По сравнению с S-НКЦ для нейтрализации поверхностного заряда, в случае Ац-НКЦ необходимо в 5 раз меньше молекул хитозана. Поскольку размер кристаллов примерно одинаков, дополнительное количество хитозана на поверхности НКЦ приводит к изменению массы частицы и нарушению гидрофильно/гидрофобного баланса при формировании капли эмульсии, что влияет на ее устойчивость и как следствие релиз лекарственного вещества.

На рисунке 171, представлено изменение адсорбции Гиббса от pH для водной дисперсии комплекса НКЦ-1%Хитозан, а также эмульсий для комплексов: НКЦ-1%Хитозан, НКЦ-2%Хитозан, НКЦ-4%Хитозан.

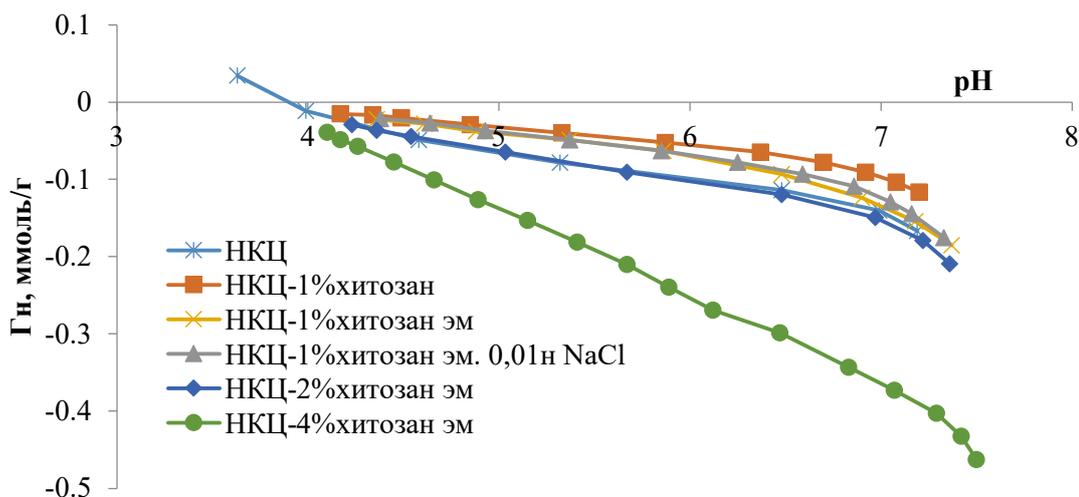


Рисунок 171. Изменение сорбции протона от pH для водной дисперсии комплекса НКЦ-1%Хитозан, а также эмульсий для комплексов: НКЦ-1%Хитозан, НКЦ-2%Хитозан, НКЦ-4%Хитозан.

В таблице 36 представлены значения констант ионизации ( $pK_a$ ) кислотно-основных равновесий и количество соответствующим им центров ( $q_i$ , ммоль/г) для исходных соединений, водной дисперсии комплекса НКЦ-1%Хитозан, а также эмульсий для комплексов: НКЦ-1%Хитозан, НКЦ-2%Хитозан, НКЦ-4%Хитозан

Таблица 36. Константы ионизации ( $pK_a$ ) кислотно-основных равновесий и количество соответствующим им центров ( $q_i$ , ммоль/г) для исходных соединений, водной дисперсии комплекса НКЦ-1%Хитозан и эмульсий для комплексов: НКЦ-1%Хитозан, НКЦ-2%Хитозан, НКЦ-4%Хитозан.

Состав	$pK_a, \Delta \pm 0.1$	$q_i, \Delta \pm 0.05$ ммоль/г
Хитозан	6.5	3.10
Ац-НКЦ	4.1	0.113
	6.5	0.096
НКЦ-1%Хитозан	5.75	0.072
НКЦ-1%Хитозан эмульсия	6.05	0.119
НКЦ-1%Хитозан эмульсия 0.01n NaCl	6.05	0.107
НКЦ-2%Хитозан эмульсия	6.2	0.118
НКЦ-4%Хитозан эмульсия	6.3	0.312

Как видно из таблицы 36, с увеличением массовой доли хитозана,  $pK_a$  комплекса смещается в сторону чистого хитозана. В комплексе НКЦ-1%Хитозан отсутствуют значения  $pK_a$  характерные для исходных компонентов, поэтому можно предположить, что аминогруппы полиэлектролитного комплекса при нейтрализации поверхностного заряда НКЦ образуют химические связи с его поверхностными кислотно-основными центрами [92]. Формирование подобных комплексов приводит к активизации аминогрупп не участвовавших в кислотно-основных взаимодействиях ( $pK_a=5.75$ ). При формировании эмульсии, в следствии межчастичных кислотно-основных взаимодействий на границе раздела фаз, при образовании капли происходит смещение константы ионизации до 6.05. Избыток молекул хитозана располагается в плоскости Штерна двойного электрического слоя нанокристалла целлюлозы за счет электростатических взаимодействий, формируя различного рода агрегаты [394]. Для комплекса, заряд поверхности которого близок к нулю, фоновый электролит не оказывает влияния на кислотно-основные свойства поверхностных центров.

Известно, что смачивание жидкой фазой твердой поверхности определяется физическими и химическими процессами, протекающими на границах раздела фаз, участвующих в смачивании [395]. В теории смачивания важной характеристикой происходящих процессов служит величина равновесного краевого угла смачивания  $\theta$ . Так как смачивание количественно характеризуется  $\cos\theta$ , то оно определяется отношением работы адгезии ( $W_a$ ) к работе когезии ( $W_k$ ) для смачивающей жидкости [396]:

$$\frac{W_a}{W_k} = \frac{1 + \cos\theta}{2}$$

Работа адгезии или когезии зависит от физических, химических и механических процессов связывания, которые протекают в адгезиве и на межфазной границе. Баланс сил сцепления внутри адгезива (когезия) и его взаимодействия с подложкой (адгезия) определяют процесс смачивания.

Для установления влияния соотношения исходных компонентов на смачиваемость проводили изучение краевого угла смачивания  $\theta$  эмульсий на кремниевой подложке (табл. 37). Видно, что в случае эмульсии, стабилизированной комплексом НКЦ-1%Хитозан, у которого практически полностью нейтрализован заряд поверхности (рис. 167с) и минимальна адсорбция Гиббса протонов наблюдается увеличение равновесного краевого угла смачивания по сравнению с эмульсией на основе Ац-НКЦ, имеющей отрицательный заряд поверхности капель. Дальнейшее увеличение содержания хитозана приводит к уменьшению  $\theta$ , при этом происходит перезарядка комплекса и увеличивается адсорбция протонов за счет избытка полиэлектролитных молекул хитозана на его поверхности.

Таблица 37. Смачиваемость кремниевой подложки эмульсиями НКЦ-Хитозан в зависимости от соотношения компонентов комплекса.

Массовая доля хитозана. %	$\theta$	$\cos \theta$	$W_a/W_k$
0	72.35	0.303	0.6515
0.5	72.49	0.301	0.6505
1	72.70	0.297	0.6485
2	68.81	0.361	0.6805
3	68.62	0.364	0.6820
10	67.45	0.383	0.6915

Принимая во внимание данную зависимость, можно предположить, что в смачивании исследуемых эмульсий важное значение имеют кислотно-основные

взаимодействия. При минимальном количестве поверхностных кислотно-основных центров (заряд поверхности близок к нулю) формируются наиболее устойчивые капли эмульсии с минимальным размером за счет более плотной упаковки частиц на границе раздела фаз. При этом, силы взаимодействия внутри системы (работа когезии) преобладают над процессами, сопровождающими растекание капли (работа адгезии).

Биомедицинское применение эмульсий Пикеринга, стабилизированных НКЦ и ее производными комплексами с хитозаном, подразумевает контакт с различными слизистыми оболочками. При их хорошей смачиваемости возможна задержка релиза действующего вещества. Слизистая поверхность ЖКТ имеет кислотную среду и отрицательный заряд поверхности. Кремниевая подложка, с подобными характеристиками поверхности, является модельной системой для исследования смачивания эмульсий в ЖКТ. Используемая в эксперименте кремниевая подложка имеет на поверхности силанольные группы, придающие ей кислотный характер [397-398]. Взаимодействие кислотных центров подложки с аминогруппами полиэлектролитной молекулы хитозана при увеличении его содержания в комплексе НКЦ-Хитозан приводит к усилению работы адгезии на межфазной границе и улучшению смачивания.

Проведено изучение формирования и свойств эмульсий Пикеринга, стабилизированных полиэлектролитным комплексом нанокристаллов целлюлозы (Ац-НКЦ) и хитозана. Показано, что хитозан снижает поверхностный заряд НКЦ с образованием полиэлектролитных комплексов, способных к более эффективной стабилизации эмульсий. Процесс эмульгирования приводит лишь к незначительному изменению концентрации хитозана, при которой происходит перезарядка поверхности НКЦ. Эмульсия, стабилизированная комплексом НКЦ-1%Хитозан имеет минимальные значения дзета-потенциала (по абсолютному значению), размера капель, а также характеризуется высокой стабильностью при действии кислот и щелочей. При максимально погашенном поверхностном заряде НКЦ, комплекс НКЦ-Хитозан способен более эффективно адсорбироваться на поверхности капель подсолнечного масла, формируя плотный стабилизирующий слой с минимальным размером капель. Методом потенциометрического титрования определены константы ионизации поверхностных кислотно-основных равновесий для исходных компонентов и комплекса НКЦ-Хитозан с различным соотношением исходных соединений. Рассчитанное с учетом количества кислотно-основных центров соотношение  $[NH_3^+/COO^-] = 0.219$  в комплексе НКЦ-0.8%Хитозан с погашенным поверхностным зарядом свидетельствует о том, что для полной

нейтрализации поверхностного заряда частично ацелированной НКЦ необходимо примерно в 5 раз меньше моль элементарных звеньев полиэлектролитной молекулы хитозана, чем для сульфатированной НКЦ. Установлено, что ионы фонового электролита не участвуют в нейтрализации поверхностного заряда комплекса НКЦ-1% Хитозан как в водной среде, так и на поверхности капель масла. Значения  $pK_a$ , характерные для исходных компонентов, отсутствуют в комплексе НКЦ-1%Хитозан независимо от вида коллоидной системы ввиду образования химических связей между аминогруппами полиэлектролита и поверхностными кислотно-основными центрами НКЦ при нейтрализации поверхностного заряда.

Смачиваемость эмульсий, стабилизированных комплексом НКЦ-Хитозан на гидрофильной поверхности зависит от заряда поверхности сформированного комплекса. В случае околонулевого заряда поверхности преобладают силы когезии, увеличение содержания хитозана в комплексе приводит к усилению взаимодействия кислотных центров подложки с  $NH_3^+$ -группами полиэлектролитной молекулы, улучшая смачиваемость и усиливая работу адгезии.

#### *6.5.2 Формирование эмульсий Пикеринга в системе оливковое масло/вода, стабилизированных гибридным комплексом AlOOH/НКЦ*

Методология получения гибридного комплекса в системе AlOOH/НКЦ заключалась в следующем: рассчитанные объемы деионизированной воды и золя оксида алюминия (раздел 3.1.4) добавляли к расчетному объему исходного гидрозоля Ац-НКЦ при интенсивном перемешивании, с получением дисперсий AlOOH-НКЦ. Смешивание компонентов осуществляли в количествах, обеспечивающих получение дисперсий с общей концентрацией твердой фазы (НКЦ/AlOOH) 9 мг/мл. Массовая доля псевдобемита (относительно массы твердой фазы) варьировалась в диапазоне 0-100 мас. %. Содержание AlOOH в гибридных образцах указано как его массовая доля по отношению к общей массе твердой фазы. Например, образец 38% AlOOH-НКЦ содержит 9 мг/мл твердой фазы, которая содержит 38 мас. % оксида алюминия и 62 мас. % НКЦ. Эмульсии были получены при типичном объемном соотношении вода/масло как 70/30. Концентрация твердой фазы (исходных или гибридных наночастиц) во всех эмульсиях составляет 6.3 мг/мл.

Смешивание противоположно заряженных частиц Ац-НКЦ и оксигидроксида алюминия (AlOOH) приводит к образованию гибридных частиц – нанокристаллов целлюлозы, модифицированных оксигидроксидом алюминия, с переменным составом. В результате с увеличением массовой доли AlOOH (относительно общей массы твердой фазы) наблюдается постепенное снижение (по

абсолютной величине) дзета-потенциала, характерного для наночастиц целлюлозы (рис. 172). В пределах 40-56 мас. %  $AlOOH$ , происходит перезарядка частиц. Следствием близости дзета-потенциала к нулю в указанном диапазоне является увеличение размеров агрегатов и коагуляция системы. Введение 1 мас. % оксигидроксида алюминия в золь НКЦ приводило к небольшому уменьшению дзета-потенциал, по абсолютному значению, что является следствием сжатия двойного электрического слоя. Т.е. небольшие добавки наночастиц  $AlOOH$  выступают подобно катионам фонового электролита при нейтрализации поверхностного заряда НКЦ.

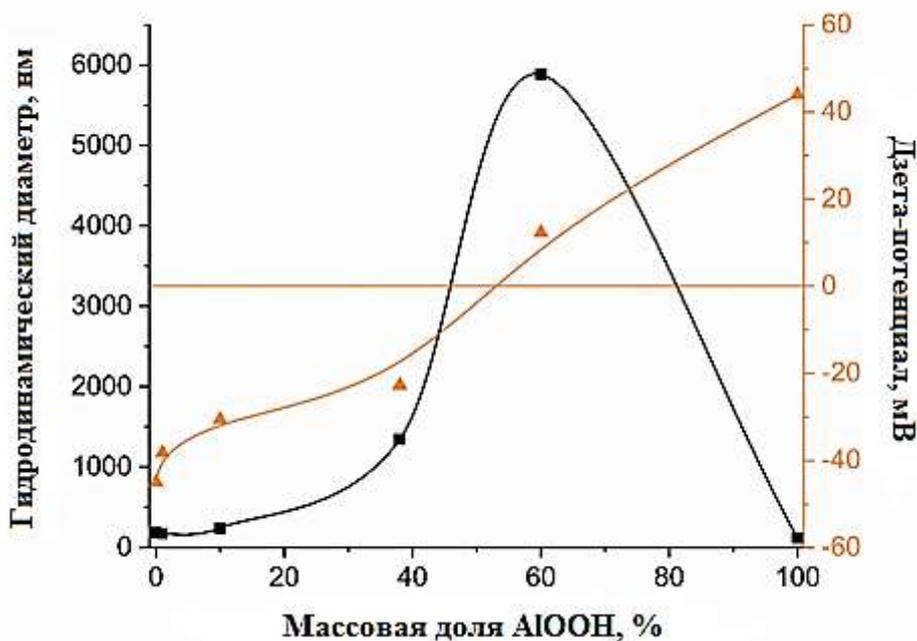


Рисунок 172. Значения гидродинамического диаметра и дзета-потенциала гибридных и исходных частиц.

На рисунке 173 представлены фотографии  $AlOOH$ -НКЦ-стабилизированных эмульсий Пикеринга на основе оливкового масла. Все эмульсии через месяц хранения расслаиваются, образуя два слоя. Расслоение приводит к образованию сверху эмульсионного слоя, поскольку плотность оливкового масла ( $\approx 0.92$  г/мл при  $20^\circ C$ ) меньше плотности воды. Верхний слой эмульсии самый высокий при 9-56 % глинозема в твердой фазе; доля устойчивой эмульсии после месяца хранения составляет не менее 90%. Стабильная фракция эмульсии после месяца хранения составила для остальных образцов 58-68%. Наиболее устойчивы к расслоению образцы с массовой долей  $AlOOH$  9-56%. Важно отметить отсутствие свободного масла в верхней части (рис. 173), что подтверждает высокую эмульгирующую способность этих частиц и стабильность капель образующихся эмульсий Пикеринга.



Рисунок 173. Фотографии эмульсий на основе оливкового масла, стабилизированных наночастицами AlOOH, НКЦ и AlOOH-НКЦ.

Значения дзета-потенциала микрокапель эмульсии показали некоторые различия по сравнению с исходными частицами гибридного эмульгатора (рис. 174а). При низком содержании AlOOH дзета-потенциалы практически одинаковы. Увеличение содержания оксида алюминия до 38% привело к перезарядке капель эмульсии с образованием положительно заряженных стабильных коллоидов. Однако исходные гибридные частицы 38% AlOOH-НКЦ были заряжены отрицательно. Следует отметить, что при 56% оксигидроксида алюминия исходные гибридные частицы имеют заряд, близкий к нулю, тогда как капли эмульсий, стабилизированные ими, имеют высокие положительные значения (рис. 174а). Это может свидетельствовать о редисперсии гетероагрегатов частиц и образовании новой прочной сетки частиц вокруг микрокапель, где при высоком содержании глинозема AlOOH располагается преимущественно на внешней поверхности капель, контактирующей с водой, а НКЦ – на внутренней, гидрофобной компоненте эмульсии (174б). Подобный эффект двухслойного покрытия противоположно заряженными наночастицами был показан на примере кремнезема [399].

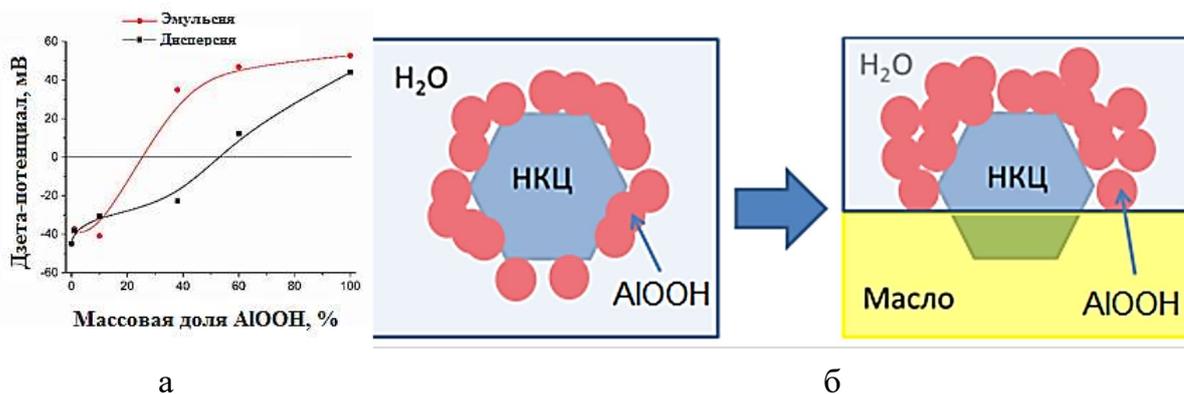


Рисунок 174. Влияние соотношения AlOOH-НКЦ на дзета-потенциал частиц в водной дисперсии и эмульсии (а). Схема редисперсии наночастиц оксидов при получении эмульсии Пикеринга (б).

На рис. 175 представлены микрофотографии капель эмульсии оливкового масла в зависимости от содержания оксигидроксида алюминия (AlOOH). Во всех случаях эмульсии состоят из капель масла микронного размера, диспергированных в водной дисперсионной среде. В эмульсиях оливкового масла, стабилизированных Ац-НКЦ, средний диаметр капель составил 3.1 мкм. Гибридные частицы с содержанием AlOOH 38 и 56% стабилизируют эмульсии оливкового масла и дают меньший средний размер капель – 2.6-2.8 мкм. Это может быть связано с уменьшением заряда гибридных частиц AlOOH-НКЦ по сравнению с исходными частицами НКЦ и оксигидроксида алюминия, что способствует увеличению скорости и эффективности адсорбции наночастиц на границе раздела масло/вода при эмульгировании. В результате на поверхности капель осаждается плотноупакованный слой частиц, оказывающий на микрокаплю «сжимающее» воздействие. Силы отталкивания между каплями ослабевают из-за пониженного дзета-потенциала гибридных частиц на поверхности капель. В то же время снижение поверхностного заряда исходного НКЦ за счет добавления положительно заряженных наночастиц AlOOH, подобно катиону фонового электролита, является фактором, способствующим образованию устойчивых эмульсий. Исходная НКЦ без использования электролитов не эффективна для стабилизации капель масла из-за сильного электростатического отталкивания между наночастицами, что тормозит их адсорбцию на границе раздела масло/вода. Добавление наночастиц бемита в концентрации более 9 мас. % приводит к эффективному снижению поверхностного заряда исходного НКЦ (рис. 172, 174) и способствует адсорбции гибридных частиц на поверхности капель масла при эмульгировании. В результате, на границе раздела масло/вода образуется более плотный адсорбционный слой частиц. Дополнительным стабилизирующим фактором является возможное образование в

этом случае трехмерной гелеобразной структуры в объеме эмульсии.

По всей видимости, согласно данным оптической микроскопии эмульсий, представленных на рис. 173 наночастицы бемита обладая пластинчатой морфологией, сами способны выступать как стабилизаторы эмульсий Пикеринга. Этот эффект, для частиц, имеющих анизотропию в геометрических параметрах хорошо известен из литературы, например для слоистых силикатов [400].

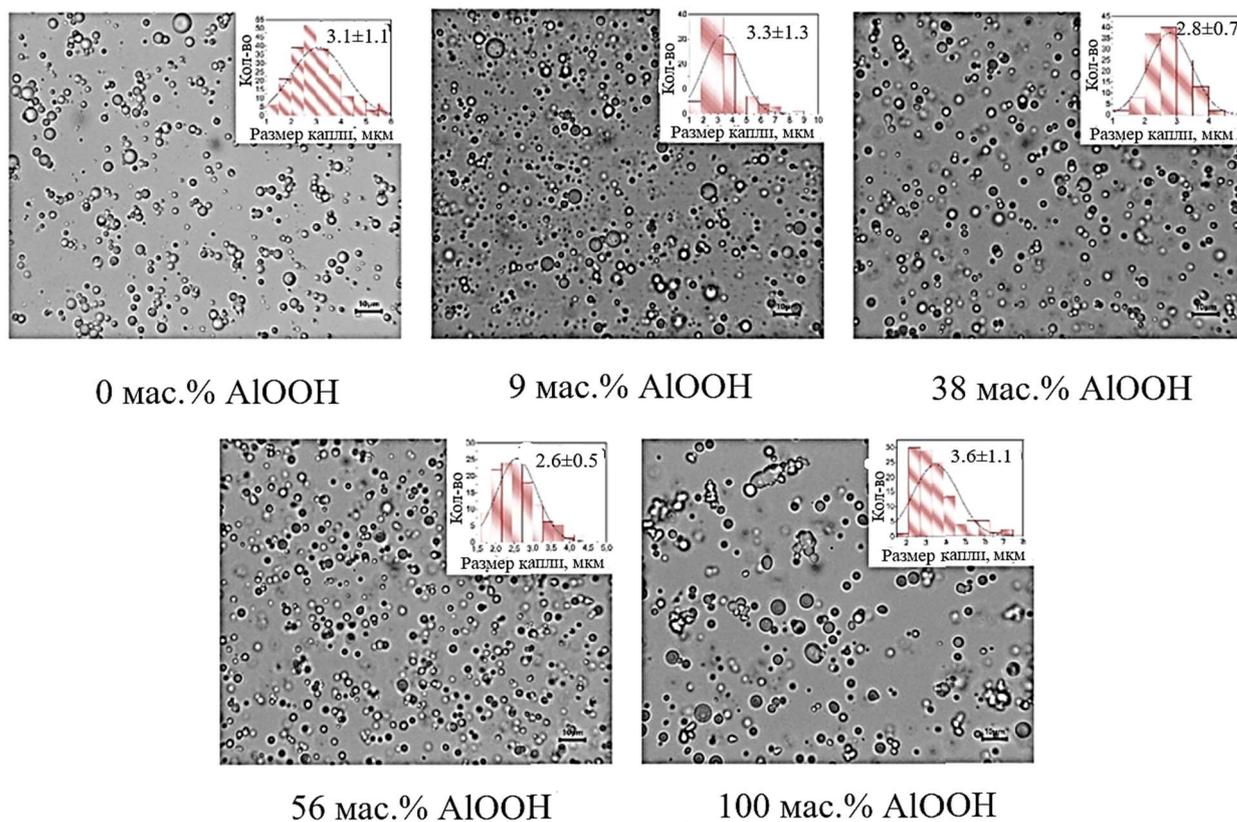


Рисунок 175. Оптические микрофотографии эмульсий оливкового масла в зависимости от содержания AlOOH.

На рисунке 176 представлено изменение адсорбции протонов в зависимости от pH среды для гибридных частиц и эмульсий на их основе с оливковым маслом. Титрование проводили 0.01н раствором КОН.

Как видно из рисунка 176, при формировании гибридной частицы, в зависимости от соотношения исходных компонентов, их кривые титрования располагаются в промежуточной области между исходными компонентами. Это может быть связано с тем, что положительно заряженные частицы бемита участвуют в нейтрализации поверхностного заряда НКЦ.

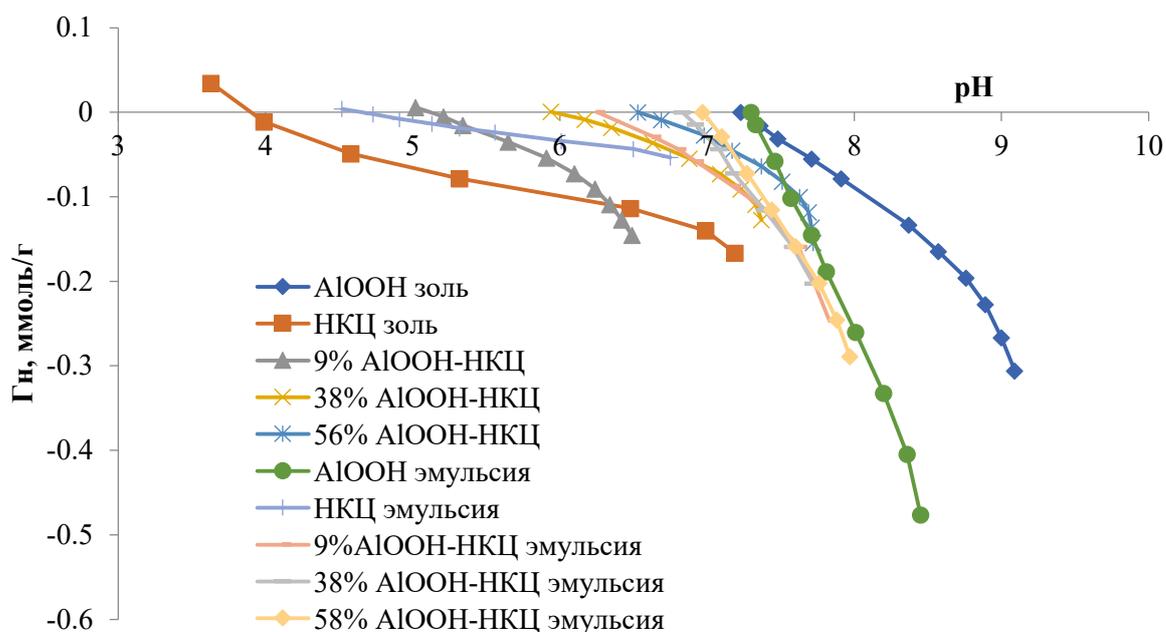
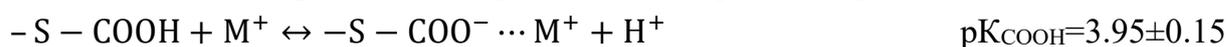


Рисунок 176. Зависимость адсорбции Гиббса протонов ( $\Gamma_H$ ) в зависимости от pH и массовой доли AlOOH для гибридной частицы в водной дисперсии и эмульсии на основе с оливкового масла.

Таблица 38. Константы поверхностного комплексообразования ( $pK_i$ ) и количество, соответствующее этим равновесиям центров ( $q_i$ ) для гибридной частицы AlOOH/НКЦ и эмульсий на их основе с оливковым маслом, в зависимости от содержания AlOOH.

Кол-во AlOOH, мас.%	Гибридный материал		Эмульсия	
	$pK_i, \Delta \pm 0.15$	$q_i, \text{ммоль/г}$	$pK_i, \Delta \pm 0.15$	$q_i, \text{ммоль/г}$
0	3.95	0.245	5.3	0.048
	6.35	0.035	6.5	0.017
9	5.6	0.161	6.8	0.228
38	6.5	0.129	7.1	0.391
56	6.95	0.008	7.4	0.489
	7.7	0.247		
100	7.1	0.148	7.1	0.158
	8.6	0.152	8.9	0.156

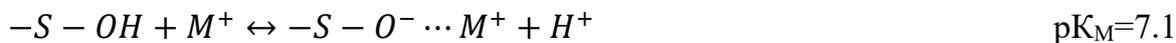
Как видно из таблицы 38 на поверхности нанокристаллов целлюлозы и эмульсий с изменением pH протекает две реакции. Первое равновесие связано с диссоциацией поверхностных карбоксильных групп по уравнению:



Вторая реакция, с  $pK_i=6.35\pm 0.15$  связана с диссоциацией поверхностных ОН-групп:



Для бемита эти же, в рамках  $2pK$  приближения кислотно-основные равновесия описываются уравнениями:



Образование гибридной частицы может происходить с формированием связей между противоположно заряженными частицами, как в плоскости Штерна, так и в плоскости потенциалопределяющих ионов ( $H^+$ ,  $OH^-$ ) двойного электрического слоя (ДЭС).

Для гибридных частиц с содержанием  $AlOOH$  – 9 и 38 мас.% имеется один тип поверхностного равновесия,  $pK_i$  которого зависит от соотношения исходных компонентов. С увеличением концентрации бемита в гибриде, наблюдается смещение величин  $pK_i$  от 5.6 для 9 мас. % и до 6.5 для 38 мас.%  $AlOOH$ . Поскольку отрицательный заряд на поверхности НКЦ формируется за счет диссоциации карбоксильных групп, то введение положительно заряженных наночастиц оксидов будет ориентироваться вблизи этих центров, блокируя их и препятствуя сорбции потенциалопределяющих ионов ( $H^+$ ,  $OH^-$ ). Поэтому, наблюдаемые равновесия с  $pK$  5.6 (9%  $AlOOH$ -НКЦ) и 6.5 (38%  $AlOOH$ -НКЦ) можно отнести к диссоциации поверхностных ОН групп бемита, а его смещение, по сравнению с исходным  $AlOOH$ , объясняется формированием гибридного комплекса, приводящего к изменению активности поверхностных ОН-групп. При 56 мас. %  $AlOOH$  появляется второе равновесие:  $pK_{OH}=6.95$  и  $pK_M=7.7$ . Данный эффект можно объяснить достижением некоторого избытка  $AlOOH$ , необходимого для нейтрализации поверхностного заряда нанокристалла целлюлозы.

При формировании эмульсии Пикеринга с использованием исследуемых наночастиц наблюдается смещение кривых титрования. Ранее нами было показано, что декан и вазелиновое масло, как смесь предельных углеводов не имеющих кислотно-основных групп, практически не оказывает влияния на точку нулевого заряда поверхности ( $pH_{ТНЗ}$ ) нанокристаллов целлюлозы при формировании эмульсий Пикеринга. В то же время, оливковое масло представляет собой смесь триглицеридов жирных кислот с высоким содержанием эфиров олеиновой кислоты ( $pK_a$  (олеиновой кислоты) =  $4.78\pm 0.01$  [376]), которые способствуют кислотно-основному (донорно-акцепторному) взаимодействию с реакционными центрами на поверхности исходных и гибридных наночастиц.

Формирование эмульсии сопровождается образованием 2D-сети на границе раздела масло/вода за счет взаимодействия реакционных центров на поверхности целлюлозы и катионов фонового электролита, с образованием водородных или донорно-акцепторных связей. Как было отмечено, при сравнительном анализе дзета-потенциала гибридных частиц в водной дисперсии и на поверхности эмульсии, при 56% AlOOH исходные гибридные частицы имеют заряд, близкий к нулю, тогда как капли эмульсий, стабилизированные ими, имеют высокие положительные значения (рис. 174). Для эмульсий, согласно данным расчета количества кислотно-основных центров (табл. 38), также наблюдается увеличение количества активных центров при переходе от водной системы к эмульсии с увеличением содержания AlOOH в гибридной частице. Этот результат подтверждает наше предположение о редисперсии гетероагрегатов частиц и образовании новых связей в гибридной частице вокруг микрокапель, где при высоком содержании AlOOH располагается преимущественно на внешней поверхности капель, а НКЦ – на внутренней. Заряженные частицы бемита могут перемещаться с гидрофобной плоскости НКЦ при погружении ее в масло на ее гидрофильные плоскости, контактирующие с водной фазой, увеличивая количество некомпенсированных кислотно-основных центров (рис. 174б). Подобное перемещение частиц под влиянием гидрофильно/гидрофобного баланса также свидетельствует об отсутствии химических связей между НКЦ и AlOOH при формировании гибрида.

Это приводит как к увеличению реакционных центров, так и изменению интенсивности кислотно-основных равновесий на поверхности AlOOH. Поэтому, наблюдается несовпадение рК характерных для гибридной частицы в воде и эмульсии. Также необходимо учитывать, что в случае оливкового масла, может присутствовать взаимодействие с кислотно-основными центрами олеиновой кислоты и ее производных при формировании эмульсии.

Изменение соотношения компонентов сильно влияет на кислотно-основные свойства поверхности частиц, и как следствие, на поверхностный заряд капель эмульсии и их размер. Знак дзета-потенциала определяется преобладающими частицами на поверхности. Эмульсии, стабилизированные НКЦ, показали меньшую стабильность по сравнению со стабилизированными AlOOH- и гибридными частицами. Увеличение содержания AlOOH до 56% максимально гасит поверхностный заряд на поверхности НКЦ, что приводит к уменьшению размера микрокапель. Отсутствие величин рК характерных для диссоциации COOH-групп свидетельствует о формировании между нанокристаллической целлюлозой и AlOOH гибридной частицы, за счет ее сорбции в плоскости ДЭС для

потенциалопределяющих ионов. При формировании эмульсии наблюдается редисперсия гетероагрегатов частиц и образовании новых связей в гибридной частице вокруг микрокапель, где при высоком содержании AlOOH располагается преимущественно на внешней поверхности капель, а НКЦ – на внутренней.

### *6.5.3 Формирование эмульсий Пикеринга в системе масло/вода, стабилизированных гибридным комплексом Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/НКЦ*

Для получения дисперсий, содержащих гибридные частицы НКЦ-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> к рассчитанному объему исходного гидрозоля Ац-НКЦ смешивали при интенсивном перемешивании последовательно рассчитанные объемы деионизированной воды и золя магнетита (раздел 3.2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Cl). Смешивание компонентов проводили в количествах, обеспечивающих получение дисперсий с общей концентрацией твердой фазы 9 мг/мл. Содержание Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в образцах гибридов указано как массовая доля магнетита по отношению к общей массе твердой фазы. Для получения эмульсий Пикеринга в качестве масляной фазы были использованы вазелиновое и оливковое масло. Эмульсии были получены при объемном соотношении водной фазы к масляной как 7/3. Концентрация твердой фазы (гибридных наночастиц) во всех эмульсиях остается постоянной и составляет 6.3 мг/мл.

На рис. 177 представлены фотографии НКЦ-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> –стабилизированных эмульсий Пикеринга на основе вазелинового и оливкового масел. С увеличением содержания магнетита наблюдается изменение окраски эмульсий с кремового до темно-коричневого, что связано с увеличением концентрации окрашенного магнетита в образцах. Не содержащие магнетит эмульсии обоих масел расслаиваются после месяца хранения с образованием двух слоев. Наиболее устойчивыми к расслоению являются эмульсии оливкового и вазелинового масла с массовой долей магнетита 37-83%, где доля стабильной эмульсии после месяца хранения составляет не менее 90%. Эмульсии масел на основе чистого магнетита не являются устойчивыми и быстро расслаиваются после получения.

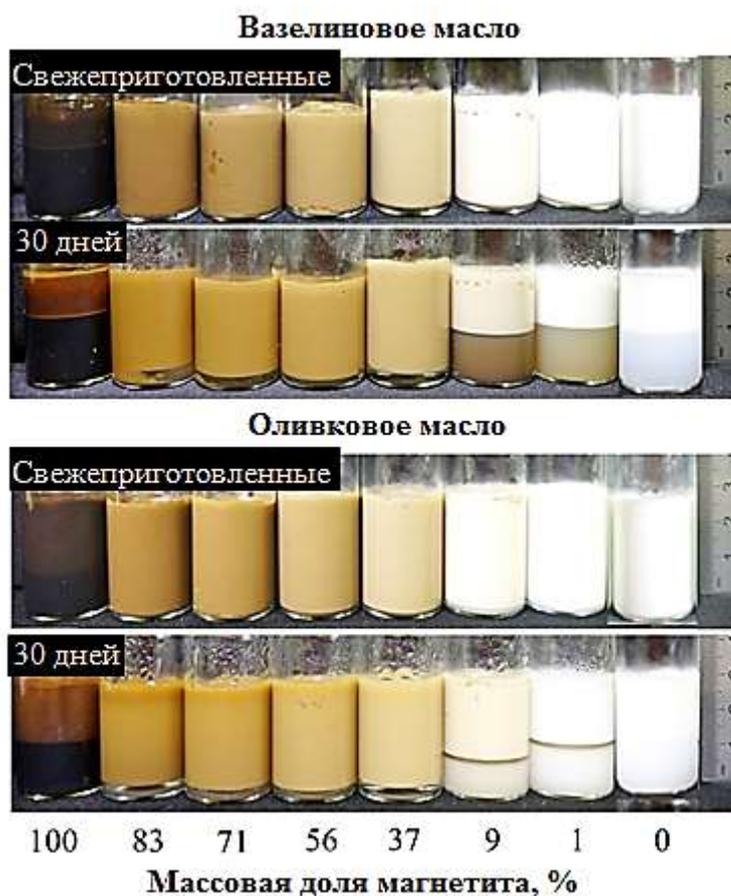


Рисунок 177. Фотографии стабилизированных НКЦ- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  эмульсий Пикеринга (свежеприготовленные и после месяца хранения) при различной массовой доле  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

На рис. 178 представлены оптические микрофотографии эмульсий вазелинового и оливкового масел. Во всех случаях эмульсии состоят из капель масла микронных размеров, распределенных в водной дисперсионной среде. Эмульсии вазелинового масла, содержащие 9 мас.% магнетита практически не отличаются по среднему размеру капель и характеру гистограмм распределения и после месяца хранения (рис. 178). Это характерно и для эмульсии оливкового масла с одинаковым содержанием магнетита. Сильное снижение среднего размера капель наблюдается при хранении НКЦ-83%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – стабилизированных эмульсий вазелинового масла, в то время как, для эмульсии оливкового масла, изменение среднего размера и характера распределения во времени незначительно.

В эмульсии вазелинового масла стабилизированных НКЦ основной является фракция 3-4 мкм со средним диаметром капель 3.8 мкм. При использовании гибридной частицы НКЦ- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  наблюдается снижение среднего диаметра капель до 2.9-3.3 мкм, а преобладающей становится фракция 2-3 мкм. В эмульсиях оливкового масла ситуация отличается. В эмульсии оливкового масла стабилизированных Ац-

НКЦ средний размер капель составляет 3.5 мкм с преобладающей фракцией 3-4 мкм, в то время как при добавлении магнетита средние размеры капель увеличиваются до 3.7-4.6 мкм. Тем не менее, в целом размеры капель лежат в диапазоне от 1 до 10 мкм.

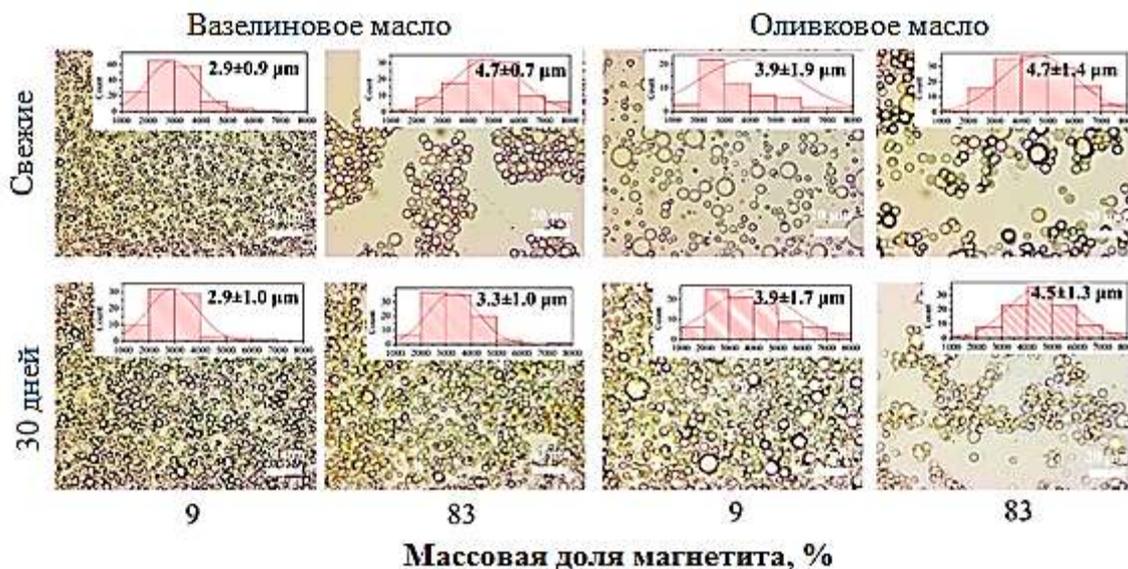


Рисунок 178. Микрофотографии капель свежих эмульсий и эмульсий после месяца хранения. Вставки показывают гистограммы распределения капель и средний диаметр со стандартным отклонением.

Капли эмульсий оливкового масла стабилизированных НКЦ-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> имеют больший средний диаметр, по сравнению с вазелиновым маслом, т.к. в них более высокое содержание капель размером более 5 мкм. Это приводит к увеличению разброса капель по размерам (отклонения от среднего).

Так как поверхностный заряд гибридных частиц ближе к нулю, чем заряд исходной НКЦ, скорость и эффективность их адсорбции на границе раздела масло/вода в процессе эмульгирования увеличивается. В случае вазелинового масла происходит формирование более мелких капель при использовании гибридов. Одновременно с этим, экспериментально показано, что с увеличением размера частиц стабилизатора увеличивается и размер капель эмульсии. В ходе процесса гетероагрегации НКЦ и магнетита ожидаемо увеличивается размер гетерочастиц, что способствует формированию более крупных капель эмульсии в случае оливкового масла. Их больший размер, а также нетипичное изменение размеров при изменении массовой доли магнетита может быть связано с различиями в химическом составе и физических свойствах используемых масел. Вазелиновое масло представляет собой смесь предельных углеводородов, в которых отсутствуют какие-либо кислотно-основные центры. Оливковое масло имеет более сложный состав и представляет собой смесь триглицеридов жирных кислот с высоким содержанием

эфиров олеиновой кислоты и частично данное масло содержит кислоту в свободной форме. Часть активных центров, которые могли бы участвовать в формировании межчастичных взаимодействий участвуют в кислотно-основных равновесиях с кислотной составляющей оливкового масла, делая формируемую 2D-сеть более «рыхлой».

Капли эмульсий Пикеринга обоих типов масел, стабилизированные НКЦ- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с массовой долей магнетита 71-83%, являются в значительной степени агломерированными (рис. 178). Это подтверждается данными, полученными методом динамического рассеяния света (рис. 179): в указанном интервале концентраций магнетита достигаются максимальные значения среднего гидродинамического диаметра капель эмульсий. Что в свою очередь, связано со снижением абсолютного значения дзета-потенциала исходных гибридных дисперсий. Ввиду пониженного дзета- потенциала гибридных частиц на поверхности капель, силы их отталкивания между собой ослабевают. Одновременно с этим, снижение поверхностного заряда исходной НКЦ путем введения положительно заряженных наночастиц магнетита является фактором, способствующим получению устойчивых эмульсий. НКЦ без использования электролитов не является эффективной для стабилизации капель масел из-за сильного электростатического отталкивания между наночастицами, которое ингибирует их адсорбцию на границе раздела масло/вода. Введение наночастиц магнетита в концентрации более 50 мас. % приводит к эффективному снижению поверхностного заряда НКЦ (рис. 179) и способствует адсорбции гибридных частиц на поверхности капель в процессе эмульгирования. В результате формируется более плотный адсорбционный слой частиц на поверхности раздела масло/вода. Дополнительным стабилизирующим фактором является возможное образование в данном случае трехмерной гелеподобной структуры в объеме эмульсии.

На рисунке 180 представлено изменение адсорбции протонов в зависимости от pH и массовой доли магнетита в гибридном материале. Как видно из рисунка 181a с увеличением массовой доли  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в гибридном материале наблюдается значительное уменьшение  $\Gamma_{\text{H}}$  в начальной точке титрования с 0.0345 (0%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), 0.0018 (10%) до 0.00018 ммоль/г (100%). Поскольку для отрицательно заряженных нанокристаллов целлюлозы в водных растворах электролита, характерна сорбция катиона для нейтрализации поверхностного заряда [126], то полученный результат может быть объяснен формированием координационных связей между противоположно заряженными частицами магнетита и целлюлозы в плоскости Штерна (рис. 181б).

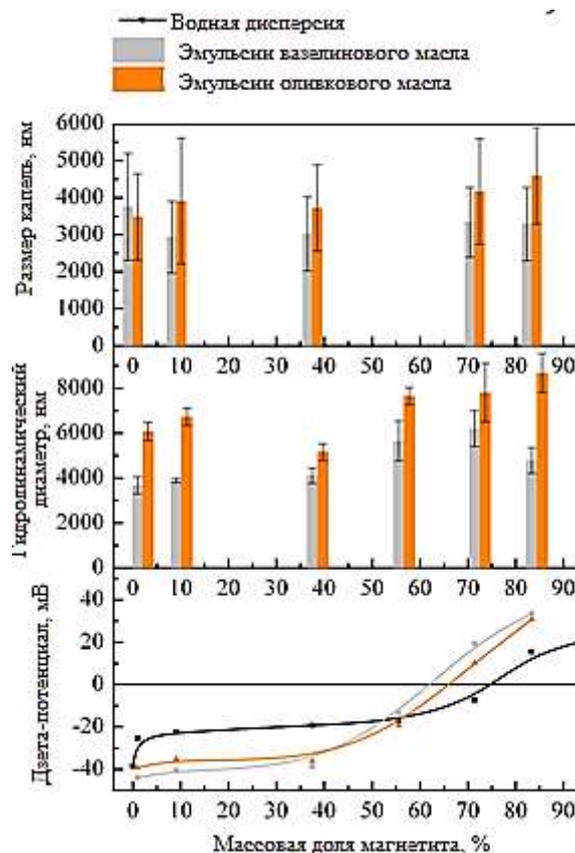


Рисунок 179. Влияние соотношения НКЦ- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на средний размер (оптическая микроскопия), средний гидродинамический диаметр и дзета потенциал капель эмульсии.

При формировании эмульсий, происходит ориентирование нанокристаллов целлюлозы на границе раздела вода/масло с учетом липофильно/гидрофильного баланса. При этом, положительно заряженные частицы магнетита нейтрализуют электростатическое отталкивание частиц целлюлозы и за счет этого может сформироваться больший объем эмульсии и увеличиваться их вязкость с ростом концентрации  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Вазелиновое масло, как смесь предельных углеводородов не имеющих кислотно-основных групп, практически не оказывает влияния на точку нулевого заряда поверхности ( $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ ) гибридных частиц в эмульсиях Пикеринга (рисунок). Оливковое масло представляет собой смесь триглицеридов жирных кислот с высоким содержанием эфиров олеиновой кислоты ( $\text{pK}_a$  (олеиновой кислоты) =  $4.78 \pm 0.01$  [376]), способных к кислотно-основному (донорно-акцепторному) взаимодействию с поверхностными реакционными центрами биополимера и магнетита. При не достаточной концентрации магнетита в гибридной частице для нейтрализации поверхностного заряда НКЦ (10-56 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) изменение его содержания незначительно влияет на точку нулевого заряда ( $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ ). Для

положительно заряженных гибридных частиц (83%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), взаимодействие кислотно-основных центров на поверхности магнетита с производными олеиновой кислоты приводит к смещению  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  в более кислую область.

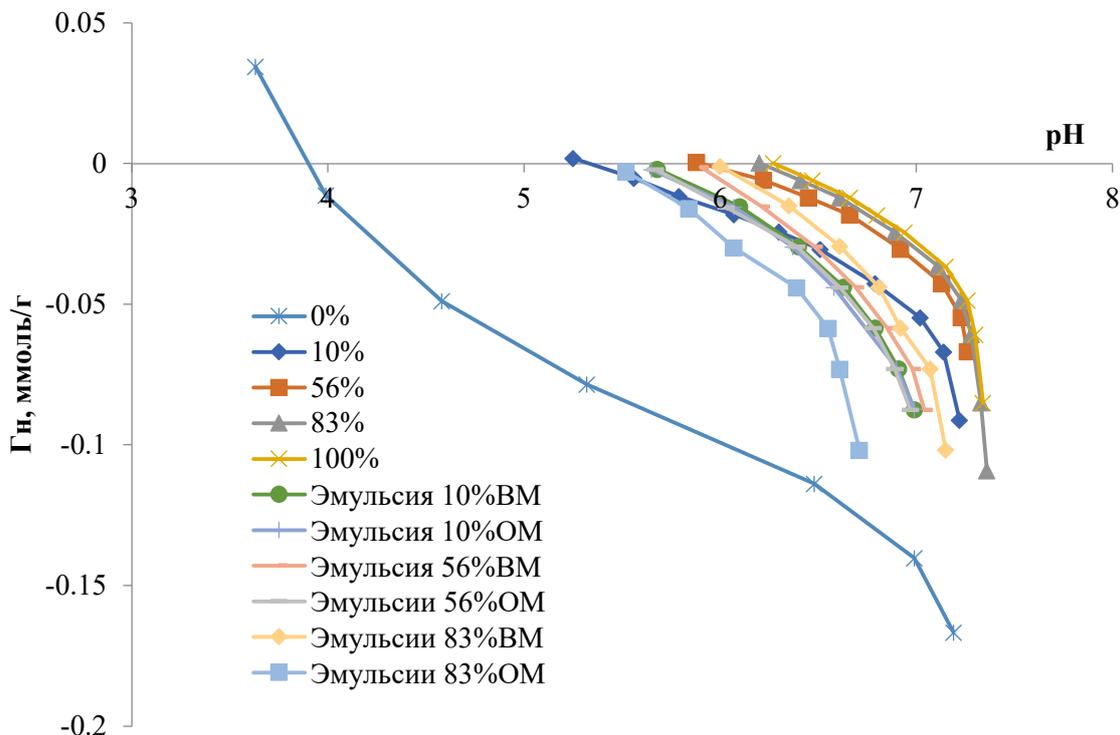


Рисунок 180. Зависимость адсорбции протонов в зависимости ( $\text{Г}_\text{н}$ ) от  $\text{pH}$  и массовой доли магнетита в гибридном материале и эмульсиях на их основе с оливковым и вазелиновым маслами.

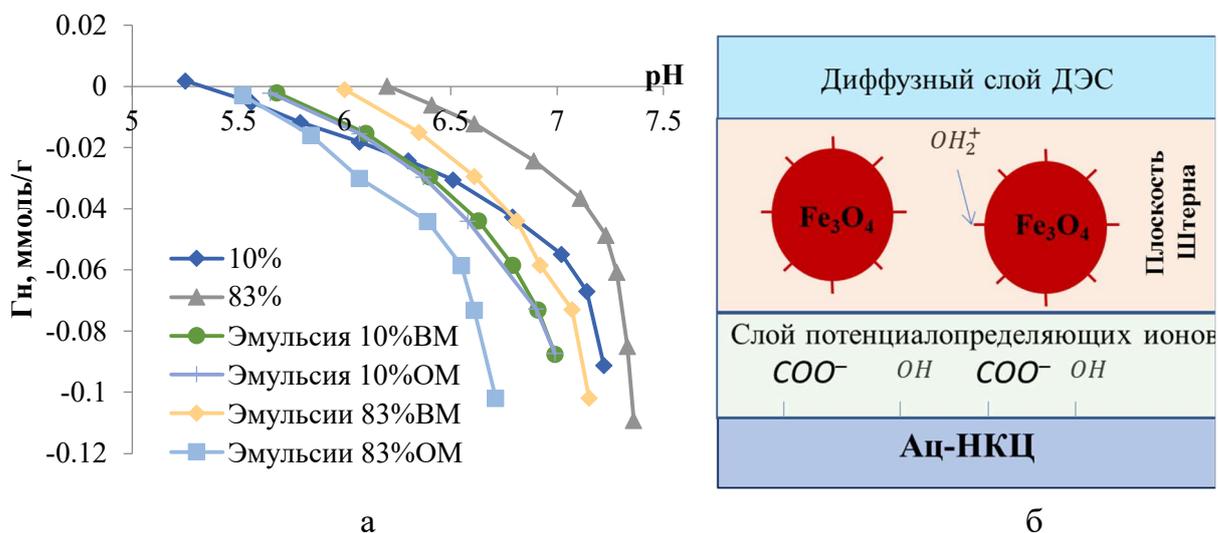


Рисунок 181. Зависимость адсорбции протонов в зависимости ( $\text{Г}_\text{н}$ ) от  $\text{pH}$  для частиц с массовой долей магнетита 10 и 83 % в водной дисперсии и эмульсиях на их основе вазелинового (ВМ) и оливкового (ОМ) масел (а). Схема нейтрализации поверхностного заряда в системе НКЦ/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  («внешнесферная адсорбция») (б).

На основании полученной зависимости  $\Gamma_n(\text{pH})$  (рис. 180) были рассчитаны константы поверхностного комплексообразования ( $\text{pK}_i$ ) и количество соответствующего кислотно-основного центра ( $q_i$ ) для водной дисперсии гибридных частиц в системе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -НКЦ и эмульсий на их основе с оливковым и вазелиновым маслами (табл. 39) в зависимости от концентрации магнетита.

Как видно из таблицы 39, на поверхности НКЦ, имеется два кислотно-основных центра с  $\text{pK}_i$  4.1 и 6.5 связанных с кислотно-основными равновесиями:



При увеличении количества магнетита в гибридном материале, в интервале концентраций от 0 до 56%, происходит смещение величин  $\text{pK}_i$  в сторону больших значений. При этом, количество центров отвечающих за диссоциацию карбоксильных групп ( $\text{pK}_{\text{COOH}}$ ), уменьшается с 0.113 при 0 масс. % магнетита до 0.023 ммоль/г (10 мас.%) и полностью исчезает при 56 мас %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . А количество кислотно-основных центров на которых протекает диссоциация поверхностных ОН-групп ( $\text{pK}_{\text{OH}}$ ), практически не изменяется. Это подтверждает наше предположение о возникновении координационных связей при нейтрализации поверхностного заряда на поверхности НКЦ положительно заряженными частицами магнетита в плоскости Штерна двойного электрического слоя.

Таблица 39. Константы поверхностного комплексообразования ( $\text{pK}_i$ ) и количество, соответствующее этим равновесиям центров ( $q_i$ ) для гибридной частицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -НКЦ и эмульсий на их основе с вазелиновым и оливковым маслами. в зависимости от содержания  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Массовая доля $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , %	Гибридные частицы		Эмульсии			
			Вазелиновое масло		Оливковое масло	
	$\text{pK}_i$	$q_i$ , ммоль/г	$\text{pK}_i$	ммоль/г	$\text{pK}_i$	$q_i$ , ммоль/г
0	$\text{pK}_{\text{COOH}}=4.1$	0.113	$\text{pK}_{\text{COOH}}=4.85$	0.095	$\text{pK}_{\text{COOH}}=5.30$	0.050
	$\text{pK}_{\text{OH}}=6.5$	0.096	$\text{pK}_{\text{OH}}=6.50$	0.030	$\text{pK}_{\text{OH}}=6.50$	0.020
10	$\text{pK}_{\text{COOH}}=5.3$	0.023	$\text{pK}_{\text{OH}}=6.95$	0.161	$\text{pK}_{\text{OH}}=6.95$	0.162
	$\text{pK}_{\text{OH}}=6.95$	0.092				
56	$\text{pK}_{\text{OH}}=7.1$	0.095	$\text{pK}_{\text{OH}}=7.1$	0.182	$\text{pK}_{\text{OH}}=6.95$	0.160
83	$\text{pK}_2=7.85$	0.31	$\text{pK}_2=7.75$	0.380	$\text{pK}_2=7.25$	0.392
100	$\text{pK}_2=7.85$	0.30				

В случае НКЦ, формирование эмульсий сопровождается образованием 2D-сети на границе раздела масло/вода за счет взаимодействия реакционных центров на поверхности близлежащих частиц на границе раздела фаз. Подобное взаимодействие приводит к исчезновению кислотно-основных равновесий характерных для COOH-групп, также, подобно системе, содержащей AlOOH (предыдущий раздел), наблюдается увеличение кислотно-основных центров при перераспределении частицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-НКЦ из водной дисперсии на поверхности капли масла при формировании эмульсии. Что также может быть связано с редисперсией гетероагрегатов частиц, когда заряженные частицы магнетита могут перемещаться с гидрофобной плоскости НКЦ при погружении ее в масло на ее гидрофильные плоскости, контактирующие с водной фазой, увеличивая количество некомпенсированных кислотно-основных центров (рис. 182).

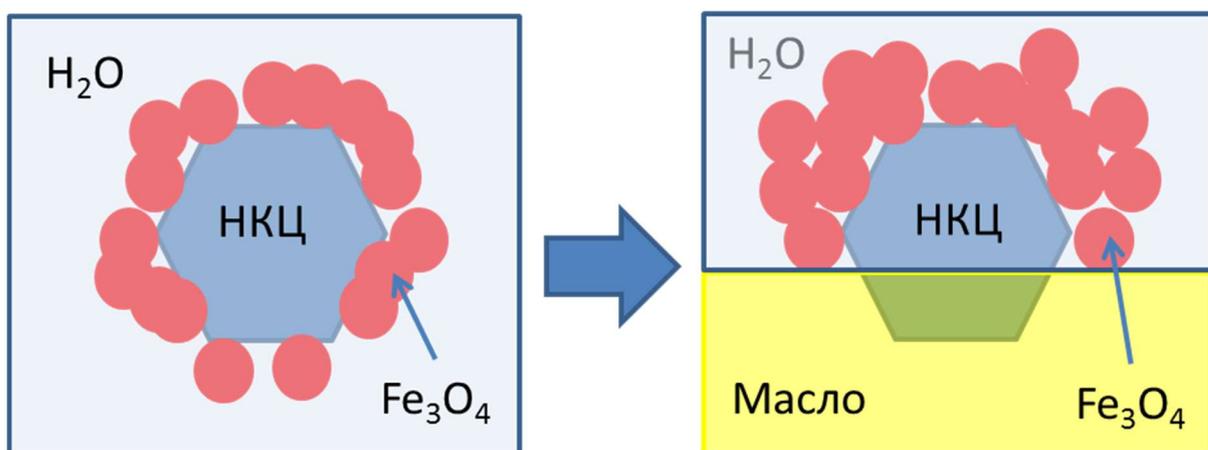


Рисунок 182. Схематическое изображение редисперсии наночастиц магнетита при получении эмульсии Пикеринга.

Для частицы 56%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-НКЦ при ее стабилизации эмульсии на основе вазелинового масла количество кислотно-основных центров больше, чем для оливкового масла: 0.182 и 0.160 ммоль/г соответственно. Уменьшение количества активных центров на поверхности целлюлозы и большее смещение величин рK<sub>OH</sub>, в случае оливкового масла, может быть также связано с их взаимодействием с кислотно-основными центрами олеиновой кислоты и ее производных при формировании эмульсии. Подобное взаимодействие, может привести к ограничению подвижности наночастиц, на поверхности раздела фаз.

Для гибридной частицы, содержащей 83 мас % Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, с уже перезаряженной поверхностью, т.е. избытком магнетита, кислотно-основные равновесия характеризуются диссоциацией поверхностных OH-групп магнетита и в рамках 2pK-приближения описывается уравнением:



$$pK_2=7.85$$

Для более крупной гибридной частицы 83 мас % Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-НКЦ эффект редиспергирования, сопровождающийся увеличением количества кислотно-основных центров при переходе от водной дисперсии к эмульсии также наблюдается, но менее выражен.

Наиболее устойчивыми к расслоению являются эмульсии оливкового и вазелинового масла с массовой долей магнетита в композите 37-83%, где доля стабильной эмульсии после месяца хранения составляет не менее 90%. Капли эмульсий оливкового масла, стабилизированных Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-НКЦ, имеют больший средний диаметр капель (3.5-4.6 мкм) по сравнению с аналогичным способом стабилизированными эмульсиями вазелинового масла (2.9-3.8 мкм) ввиду различий в химических и физических свойствах масел и возможных взаимодействий стабилизаторов и масел. Вследствие формирования координационных связей между противоположно заряженными частицами магнетита и целлюлозы в плоскости Штерна двойного электрического слоя на поверхности НКЦ, заряд гибридной частицы и эмульсий на их основе, практически не зависит от концентрации фонового электролита. Определены величины  $pK_i$  и количество соответствующих им кислотно-основных центров для исследуемых систем в зависимости от содержания магнетита. Для эмульсий, увеличение количества центров (с ростом содержания Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) может быть объяснено перераспределением образующихся связей между нанокристаллами целлюлозы и частицами магнетита при формировании 2D-структур на поверхности масляной капли и как следствие их большей доступностью, в том числе в следствии редисперсии. Когда частицы магнетита могут перемещаться с гидрофобной плоскости кристалла наноцеллюлозы при погружении ее в масло на гидрофильные плоскости, контактирующие с водной фазой, увеличивая количество некомпенсированных кислотно-основных центров.

## **6.6 Эмульсии Пикеринга стабилизированные нанокристаллическим хитином**

Для получения эмульсии Пикеринга масло/вода в качестве масляной фазы использовали оливковое масло. Эмульсию готовили с объемным соотношением масло/вода 30/70. Типичный эксперимент проводили путем добавления 3 мл оливкового масла в 7.0 мл гидрозоль НКХ с различным соотношением компонентов из добавляемого электролита (NaCl). Полученную смесь обрабатывали ультразвуком в течение 180 с (УЗ-генератор ИЛ-10-0.1 (Россия), 22 кГц, титановый зонд) для

эмульгирования.

Исследовано влияние концентрации наночастиц и электролита на образование и стабильность эмульсий. Анализ результатов оптических фотографий внешнего вида полученных систем свидетельствует об эффективном процессе эмульгирования уже при самых низких концентрациях НКХ и отсутствии электролита (рис. 183г, 3.6 г/л НКХ). Для свежеполученных эмульсий этого состава наблюдается полное эмульгирование масляной фазы и образование у дна небольшого водного слоя, что указывает на процесс начинающегося эмульсеобразования. В образцах с этой концентрацией НКХ и добавленным электролитом также наблюдается подобное расслоение. После месяца хранения (рис. 183) значительное расслоение с образованием водной фазы наблюдается только для эмульсий, полученных без добавления электролита или с его концентрацией 1.0 мМ. В присутствии NaCl в концентрации от 10.0 мМ для образцов с содержанием НКХ от 11.0 г/л расслоения нет. Интересно, что для образца г при концентрации NaCl от 10.0 мМ через месяц хранения наблюдаемый небольшой водный слой не увеличивается. Данный эффект мы связываем с образованием пространственной структуры – трёхмерной гелеподобной сети, повышающей стабильность эмульсии. Формирование такой структуры становится возможным в результате сжатия двойного электрического слоя после добавления электролита, что приводит к нескольким эффектам: сближению положительно заряженных наночастиц хитина как на поверхности микрокапель, так и сближению самих микрокапель с образованием системы водородных связей между положительно заряженной аминогруппой и кислородом гидроксила. В свою очередь это отражается на размерах стабилизированных микрокапель эмульсий, вязкости эмульсий и других свойствах.

Влияние электролита и продолжительности хранения на размеры микрокапель эмульсий иллюстрируют микрофотографии и результаты анализа размеров (рис. 184). Среди эмульсий, исследованных через сутки после приготовления, наибольшие значения усреднённого размера микрокапель зафиксированы для смесей без добавления электролита. Наиболее часто встречаемая фракция имеет размеры 1-1.5 мкм. С увеличением концентрации электролита наблюдается уменьшение размера капель. Для  $C(\text{NaCl})=1.0$  мМ средний размер капель составляет  $1.2\pm 0.5$  мкм, для  $C(\text{NaCl})=10.0$  мМ и более диаметр капель составляет меньше одного микрометра. После месяца хранения, средний размер микрокапель для эмульсий, полученных без добавления электролита, увеличивается до  $1.7\pm 0.6$  мкм с небольшими изменениями в профиле фракционного состава. Для эмульсий с добавлением электролита наблюдается лишь незначительное изменение

среднего размера капель. Так для эмульсии с  $C(\text{NaCl})=1.0$  мМ после месяца хранения средний размер капель составил  $1.1\pm 0.5$  мкм.



Рисунок 183. Оптические фотографии образцов эмульсии Пикеринга (30 об. % оливкового масла), стабилизированной НКХ, в зависимости от его содержания и концентрации NaCl.

Поскольку наночастицы хитина стабилизируют микрокапли оливкового масла образуя оболочку на поверхности раздела фаз, под действием электролита происходит уплотнение этой оболочки в результате сжатия двойного электрического слоя индивидуальных частиц, что сопровождается значительным (в два раза) уменьшением размера микрокапель. Таким образом присутствие электролита, даже в наименьшей из исследованных концентраций вызывает как уменьшение размера капель, так и повышение стабильности размеров микрокапель во времени.

Нанокристаллы хитина хорошо стабилизируют эмульсии типа масло/вода. В основе механизма этого процесса лежат взаимодействия между поверхностными кислотно-основными центрами нанокристаллов расположенных на границе раздела фаз. Таким образом, свойства поверхности нанокристаллов хитина, оказывает определяющее действие на размер, формирование двойного электрического слоя, коллоидно-химические свойства и устойчивость эмульсий Пикеринга. На рисунке 185 представлено изменение относительной сорбции протонов ( $G_n$ ) от pH,

рассчитанных на основании данных потенциметрического титрования водных дисперсий НКХ, а также эмульсий на их основе.

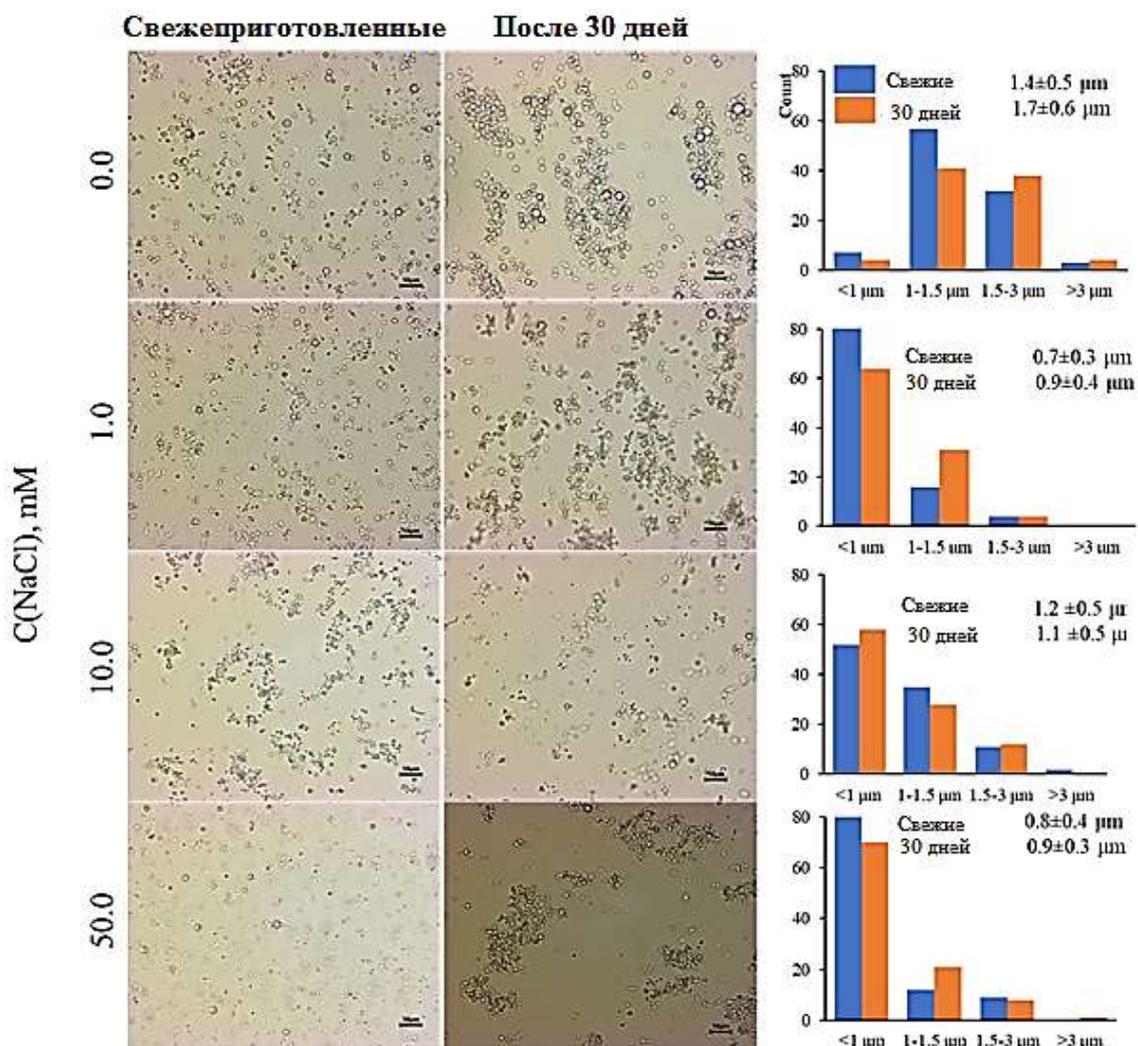


Рисунок 184. Микрофотографии эмульсий оливкового масла, стабилизированных НКХ, распределение капель и средние размеры со стандартными отклонениями. Концентрация НКХ в эмульсии 11.0 г/л. Масштабная линейка составляет 10 мкм.

С увеличением концентрации NaCl наблюдается смещение точки нулевого заряда поверхности в более кислую область (рис.185). Вследствие избирательной сорбции аниона фонового электролита, пресечение кривых изменения  $\Gamma_n(\text{pH})$  в зависимости от концентрации электролита находится в области отрицательных значений относительной сорбции протона [44]. Данные факты указывают на значительный вклад ионов дисперсионной среды в нейтрализацию поверхностного заряда нанохитина около точки нулевого заряда.

Как видно из рисунка 185, в случае водных дисперсий нанокристаллического хитина, в крайних участках кривой титрования, сорбция протонов практически не зависит от концентрации фонового электролита. При уменьшении рН, происходит дальнейшее увеличение положительного заряда поверхности, по данным работы [147] при рН около 3, дзета-потенциал составляет +50 мВ. Т.е. с возрастанием заряда поверхности, вклад противоионов в его нейтрализацию пропадает.

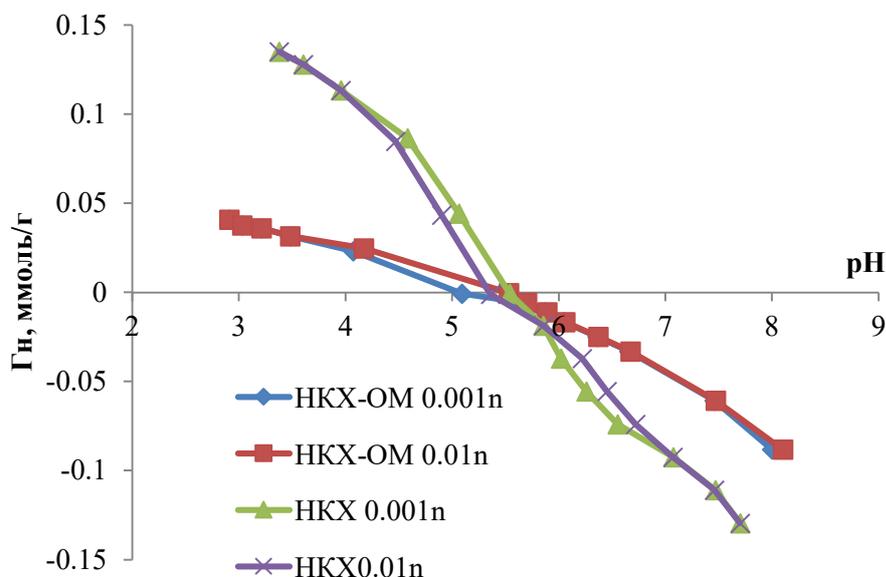


Рисунок 185. Изменение адсорбции Гиббса протонов (Гн) от рН для водных дисперсий НКХ, а также эмульсий с оливковым маслом (ОМ) на их основе при концентрациях фонового электролита 0.001n и 0.01n NaCl.

В исследованиях [401-402] отмечается, что поверхность нанокристаллического хитина имеет положительный заряд, в следствии частичного протонирования аминогрупп:



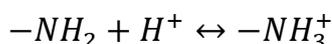
Таблица 40. Значения констант диссоциации кислотно-основных центров (рК<sub>i</sub>) и количество, соответствующее этим равновесиям центров (q<sub>i</sub>) для водных дисперсий НКХ, а также эмульсий на их основе.

Объект	рК <sub>i</sub> , Δ±0.15	q <sub>i</sub> , Δ±0.005 ммоль/г
НКХ	3.85	0.121
	6.95	0.279
НКХ/Оливковое масло	3.50	0.055
	6.80	0.049

При титровании щелочью, протекает депротонирование этих заряженных центров, При этом, на примере хитозана [146], было показано, что  $pK_a -NH_3^+$  зависит от степени протонирования ( $\alpha$ ):  $pK_a$  смещается с 6.1 ( $\alpha < 0.72$ ) до 6.7 ( $\alpha > 0.72$ ).

Полученные нами экспериментальные результаты (табл. 40) хорошо согласуются с приведенными в литературе, согласно которым для нанокристаллического хитина  $pK_a$  депротонирования  $-NH_3^+$  составляет  $6.5 \pm 0.5$  [148].

Протонирование поверхностных аминогрупп нанокристаллического хитина в исходной дисперсии протекает частично. При добавлении кислоты, равновесие (1) смещается в сторону образования заряженных форм  $-NH_3^+$  ( $pK_a$  3.85), что также подтверждается ростом дзета-потенциала с уменьшением pH [146].



В соответствии с соотношением количества кислотно-основных центров с  $pK_a$  3.85 и 6.95 (табл. 40) количество протонированных аминогрупп в исходной дисперсии составляет около 2/3 от их общего количества.

При формировании эмульсии, количество реакционных центров резко уменьшается, что может быть объяснено как их участием в формировании 2D-сети на поверхности капли масла, так и взаимодействием с кислотными группами компонентов оливкового масла ( $pK_a$  (олеиновой кислоты)  $= 4.78 \pm 0.01$  [376]). Эти процессы приводят к смещению  $pK_a$  равновесия (1) с 3.85 до 3.5.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой эмульгирующей способности НКХ при концентрациях уже от 0.4 масс. % и стабильности образующихся капель эмульсий во времени. Показано, что с увеличением концентрации электролита происходит достоверное уменьшение среднего размера капель. По результатам потенциометрического титрования, количество реакционных центров нанокристаллов хитина на поверхности капель эмульсии резко уменьшается по сравнению с исходной дисперсией НКХ, что может быть объяснено как их участием в формировании 2D-сети на поверхности капли масла, так и взаимодействием с кислотными группами компонентов оливкового масла.

#### *6.6.1 Формирование эмульсий Пикеринга стабилизированных НКХ в системе нефть/вода*

Особенностью нефтесодержащих продуктов является наличие асфальтенов, асфальтогеновых кислот и их ангидридов, а также других полярных компонентов,

способных влиять на кислотно-основные равновесия, протекающие на границе раздела фаз при формировании эмульсий стабилизированных НКХ.

Для получения эмульсий использовали нефть Усинского месторождения: плотность (при 20 °С) – 877.5 кг/м<sup>3</sup>, динамическая вязкость – 3-8 Па·с, массовая доля смол и асфальтенов – 15.66 и 3.81 мас.% соответственно (данные получены от лаборатории ООО «ЛУКОЙЛ-Ухтанефтепереработка»). Для стабилизации эмульсий использовали гидрозоли нанокристаллического хитина с концентрацией дисперсной фазы, определенной гравиметрически: 3.5, 7.0 и 14.0 мг/мл.

Эмульсии нефти в воде готовили, используя гидрозоли НКХ и нефть, с варьированием массового соотношения наночастиц и молярной концентрации фонового электролита NaCl. Объемное соотношение нефть:вода было постоянным и составляло 3:7 соответственно. К золям НКХ, с различным содержанием электролита, приливали нефть, и на полученные смеси воздействовали с помощью генератора ультразвука (ИЛ 10, Россия) в течение 180 с. Приложенная мощность, определенная кавитометром ICA-5D, составляла 2 Вт/мл.

Как было показано в предыдущем разделе, одним из способов регулирования размеров капель эмульсии является изменение заряда поверхности нанокристаллов хитина, в частности, добавление фонового электролита в состав эмульсии приводит к их уменьшению. Что связано с уменьшением заряда поверхности нанокристаллического хитина при нейтрализации анионом поверхностных положительно заряженных  $NH_3^+$ -групп хитина, приводящей к формированию более плотной упаковки нанокристаллов на поверхности капли масла вследствие уменьшения электростатического отталкивания.

Из литературы известно, что нанокристаллы хитина могут стабилизировать различные коллоидные системы (эмульсии, пены) [150]. Их стабильность повышается с увеличением концентрации нанохитина и при значениях pH, более pK<sub>a</sub> кислотно-основных равновесий поверхностных аминогрупп хитина (pH>7.0). Это объясняется тем, что в этих условиях поверхность нанокристалла хитина имеет минимальное электростатическое отталкивание и, следовательно, большее количество нанокристаллов на поверхности дисперсной частицы. Кроме того, снижение электростатического отталкивания усиливает образование 3D-сети (межкапельных структур) между нанокристаллами, находящимися на поверхности соседних капель, тем самым обеспечивая дополнительную стабильность. В этой связи, различные гетероатомы (хлор, сера, азот), полярные центры (ароматические циклы, фенольные, карбоксильные группы) входящие в состав нефти, будут существенно влиять на формирование и устойчивость эмульсий.

Для исследования условий формирования эмульсий проводили варьирование следующих параметров: соотношение исходных компонентов, концентрации фонового электролита NaCl (рис. 186). Установлено, что с увеличением массовой концентрации частиц в эмульсии с 3.5 до 14.0 мг/мл наблюдается уменьшение среднего диаметра капель нефти в 4 раза: от ~4.5 мкм до ~1.0 мкм, при малой зависимости этих значений от концентрации фонового электролита.

С повышением концентрации NaCl от 0 до 0.05 наблюдается уменьшение, а при концентрации NaCl 0.58 моль/л увеличение размера капель эмульсии (рис. 186). В работе [110] было установлено, что коллоидно-химические свойства гидрозолей нанохитина зависят от концентраций дисперсной фазы и электролита. В частности, с увеличением массовой доли наночастиц в золе (более 3 мг/мл) наблюдается формирование устойчивых 3D-структур за счет межчастичного взаимодействия. При увеличении концентрации фонового электролита наблюдается сжатие двойного электрического наночастицы за счет его нейтрализации анионом фонового электролита и как следствие гетерокоагуляция. Причем, в зависимости от концентрации электролита происходит формирование различных по структуре агломератов: в золях с малой долей соли (менее 0.03 моль/л) частицы устойчивы, в интервале 0.03 – 0.15 моль/л наблюдается формирование параллельно упакованных наночастиц в агломерате, в более концентрированных растворах происходит хаотическое слипание НКХ.

В нашем случае, при формировании эмульсии, в зависимости от массового содержания НКХ уменьшение размера капель связано с формированием более плотной сети из наночастиц хитина на границе раздела фаз нефти и воды с увеличением количества частиц в золе. Кроме того, отрицательный заряд на поверхности капель нефти способствует лучшей смачиваемости наночастиц хитина вследствие электростатического притяжения противоположно заряженных поверхностей.

При увеличении концентрации электролита (от 0 до 0.05 моль/л), уменьшение размера связано с формированием поверхностных 2D-структур из параллельно упакованных частиц золь, распределение которых по поверхности капли нефти более легкое при получении эмульсии. За счет взаимодействия анионов фонового электролита дисперсионной среды с катионными группами на поверхности наночастиц хитина (ионизированные первичные амины), происходит сжатие двойного электрического слоя. Частицы могут ближе подходить друг к другу при образовании 2D-сети на границе раздела масло/вода и формируется их более плотная упаковка, приводящая к уменьшению диаметра капли эмульсии. При концентрации электролита 0.58 моль/л хаотически агломерированные частицы НКХ

в золе формируют менее плотное покрытие капли при формировании эмульсии и как следствие этого, наблюдается увеличение среднего размера капли, устойчивых 3D-структур за счет межчастичного взаимодействия.

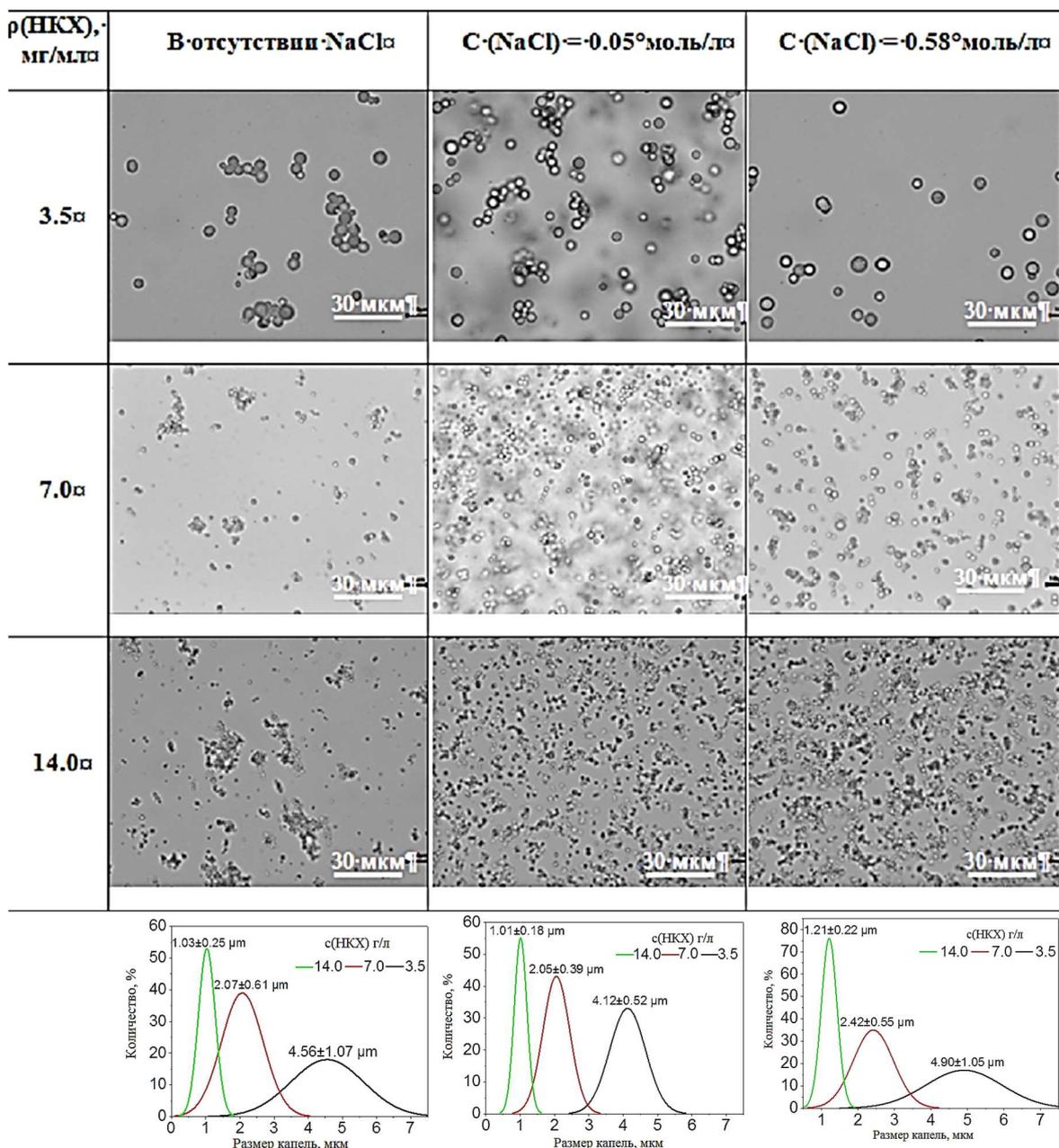


Рисунок 186. Микрофотографии и гистограммы распределения среднего диаметра капель эмульсии нефть–вода по данным оптической микроскопии, в зависимости от содержания НКХ и концентрации фонового электролита.

В основе механизма стабилизации капли эмульсии НКХ лежат электростатические взаимодействия между поверхностными кислотно-основными центрами нанокристаллов, расположенных на границе раздела фаз. На рисунке 187 представлено изменение относительной сорбции протонов ( $\Gamma_{\text{H}}$ ) от pH, рассчитанных на основании данных потенциометрического титрования водных дисперсий НКХ, а

также эмульсий на их основе. Изменение кислотно-основных свойств нанокристаллов хитина на поверхности капле эмульсии, в зависимости от вида гидрофобной компоненты, проводили с использованием модельного соединения – вазелинового масла, имеющего близкие значения по плотности с сырой нефтью (0.880 и 0.877 г/см<sup>3</sup> соответственно). Вазелиновое масло является смесью предельных углеводородов C<sub>11</sub>–C<sub>15</sub>, что позволяет исключить влияние полярных молекул нефти при формировании эмульсии.

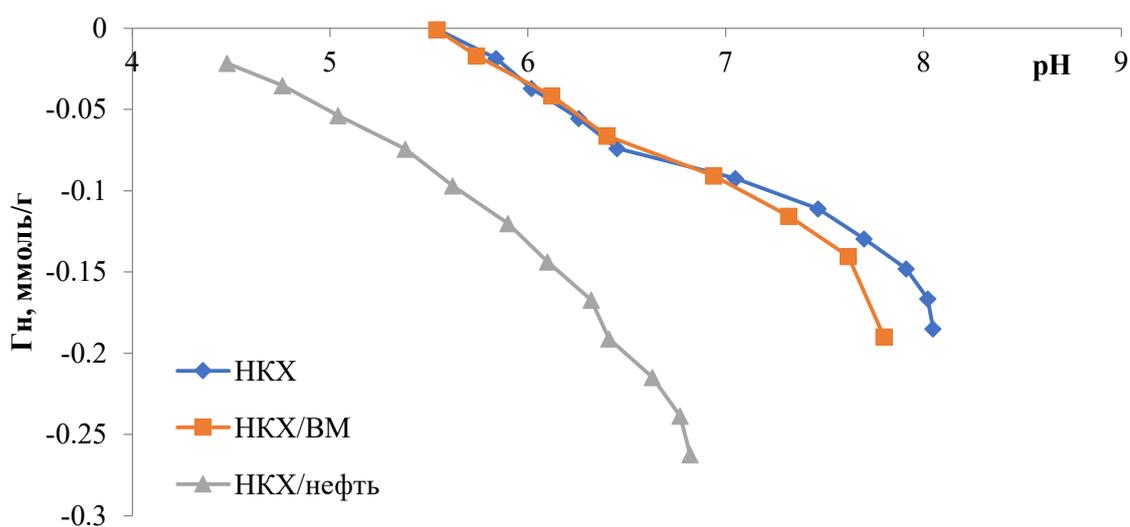


Рисунок 187. Изменение адсорбции протонов на поверхности нанокристаллов хитина и в эмульсиях, содержащих нефть и вазелиновое масло (ВМ) в зависимости от pH.

Ход кривых титрования (рис. 187) демонстрирует, что в начальный момент титрования значение относительной сорбции протона ( $\Gamma_H$ ) находится в области отрицательных значений:  $\Gamma_H$  (хитин) = - 0.00065;  $\Gamma_H$  (хитин/вазелиновое масло) = - 0.00079;  $\Gamma_H$  (хитин/сырая нефть) = -0.0215 ммоль/г, что указывает на вклад анионов дисперсионной среды в нейтрализацию поверхностного заряда нанохитина вблизи точки нулевого заряда. Кислотно-основные взаимодействия между полярными компонентами нефти и поверхностными центрами НКХ приводят к активации последних. В случае вазелинового масла, в составе которого отсутствуют компоненты, способные к кислотно-основным взаимодействиям, подобного эффекта не наблюдается. И как следствие, ход кривой титрования эмульсии на ее основе практически совпадает с золей НКХ (рис. 187).

Поверхность нанокристаллического хитина имеет положительный заряд, вследствие частичного протонирования аминогрупп. При титровании щелочью, протекает депротонирование этих заряженных центров. Полученные нами экспериментальные результаты (табл. 41) хорошо согласуются с приведенными в

литературе, согласно которым для нанокристаллического хитина  $pK_a$  депротонирования  $-NH_3^+$  составляет  $6.5 \pm 0.5$  [149]. Уменьшение значений  $pK_a$  при формировании эмульсий на основе нефти можно объяснить активацией ее поверхности за счет взаимного влияния исходных компонентов.

Таблица 41. Значения констант диссоциации кислотных центров ( $pK_i$ ) и количество, соответствующее этим равновесиям центров ( $q_i$ ) для водных дисперсий НКХ и эмульсий на их основе.

Объект	$pK_i, \Delta \pm 0.15$	$q_i, \Delta \pm 0.005$ ммоль/г
НКХ	6.95	0.279
НКХ–парафиновое масло	6.80	0.049
НКХ–сырая нефть	6.50	0.147

При формировании эмульсии, нанокристаллы хитина ориентируются на поверхности капли масла в соответствии с гидрофильно/гидрофобными свойствами поверхности. При этом, происходит формирование как сети между отдельными нанокристаллами на поверхности капли, так и 3D-сети между близлежащими каплями за счет электростатических взаимодействий между полярными группами. Все это приводит к уменьшению количества свободных кислотных центров ( $q_i$ ), на которых протекает ионный обмен (табл. 41). Данный факт также подтверждается уменьшением дзета-потенциала частиц нанохитина, находящихся на поверхности капли нефти по сравнению с исходным зольем: +37 и +60 мВ. соответственно.

Методом потенциометрического титрования показано, что кислотные взаимодействия между полярными компонентами нефти и поверхностными центрами НКХ приводят к активации последних (адсорбция Гиббса протонов в начальный момент титрования –  $6.50 \cdot 10^{-4}$  ммоль/г и  $-2.15 \cdot 10^{-2}$  ммоль/г, соответственно), а также к изменению  $pK_a$  протонирования  $NH_2$ -групп с 6.95 (золь НКХ) до 6.50 (эмульсия нефть–вода–НКХ).

Изучены условия формирования эмульсий Пикеринга типа “нефть–в–воде”, стабилизированные НКХ, методом ультразвукового диспергирования в зависимости от соотношения исходных компонентов и концентрации фонового электролита (NaCl). Установлено, что с увеличением массовой концентрации частиц в эмульсии с 3.5 до 14.0 мг/мл наблюдается уменьшение среднего диаметра капель нефти в 4 раза: от ~4.5 мкм до ~1.0 мкм соответственно. В интервале концентраций NaCl от 0

до 0.05 моль/л NaCl наблюдается уменьшение размеров капель эмульсии. При концентрации электролита 0.58 моль/л хаотически агломерированные частицы НКХ в золе формируют менее плотное покрытие капли при формировании эмульсии и, как следствие этого, наблюдается увеличение среднего размера капли.

Предлагаемая модель формирования эмульсии включает ориентирование наночастиц хитина на поверхности капли нефти в соответствии с гидрофильно/гидрофобными свойствами поверхности и учитывающей кислотно-основные равновесия на поверхности раздела фаз. При этом происходит формирование как сети между отдельными нанокристаллами на поверхности капли, так и пространственной сети между близлежащими каплями за счёт электростатических взаимодействий между полярными группами.

#### *6.6.2 Эмульсии Пикеринга стабилизированные комплексом НКХ/альгинат*

Изучение коагуляции нанокристаллического хитина (НКХ) альгинатом натрия (Альгинат) изучалось при различных соотношениях НКХ-Альгинат при постоянной общей концентрации 1.0 г/л. Расчетные объемы раствора Альгинат и деионизированной воды вливали в определенный объем гидрозоля НКХ при интенсивном перемешивании для получения дисперсий НКХ-Альгинат с массовой долей альгината Na 0-100 %. Смешивание компонентов осуществляли в количествах, обеспечивающих получение дисперсий с общей концентрацией НКХ-Альгинат 1.0 г/л. Массовая доля альгината (относительно общей массы НКХ-Альгинат) варьировалась в пределах 0–100 мас.%. Содержание альгината в образцах указано как его массовая доля по отношению к общей массе смеси НКХ-Альгинат.

В работе было использовано подсолнечное масло как основной объект исследования, что связано с потенциалом его биомедицинского применения. Вазелиновое масло дополнительно использовалось как модельное соединение для оценки влияния жирных кислот природного масла на формирование, и кислотно-основные свойства эмульсий. Эмульсию готовили при объемном соотношении масло/вода 30/70. Типичный опыт проводили путем смешения 3.0 мл гидрозоля НКХ или водной дисперсии НКХ-Альгинат в 7.0 мл подсолнечного или вазелинового масел, суммарная концентрация стабилизатора составляет 7.7 г/л с различным содержанием альгината Na.

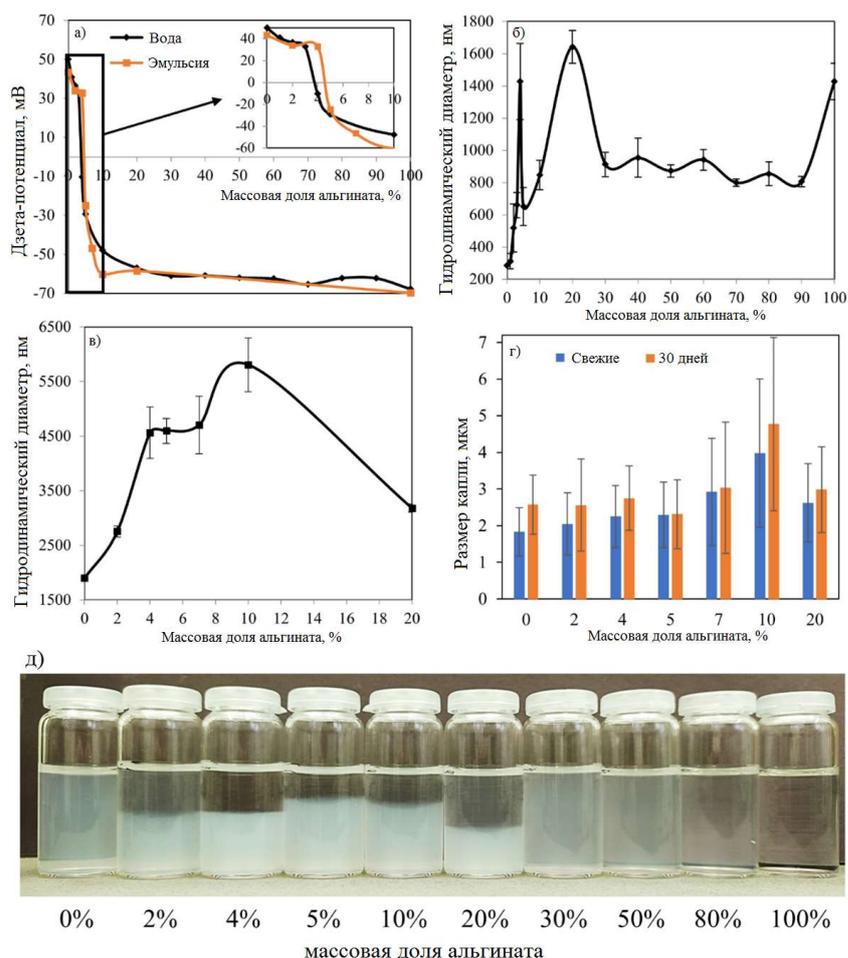


Рисунок 188. Зависимость дзета-потенциала (а), гидродинамического диаметра (б, в) и среднего диаметра капель по оптической микроскопии (г) для гибридных систем (а, б) и эмульсий (а, в, г) от массовой доли альгината в составе гибридных частиц. Фото водных дисперсий гибридов НКХ-Альгинат при разных массовых долях альгината Na (д).

Нанокристаллы хитина в исходной дисперсии имеют высокий дзета потенциал +50 мВ (рис. 188а) и минимальный гидродинамический диаметр 286 нм (рис. 16). Водная дисперсия агрегативно устойчива ввиду сильного электростатического отталкивания наночастиц (рис. 188а). Введение альгината Na в количестве до 3 мас. % приводит к постепенному снижению дзета-потенциала (по абсолютному значению), но в то же время достаточно резкому (до 660 нм) росту кажущегося диаметра частиц, сопряженному с коагуляцией (рис. 188 а, б). На рис. 188д видно, что несмотря на высокий (>30 мВ) суммарный заряд частиц, комплекс НКХ-2%Альгинат не является агрегативно устойчивым. Дальнейшее увеличение содержания альгината до 4 мас. % приводит к резкому изменению значения дзета потенциала с перезарядкой в области 3.5-4.0 мас. %. При концентрации 4 мас. % альгината достигается максимум кажущегося диаметра агрегатов (1426 нм) при

близком к нулю дзета-потенциале (-10.3 мВ), в результате чего происходит наиболее полное оседание частиц. Раствор над осадком комплекса НКХ-4%Альгинат является наиболее прозрачным (рис. 188д). По всей видимости, оседание НКХ в присутствии малых концентраций альгината связано с высокой молекулярной массой и флокулирующим действием полисахарида.

При увеличении концентрации альгината с 4 до 5 мас.% наблюдается резкое снижение гидродинамического диаметра агрегатов, связанное, вероятно, со стабилизацией в водной фазе гибридных частиц при увеличении абсолютного значения дзета-потенциала до -30 мВ. Тем не менее, данная система также не является агрегативно устойчивой и быстро расслаивается.

На рисунке 189 приведены фотографии эмульсий Пикеринга подсолнечного масла, стабилизированные НКХ с различным содержанием альгината. Видно, что эмульсия, стабилизированная только альгинатом не расслаивается практически сразу после получения. Эмульсии, стабилизированные НКХ и гибридами НКХ-Альгинат с массовой долей альгината 2-4 мас. % или более 10 мас.% расслаиваются в течение недели хранения. Эмульсии, стабилизированные комплексом НКХ-Альгинат содержащие 5-7 мас. % альгината, практически не расслаиваются даже после месяца хранения. Нижний слой данных образцов представляет собой устойчивую дисперсию не перешедших на поверхность масляных капель наночастиц НКХ или гетероагрегатов (а также, вероятно, наиболее мелких капель эмульсии). Таким образом, эмульсии, содержащие 5-7 мас. % альгината в составе комплекса с НКХ, Характер изменения дзета-потенциала эмульсий подсолнечного масла, стабилизированных комплексом НКХ-Альгинат и исходных водных дисперсий НКХ-Альгинат показали схожий характер (рис. 188а). Для эмульсий наблюдается смещение примерно на 1 мас % в большую сторону значения концентрации альгината, при которой происходит смена заряда (рис. 188а, дополнительная врезка). Наибольшее различие дзета-потенциала исходных дисперсий и стабилизированных эмульсий наблюдается при концентрации альгината 4%, при этом отмечен рост дзета потенциала в положительную сторону (до 30 мВ) при эмульгировании. В результате этого эмульсия является физически нестабильной (расслаивается). Основываясь на полученных результатах, можно предположить, что природа эффекта связана с перестроением комплекса НКХ-Альгинат в результате процесса эмульгирования.

В исходной дисперсии комплекса НКХ-4%Альгинат макромолекула альгината связывает большое количество нанокристаллов хитина в крупные флокулы, сильно снижая их поверхностный положительный заряд (рис 188 а, б). При ультразвуковом диспергировании в присутствии масла данные агрегаты перестраиваются, положительно заряженные нанокристаллы хитина частично

(ввиду изначально высокого заряда и наличия гидрофобных участков) переходят на поверхность масляных капель, формируя положительно заряженную эмульсию. В то же время, макромолекулы альгината, возможно, глобулируются и находятся на поверхности капель в состоянии клубка. В результате компенсация заряда частиц НКХ, распределённых по поверхности микрокапель масла происходит не полностью. являются наиболее устойчивыми к расслоению.

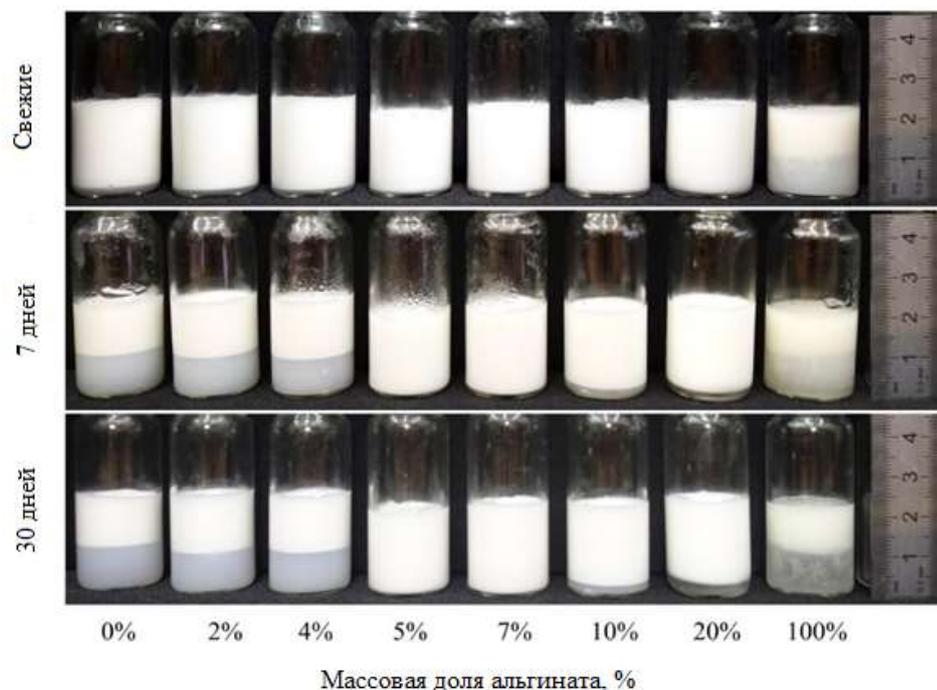


Рисунок 189. Фото свежеполученных и после хранения эмульсий подсолнечного масла, стабилизированных гибридными частицами НКХ-Альгинат с различной массовой долей альгината Na.

Для дальнейших исследований нами выбрана устойчивая эмульсия оптимизированного состава НКХ-5%Альгинат. Микрокапли масла эмульсии этого состава имеют отрицательный заряд (-23 мВ) из-за частичной компенсации заряда нанокристаллов хитина и перераспределения комплекса НКХ-Альгинат на поверхности капли; средний размер капель составляет 2.3 мкм.

Статистический анализ микрофотографий эмульсий, стабилизированных комплексом НКХ-5%Альгинат показал, что при уменьшении рН в диапазоне 8.67-2.67 не происходит достоверного изменения размеров капель ( $p > 0.05$ ) и сохраняется доминирующая фракция 2.0-2.5 мкм (рис. 190). Хранение эмульсий в течение недели, при заданных рН, также не приводит к достоверному изменению размеров ( $p > 0.05$ ), что свидетельствует об устойчивости капель к коалесценции в широком диапазоне рН. В целом, средний диаметр капель во всех образцах находится в узком диапазоне 2.2-2.4 мкм.

Для сравнения формирования эмульсий различных типов масел были получены эмульсии на основе вазелинового масла с несколькими концентрациями НКХ-Альгинат (0, 5, 10 масс.% Альгинат). Как и в случае эмульсий подсолнечного масла, перезарядка поверхности стабилизированных капель вазелинового масла происходит при концентрации альгината ~5 масс.%.

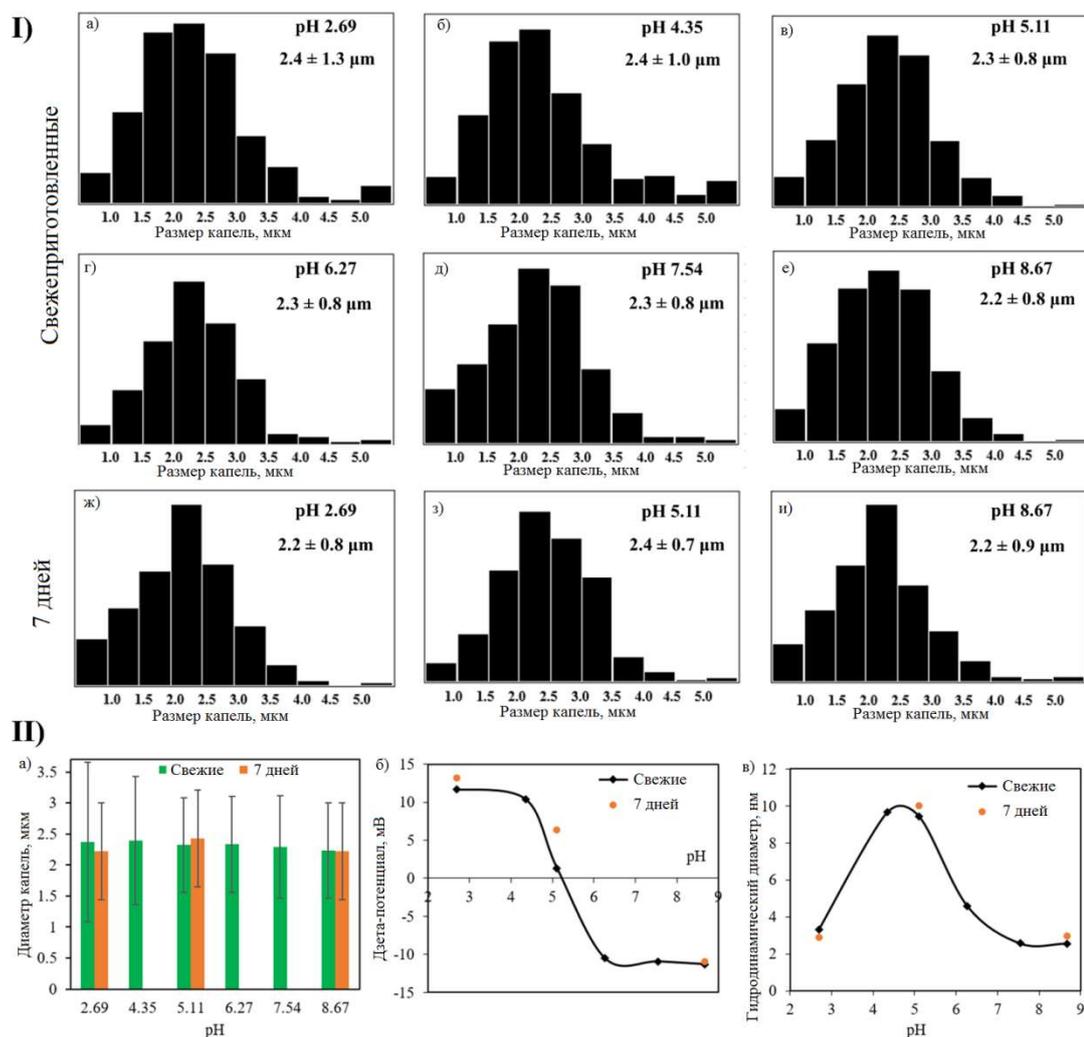


Рисунок 190. (I) Гистограммы распределения по размеру капель свежеполученной (а-е) и после недели хранения (ж-и) эмульсии подсолнечного масла, стабилизированной НКХ-5%Альгинат, при различных рН.

(II) Зависимость среднего диаметра по данным оптической микроскопии (а), дзета потенциала (б) и среднего гидродинамического диаметра (в) капель стабилизированной НКХ-5%Альгинат эмульсии подсолнечного масла от рН.

Анализ дзета потенциала показал, что перезарядка (ИЭТ) наблюдается в интервале рН 5.0 – 5.5 (рис. 190 II). При рН<ИЭТ эмульсии имеют положительный дзета потенциал, при рН>ИЭТ – отрицательный. Изучение методом динамического светорассеяния показало значительный рост среднего гидродинамического диаметра агрегатов при рН вблизи ИЭТ. Так как по данным оптической микроскопии

значительного реального роста размеров капель не зафиксировано, наблюдаемая аномалия может быть связана со слипанием капель в зоне рН, характеризующейся минимальным электростатическим отталкиванием.

Анализ микрофотографий эмульсии, стабилизированной комплексом НКХ-5%Альгинат в присутствии электролитов, показал, что наличие в водной фазе 10 мМ NaCl приводит к достоверному ( $p < 0.05$ ) снижению среднего размера капель по сравнению с эмульсией без электролита (рис. 190г, 191а, г). Эти изменения коррелируют с изменением гидродинамических размеров капель, полученных с помощью метода ДРС (рис. 191б). Дальнейшее увеличение концентрации NaCl до 150 мМ также ведет к снижению среднего диаметра капель (рис. 191е). Отметим, что снижение среднего диаметра происходит в основном за счет уменьшения доли крупных капель  $> 2.5$  мкм, в то время как доминирующей остается фракция 2.0-2.5 мкм.

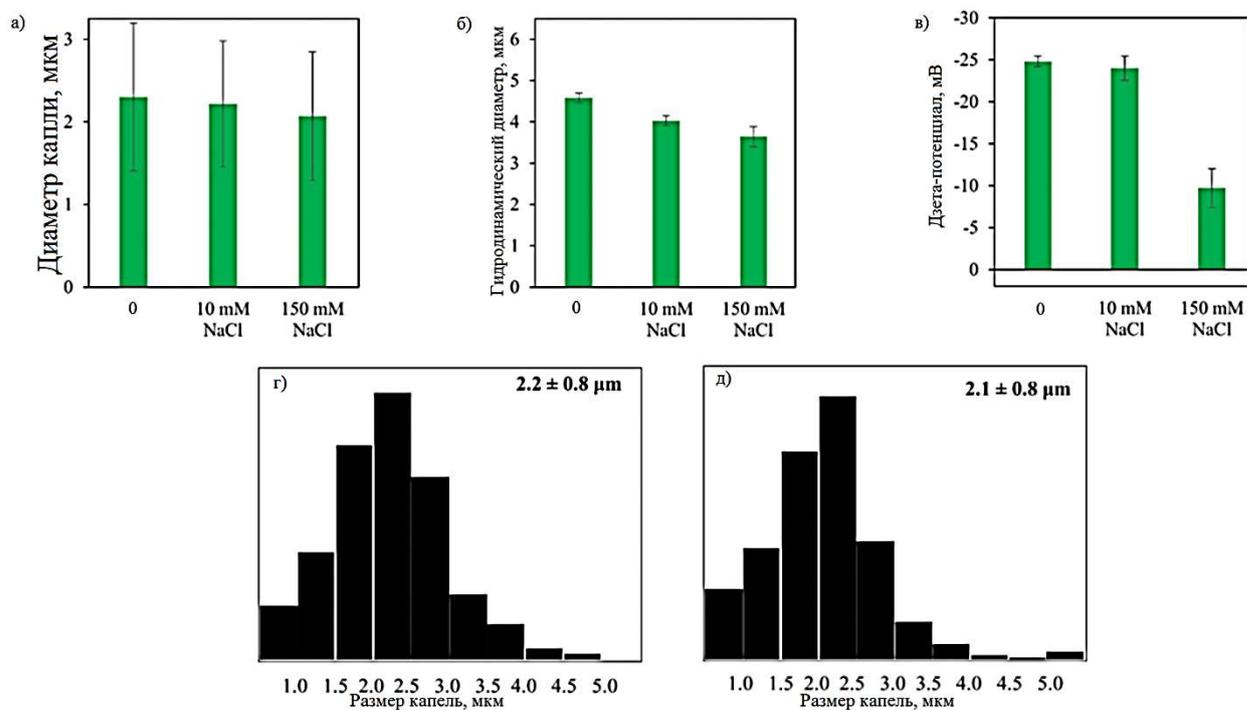


Рисунок 191. Зависимость среднего диаметра капель по данным оптической микроскопии (а), среднего гидродинамического диаметра (б) и дзета-потенциала (в) эмульсии подсолнечного масла, стабилизированной НКХ-5%Альгинат, от концентрации NaCl; гистограммы распределения по размеру капель эмульсий, полученных в присутствии 10 мМ NaCl (г), 150 мМ NaCl (д).

Так как исходная гибридная система имеет отрицательный дзета потенциал, коагулирующим действием обладает катион. Известно, что в общем случае с ростом заряда иона усиливается их способность к специфической адсорбции. Таким образом, присутствие NaCl в системе приводит к частичному гашению

отрицательного поверхностного заряда частиц НКХ-5%Альгинат. Это, вероятно, способствует более эффективному переходу частиц на поверхность раздела масло/вода и увеличению ее площади за счет уменьшения диаметра капель.

Формирование биополимерных полиэлектролитных комплексов за счет кислотно-основных взаимодействий между карбоксильной группой альгината и аминогруппой хитозана довольно подробно изучено [330; 403-404]. В частности, было установлено, что при рН больше 5 взаимодействие протекает более полно, что связано с усилением ионизации карбоксильных групп альгината Na.

В случае нанокристаллического хитина [149], кислотно-основные взаимодействия будут протекать по тем же механизмам, что и у хитозана. На рисунке 192 представлено изменение адсорбции Гиббса от рН для водных растворов альгината Na, дисперсий НКХ и комплекса НКХ/5мас.% Альгинат Na при их титровании КОН. Поскольку альгинат Na является полиэлектролитом, содержащим карбоксильные группы, стабилизированные катионом натрия, при его титровании кислотой, значения адсорбции Гиббса значительно больше, чем при основном титровании: 2.68 и -0.06 ммоль/г соответственно и ход кривой титрования щелочью теряет наглядность.

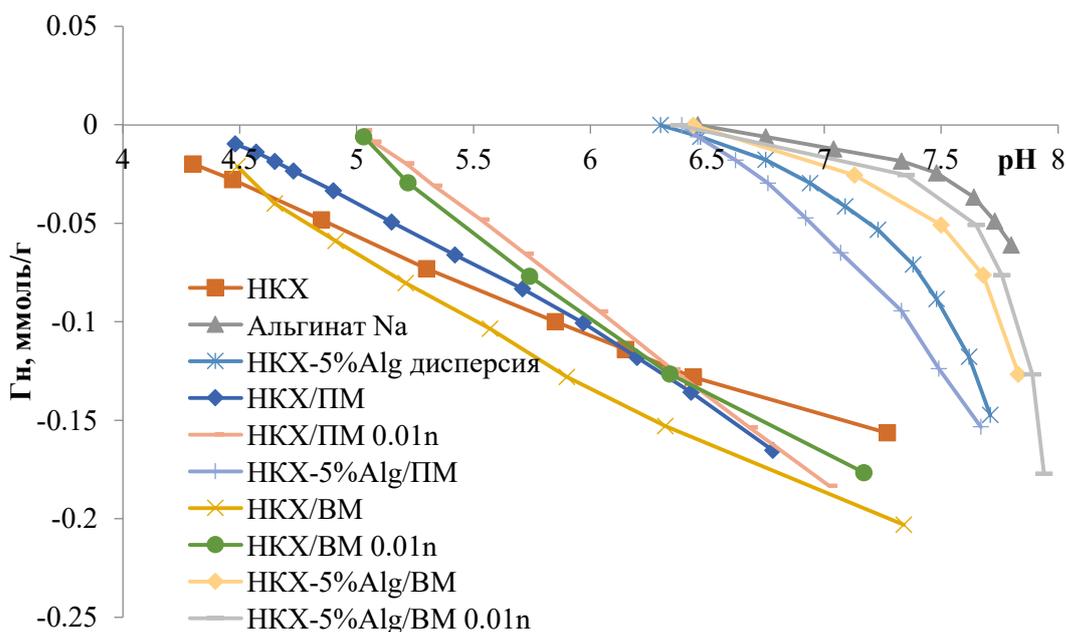


Рисунок 192. Изменение адсорбции Гиббса ( $\Gamma_n$ ) от рН для водного раствора альгината Na, НКХ и комплекса НКХ-5 мас.%Альгинат (водная дисперсия, эмульсии с вазелиновым (ВМ) и подсолнечным (ПМ) маслами). Фоновый электролит NaCl с концентрацией 0 и 0.01n.

Экспериментальные значения константы ионизации карбоксильной группы для альгината Na ( $pK_a(\text{COOH})=3.50 \pm 0.15$ ) хорошо согласуются с приведенными в

литературе [320]. В случае комплекса НКХ/5 мас.% альгинат Na значения  $pK_a$  характерные для диссоциации  $-\text{COOH}$  групп альгината и  $-\text{NH}$  групп хитина отсутствуют, что свидетельствует о формировании устойчивого комплекса между этими кислотно-основными центрами за счет водородных связей или донорно-акцепторных взаимодействий.

Для приведенного интервала pH (5.5-8.0) (рис. 192), проведен расчет  $pK_a$ :  $pK_a(\text{Альгинат Na})=7.70\pm 0.15$  (количество активных центров с указанным  $pK_a$  0.09 ммоль/г),  $pK_a(\text{НКХ})=6.95\pm 0.15$  (0.149 ммоль/г),  $pK_a(\text{НКХ-5\%Альгинат})=7.70\pm 0.15$  (0.275 ммоль/г). Приведенная константа ионизации для НКХ связана с протонированием/депротонированием аминогруппы:  $-R - \text{NH}_2^+ \leftrightarrow -R - \text{NH} + \text{H}^+$  и соответствует литературным данным [320]. Константы ионизации альгината Na и комплекса НКХ-Альгинат совпадают. Результаты титрования комплекса НКХ-Альгинат указывают на то, что  $-\text{COO}^-$  группы полиэлектролитной молекулы альгината в обычных условиях необратимо и количественно взаимодействуют с  $-\text{NH}_2^+$  группами на поверхности нанокристалла хитина. Можно предположить, что указанные кислотно-основные равновесия с  $pK_a=7.7$  связаны с диссоциацией OH-групп альгината Na:  $-\text{OH} \leftrightarrow -\text{O}^- + \text{H}^+$ . При этом, вполне возможно формирование «сшитых» наноструктур, в которых нанокристаллы хитина соединены между собой молекулами альгината. Увеличение количества активных OH-групп на поверхности комплекса НКХ-Альгинат, может быть связано с перераспределением активных центров в альгинате при его взаимодействии с поверхностью НКХ. Совпадение  $pK_a$  OH-групп для альгината Na и его комплекса с НКХ позволяет предположить электростатическую природу взаимодействия (водородные связи), без образования химических связей между активными центрами хитина и альгината. Это подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 193). Слабая полоса при  $2512 \text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к валентным колебаниям N-H ( $\text{NH}_2^+$  или  $\text{NH}^+$ ), а  $1796 \text{ см}^{-1}$  – к валентным колебаниям C=O. Их исчезновение в ИК-Фурье-спектрах комплексов НКХ-Альгинат можно объяснить образованием водородных связей между этими группами и карбоксильными и гидроксильными группами альгината. Незначительный сдвиг полосы от  $1428$  (чистый хитин) до  $1420 \text{ см}^{-1}$  (НКХ-Альгинат), приписываемый валентным колебаниям C-N первичного амида, возможно, обусловлен образованием связей (предположительно H-связей) с карбоксильными или гидроксильными группами альгинат. Полоса при  $708 \text{ см}^{-1}$  представляет собой N-N деформационные колебания первичных амидов, сдвинутые до  $700 \text{ см}^{-1}$  после комплексообразования, что подтверждает образование связей с альгинатом. Следует добавить, что эти изменения незначительны, так как в хитине содержится лишь небольшая часть первичных амидов (степень деацетилирования составила всего

3.6±0.2 на 100 ед.)

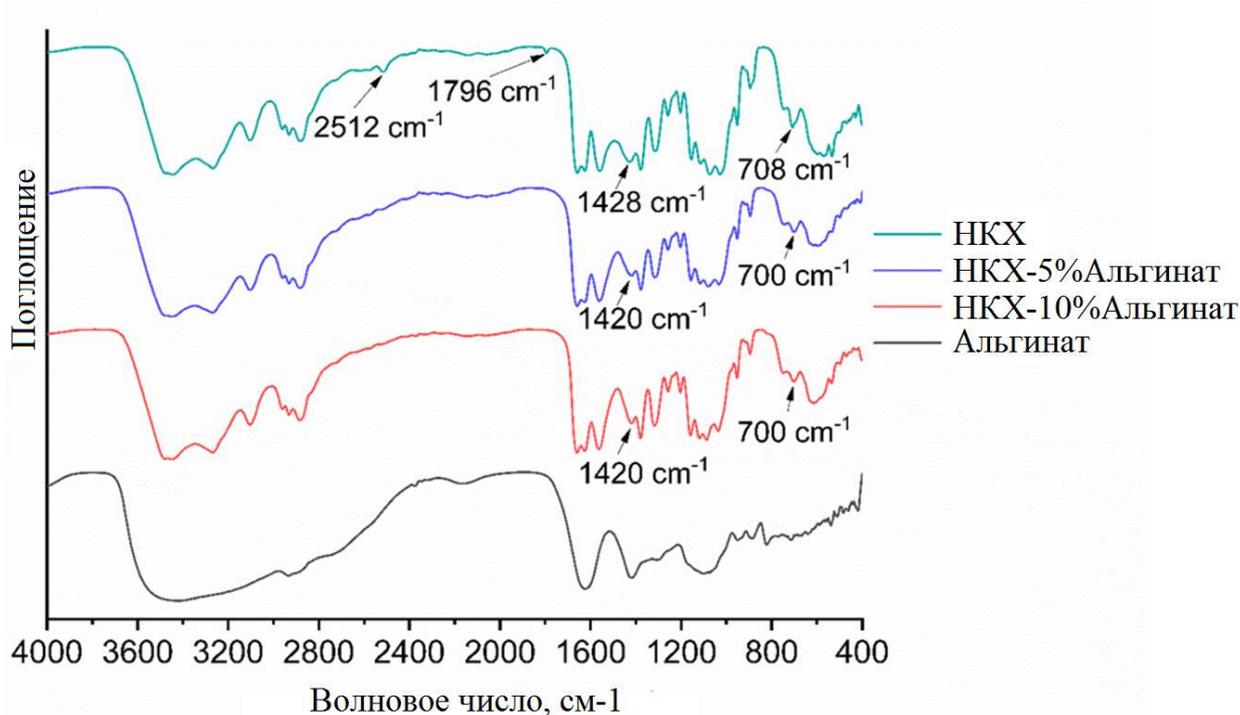


Рисунок 193. ИК-спектры комплексов НКХ-Альгинат различного состава и отдельные компоненты.

На рисунке 192 представлено изменение адсорбции Гиббса от рН для нанокристаллов хитина и комплекса НКХ–5%Альгинат при формировании эмульсий на основе подсолнечного и вазелинового масел. В водном золе НКХ наночастицы за счет их хаотического расположения в объеме имеют значительный нескомпенсированный заряд и, как следствие, высокую склонность к сорбции протонов ( $\Gamma_{\text{H}} = -0.02$  ммоль/г). При формировании эмульсий происходит равномерное распределение нанокристаллов на поверхности капли масла с формированием межчастичных взаимодействий. В следствии этого, поверхностный заряд НКХ более скомпенсирован и поэтому для эмульсии стабилизированной НКХ происходит смещение точки начала титрования с рН 4.3 (золь) до 4.5 (эмульсия подсолнечного и вазелинового масел). Совпадение значений рН начала титрования для вазелинового и подсолнечного масел свидетельствует об отсутствии влияния химической составляющей компонентов масел на межчастичные кислотно-основные взаимодействия при формировании капли. Небольшие различия в значениях адсорбции Гиббса ( $\Gamma_{\text{H}}$ ) в начальный момент титрования и характер его изменения от рН можно объяснить различием в размерах капель эмульсии, а также влиянием физической природы гидрофобной составляющей (вязкость, небольшое различие в плотности). Подобного эффекта не наблюдается, например, в эмульсиях хитина с оливковым маслом, активные жирные кислоты которого уравнивают

образующийся избыток кислотных-основных центров на поверхности НКХ ( $\Gamma_{\text{H}} = -0.0007$  ммоль/г) и значение рН начала титрования смещается ближе к нейтральному значению (5.64).

Ионы фонового электролита, участвуя в нейтрализации поверхностного заряда хитина, приводят к еще большему смещению рН начала титрования эмульсий (до 5.03). При этом изменение  $\Gamma_{\text{H}}(\text{pH})$  практически не зависит от природы масла: -0.003 для подсолнечного и -0.006 ммоль/г для вазелинового масел.

Для комплекса НКХ-5%Альгинат значения рН (6.30-6.38) и  $\Gamma_{\text{H}}$  (-0.0001 ммоль/г) в точке начала титрования.  $\text{pK}_{\text{a}}$  поверхностных кислотных-основных равновесий ( $7.70 \pm 0.15$ ) практически не зависит от вида дисперсной системы (золь или эмульсия), концентрации фонового электролита и природы масла. Наблюдается различие в количестве активных кислотных-основных центров с  $\text{pK}_{\text{a}} = 7.70$  в зависимости от вида масла:  $0.275 \pm 0.015$  ммоль/г для подсолнечного и  $0.530 \pm 0.025$  для вазелинового масел. Принимая во внимание одинаковую массу дисперсных частиц и существенное различие в среднем размере капель эмульсии для вазелинового (3.6 мкм) и подсолнечного масел (2.3 мкм), наблюдаемое различие объясняется разной плотностью межчастичных взаимодействий при стабилизации капли эмульсии за счет водородных связей между ОН-группами. Для большего диаметра капли таких сшивок меньше и соответственно больше ОН-групп, на которых могут протекать кислотные-основные равновесия.

Данный факт может служить подтверждением нашего предположения о формировании гелеподобных структур в формируемом комплексе, в котором положительный заряд на поверхности частиц нанохитина необратимо скомпенсирован альгинатом Na. После перераспределения комплекса по поверхности капли масла заметных кислотных-основных взаимодействий уже не происходит. Появляющийся отрицательный заряд поверхности комплекса НКХ-Альгинат в эмульсии приводит к повышению константы ионизации протонирования/депротонирования аминогруппы, по сравнению с золей.  $\text{pK}_{\text{a}}$  (НКХ в эмульсии) =  $6.5 \pm 0.15$ .

Таким образом, методом потенциометрического кислотного-основного титрования определены  $\text{pK}_{\text{a}}$  активных центров НКХ ( $\text{pK}_{\text{a}} = 6.5$ ) и комплекса НКХ-5%Альгинат ( $\text{pK}_{\text{a}} = 7.7$ ) в эмульсии на основе подсолнечного масла. В следствии отсутствия в составе подсолнечного масла заметного количества активных жирных кислот, при формировании эмульсии, на основе НКХ, наблюдается увеличение, по абсолютному значению, адсорбции Гиббса практически в 16.6 раз, по сравнению с полиэлектролитным комплексом на основе НКХ-5%Альгинат, в следствии нейтрализации заряда поверхности. Кислотно-основные свойства эмульсии

подсолнечного масла, стабилизированные НКХ-5%Альгинат практически не зависят от концентрации ионов фонового электролита.

### *6.6.3 Эмульсии Пикеринга на основе подсолнечного масла, стабилизированных системой НКХ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Альгинат*

Магнитные частицы, сорбированные на поверхности капель эмульсий, могут придать направленную подвижность в магнитном поле. Данный эффект может быть использовано, например, при очистке воды. Для нейтрализации поверхностного заряда нанокристаллического хитина в работе использовались наночастицы магнетита (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ЛК см. раздел 3.2) полученные соосаждением хлоридов железа (III) и (II) с последующими стадиями промывки и УЗ диспергирования до получения стабильного гидрозоля с последующей их обработкой лимонной кислотой.

Как было показано нами на примере эмульсий стабилизированных гибридными частицами НКЦ-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, для образования наиболее физически-стабильных эмульсий требуется более 35 мас.% частиц магнетита в составе стабилизатора, а для перезарядки целлюлозных нанокристаллов – более 60 масс.%. Также, в предыдущих разделах установлено, что наиболее физически стабильные эмульсии на основе НКХ формируются при максимально погашенном поверхностном заряде. В данной работе, в качестве стабилизатора эмульсий предложена система НКХ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Альгинат Na, с постоянным соотношением НКХ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и варьируемым содержанием альгината натрия. При этом наночастицы магнетита в концентрации 5 мас.% лишь частично нейтрализуют заряд поверхности, в то время как альгинат Na является основным компонентом, снижающим поверхностный заряд НКХ при незначительной концентрации. Это позволяет минимизировать содержание железа в продуктах, сохранив при этом магниточувствительность и улучшить физическую стабильность.

Для получения дисперсий НКХ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> к рассчитанному объему исходного гидрозоля НКХ добавляли при интенсивном перемешивании последовательно рассчитанные объемы деионизированной воды и золя магнетита. Смешивание компонентов проводили в количествах, обеспечивающих получение дисперсий с массовой долей магнетита в твердой фазе 5%. Затем, расчетные объемы раствора альгината и деионизированной воды вливали в определенный объем дисперсии НКХ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при интенсивном перемешивании для получения системы НКХ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - Алг с массовой долей альгината 0-100 %. Содержание альгината в образцах указано как его массовая доля по отношению к массе НКХ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

В качестве масляной фазы использовали подсолнечное масло. Эмульсию

готовили при объемном соотношении масло/вода 30/70. В готовой эмульсии суммарная концентрация твердой фазы НКХ/ $Fe_3O_4$  составляет 7.7 г/л.

На рисунке 194а приведена зависимость дзета потенциала систем НКХ- Алг и НКХ/ $Fe_3O_4$ - Алг в зависимости от концентрации альгината. Введение отрицательно заряженных наночастиц магнетита в концентрации до 5 мас.% (от массы НКХ/ $Fe_3O_4$ ) практически не приводит к нейтрализации высокого положительного дзета потенциала НКХ, что свидетельствует о недостаточности используемого количества наночастиц.

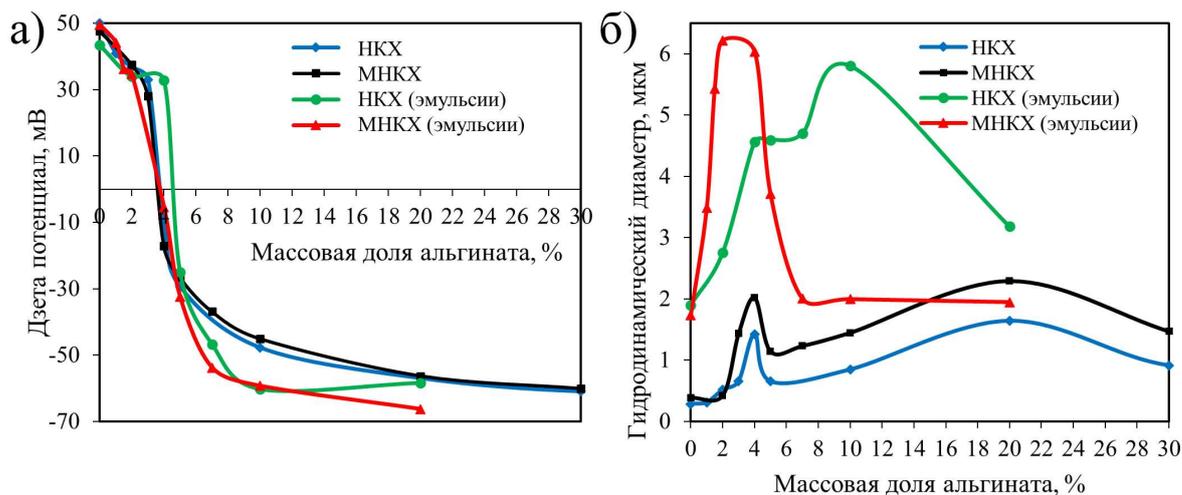


Рисунок 194. Зависимость дзета-потенциала (а) и гидродинамического диаметра (б) гибридных систем НКХ- Алг, НКХ/ $Fe_3O_4$ - Алг и стабилизированных ими эмульсий от массовой доли альгината в составе гибридных частиц.

Введение полиэлектролитных молекул альгината натрия, как противоположно заряженного к НКХ/ $Fe_3O_4$ , приводит к значительному изменению дзета-потенциала. Наиболее резкое изменение наблюдается в диапазоне 2-5 мас. % альгината с перезарядкой при концентрации  $\sim 3.8$  мас.%. Из рисунка 195 видно, что системы из данного диапазона не являются агрегативно устойчивыми и быстро коагулируют. Это связано с преобладанием сил молекулярного притяжения над силами электростатического отталкивания. Дальнейшее увеличение массовой доли альгината ведет к постепенному росту абсолютного значения дзета потенциала, однако в изученном диапазоне до 30 мас. % дисперсии не являются устойчивыми, что, вероятно, связано с флокулирующими свойствами полиэлектролитной молекулы.

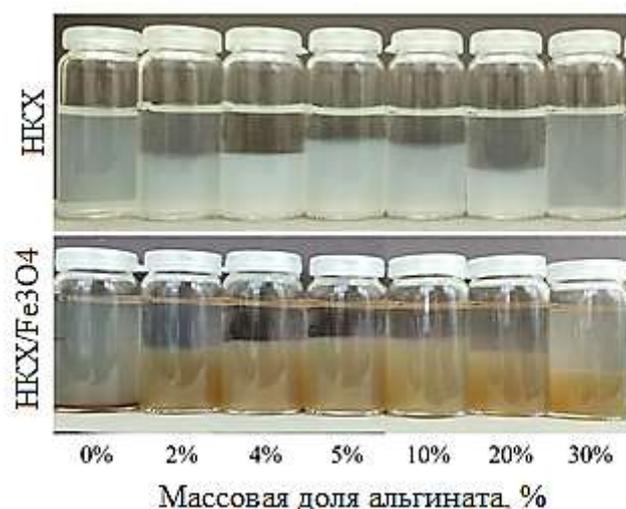


Рисунок 195 Фото водных дисперсий гибридов НКХ-Алг и НКХ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- Алг при разных массовых долях альгината.

На рисунке 196 приведены фотографии эмульсий Пикеринга подсолнечного масла, стабилизированные НКХ и НКХ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с различным содержанием альгината, после месяца хранения. Видно, что эмульсии, стабилизированные гибридами НКХ-Алг с массовой долей альгината до 4 мас.% (ИЭ 40-50%) и более 10 масс.% (ИЭ 9-12%) расслаиваются после месяца хранения. Эмульсии, стабилизированные комплексом НКХ-Алг, содержащие 5-7 мас. % альгината, практически не расслаиваются, что свидетельствует об их высокой устойчивости к расслоению.

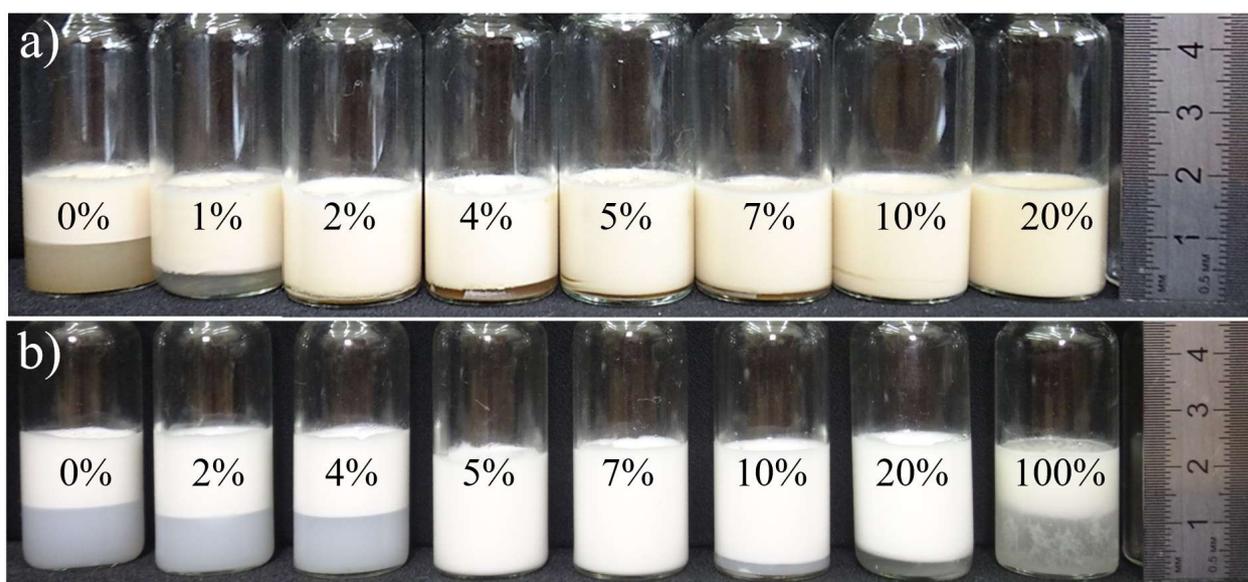


Рисунок 196. Эмульсии подсолнечного масла, стабилизированные гибридными частицами НКХ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- Алг (а) и НКХ- Алг (б) с различной массовой долей -альгината (указано в %), после месяца хранения.

Характер расслоения при введении наночастиц магнетита в концентрации 5 мас.% от общей массы твердой фазы претерпевает значительные изменения (рис. 196). Так, индекс эмульсообразования (ИЭ) всех исследованных образцов с массовой долей альгината  $\geq 2$  мас.% не превышает 10% после месяца хранения, т.е. значительно расширяется диапазон устойчивости эмульсий к расслоению.

Установлено, что зависимость дзета потенциала эмульсий, стабилизированных комплексом НКХ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Алг, слабо отличается как от зависимости для водных дисперсий исходных комплексов НКХ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Алг, так и для эмульсий НКХ-Алг (рис. 194а). Минимальный по абсолютному значению дзета потенциал (-5.4 мВ) имеет эмульсия состава НКХ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-4% Алг.

На рисунке 197 представлены размеры капель эмульсии, определенных по результатам оптической микроскопии для исследуемых систем. В случае магнетитсодержащих систем, увеличение концентрации альгината до 2 мас. % приводит к росту среднего диаметра капель. Изменение среднего размера капель при увеличении концентрации альгината с 2 до 4 мас. % незначимо, однако дальнейшее увеличение концентрации альгината до 20 мас. % приводит к постепенному снижению средних размеров капель масла в эмульсиях и сужению распределения.

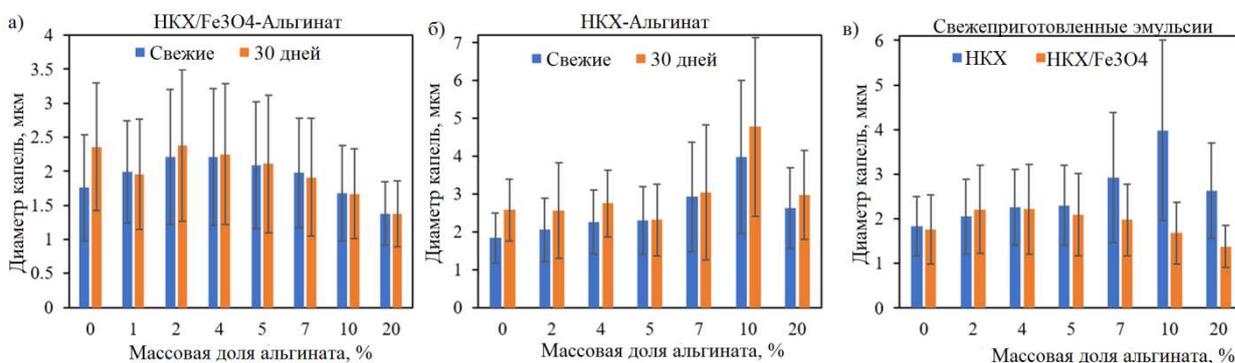


Рисунок 197. Зависимость среднего диаметра капель (по оптической микроскопии) эмульсий подсолнечного масла, стабилизированных частицами НКХ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Альгинат (а), НКХ-Альгинат (б), НКХ (в) и НКХ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (в) от концентрации альгината.

Данный эффект можно объяснить тем, что при максимально погашенном заряде поверхности формируются самые крупные частицы, которые распределяясь по поверхности капли масла формируют более редкую 2D-сеть межчастичных взаимодействий.

Основной принцип модификации поверхности нанокристаллов хитина связан с экранированием аминных, ОН-групп для управления зарядом поверхности [81]. Кроме этого, введением на их поверхность функциональных компонентов

(материалов или химических групп) можно добиться синергетического эффекта, который может придать электропроводные, магнитные, каталитические, флуоресцентные свойства [60].

На рисунке 198 представлено изменение адсорбции Гиббса протонов ( $\Gamma_H$ ) от pH, для водных дисперсий и эмульсий Пикеринга в системе подсолнечное масло/вода содержащих гибридный материал состава НКХ-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-альгинат, в зависимости от массовой доли альгината Na в системе.

Протонирование поверхностных NH<sub>2</sub>-групп нанокристалла хитина в водном золе приводит к высоким значениям адсорбции Гиббса протонов (табл. 42) и положительному дзета-потенциалу, порядка +50 мВ. Нейтрализация поверхностного заряда хитина за счет противоположно заряженных частиц магнетита и полиэлектролитных молекул альгината Na приводит к уменьшению адсорбции Гиббса (табл. 42) исходной дисперсии.

По данным измерения дзета-потенциала, заряд поверхности исследуемого комплекса близок к нейтральному, при содержании 4 мас.% альгината Na. Однако, только при массовой доле альгината более 8 % (табл. 42) адсорбция протонов приближается к значениям характерным для полиэлектролитной молекулы. Такая избыточная сорбция отрицательно заряженных молекул альгината Na может быть объяснена тем, что происходит дополнительное концентрирование полиэлектролитных молекул в плоскости для ионов фонового электролита двойного электрического слоя, что приводит к появлению отрицательного дзета потенциала (рис. 194а).

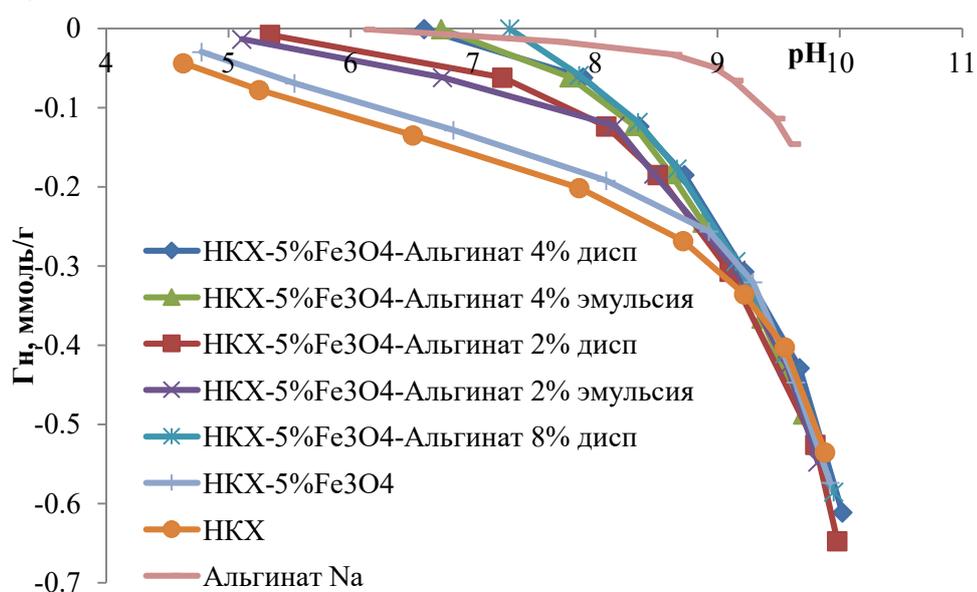


Рисунок 198. Изменение адсорбции Гиббса протонов ( $\Gamma_H$ ) от pH, для эмульсий и водных дисперсий гибридного материала состава НКХ-5мас.%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-альгинат, в зависимости от массовой доли альгината Na в системе.

Таблица 42. Значение адсорбции Гиббса протонов и рН водной дисперсии материала состава НКХ-5мас.% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-альгинат, в зависимости от массовой доли альгината Na в системе

Состав	рН дисперсии	Г <sub>н</sub> . ммоль/г
НКХ	4.63	0.0433
НКХ-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Альгинат 2 %	5.34	0.0078
НКХ-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Альгинат 4 %	6.6	0.0004
НКХ-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Альгинат 8 %	7.3	0.00008
Альгинат Na	7.84	0.00002

Ранее на примере декана, оливкового, вазелинового масел было показано, что сравнение кривых титрования исходных водных дисперсий и образованных ими эмульсий Пикеринга, позволяет оценить кислотно-основные взаимодействия между поверхностью частицы и органическими кислотами, входящими в состав масляной фазы. Совпадение кривых титрования исследуемых частиц НКХ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Алг в водной дисперсии и распределенных по поверхности капли масла свидетельствует об отсутствии кислотно-основных взаимодействий с масляной фазой. Это может быть связано, как с отсутствием молекул, обладающих кислотно-основными свойствами в составе подсолнечного масла, так и большей устойчивостью внутрикомплексных взаимодействий.

В таблице 43 представлены результаты расчетов рK<sub>a</sub> кислотно-основных центров исследуемого комплекса и количество центров, на которых протекают соответствующие равновесия с данным рK<sub>a</sub> (q<sub>i</sub>, ммоль/г). в зависимости от соотношения исходных компонентов в водной дисперсии и эмульсии.

В случае с альгинатом Na, расчет рK<sub>a</sub> для водорастворимых полиэлектролитов, в отличие от отдельных молекул, имеет свои особенности, связанные с тем, что пограничный слой вблизи молекулы водорастворимого полимера может иметь рН отличный от его значений в объеме раствора [318]. Это связано с тем, что протоны сильнее удерживаются в граничном слое молекулы полиэлектролита и вследствие этого, его рН становится более кислым. При титровании KOH, для раствора альгината Na имеется одно кислотно-основное равновесие с рK<sub>a</sub>=9.20±0.15 (q<sub>i</sub>=0.34 ммоль/г) отвечающее равновесию:



Сравнение данных представленных в таблице 43 позволяет выявить как влияет последовательная нейтрализация поверхностного заряда нанокристалла

хитина на кислотно-основные равновесия. В случае исходного золя НКХ, имеется два равновесия:



Первое равновесие хорошо соотносится с известными литературными данными [149], а второе подтверждается данными микроэлектрофореза, согласно которым при pH 9.4-9.6 происходит перезарядка поверхности хитина. При этом наблюдается совпадение величин  $\text{pK}_a$  диссоциации OH-групп функциональных полисахаридных звеньев хитина и альгината Na.

Таблица 43. Значения  $\text{pK}_a$  и количество центров, на которых протекают соответствующие равновесия с данным  $\text{pK}_a$  ( $q_i$ , ммоль/г). в зависимости от состава и типа коллоидной системы.

Состав	Коллоидная система	$\text{pK}_a$ . $\Delta \pm 0.15$	$q_i$ . ммоль/г. $\Delta \pm 0.05$
НКХ/5%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Альгинат 2 %	дисперсия	8.15	0.12
		9.35	0.49
	эмульсия	8.15	0.07
		9.20	0.46
НКХ/5%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Альгинат 4 %	дисперсия	8.60	0.21
		9.50	0.49
	эмульсия	8.45	0.17
		9.35	0.45
НКХ/5%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Альгинат 8 %	дисперсия	8.75	0.23
		9.50	0.46
НКХ/5%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	дисперсия	7.85	0.24
		9.35	0.17
НКХ	золь	6.95	0.14
		9.2	0.28
Альгинат Na	раствор	3.50	2.475
		9.20	0.340
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -ЛК	золь	5.40	0.134
		7.10	0.564

В случае магнетита, образующего с лимонной кислотой монодентантный комплекс, первое значение  $\text{pK}_a=5.4$  (табл. 43) относится к диссоциации лимонной кислоты по второй ступени (раздел 3.2). Второе значение  $\text{pK}_a=7.1$  может относиться, как к диссоциации лимонной кислоты по 3 ступени, так и к диссоциации

поверхностных ОН-групп магнетита, поэтому может иметь место как количественное наложение центров за счет депротонирования поверхностных гидроксильных и карбоксильных групп магнетита и лимонной кислоты соответственно, так и взаимное влияние на смещение их констант равновесий.

При добавлении наночастиц магнетита происходит формирование гибридной частицы. Для исследуемой системы отсутствуют значения  $pK_a$ , характерные для диссоциации СООН-групп лимонной кислоты ( $pK_a=5.4$ ) и  $-NH_3^+$  групп хитина. По всей видимости, при гетерокоагуляции наночастиц магнетита и хитина происходит образование комплекса за счет донорно-акцепторных взаимодействий, влияющих на активность поверхностных аминогрупп НКХ в них не участвующих. Это приводит к последовательному смещению их константы ионизации в сторону больших значений. При последовательной нейтрализации заряда, сначала наночастицами магнетита, затем альгината Na происходит смещение  $pK_a$  диссоциации  $-NH_3^+$  групп 6.95 (НКХ) до 7.85 (НКХ-5%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) и 8.15-8.75 (НКХ-5%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Альгинат). При этом  $pK_a$  диссоциации  $-ОН$  групп практически не меняется.

Совпадение величин  $pK_a$  для ОН-групп у хитина и альгината, а также взаимное влияние компонентов формируемого комплекса на активность поверхностных кислотно-основных равновесий, делает затруднительным анализ изменения количества поверхностных центров. В целом можно отметить, что в комплексе НКХ-5%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Альгинат 4 %, с максимально нейтрализованным зарядом поверхности, суммарное количество кислотно-основных центров в 1.7 раза больше, чем на поверхности НКХ. Увеличение количества центров будет способствовать формированию дополнительных связей между каплями масла и образованию более стабильной пространственной структуры в системе, стабилизированной комплексом НКХ-5%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-4%альгинат

Методом потенциометрического титрования проведено исследование кислотно-основных свойств поверхности гидрозоля нанокристаллов хитина и водных дисперсий в системе НКХ-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Альгинат, с различным их массовым соотношением. На поверхности НКХ в воде возможно протекание двух кислотно-основных равновесий с  $pK_a$  6.95 (депротонирование аминогрупп) и 9.2 (депротонирование ОН-групп). Установлено, что при частичной нейтрализации поверхностных  $-NH_3^+$ -групп хитина его  $pK_a$  смещается с 6.95 (НКХ) до 7.85 (НКХ-5%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) и 8.15-8.75 (НКХ-5%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Альгинат). Для системы, НКХ-5%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Альгинат 4 %, с максимально нейтрализованным зарядом поверхности, суммарное количество кислотно-основных центров в 1.7 раза больше, чем на поверхности НКХ,

что объясняется взаимным влиянием компонентов в сформированном комплексе на активность поверхностных кислотно-основных центров. Однако необходимо отметить, что использование метода расчета  $pK$ , основанное на анализе кривых титрования, для соединений, имеющих близкие значения констант ионизации, может приводить как к их смещению, так и наложению количества активных центров с данным  $pK$ , в следствии взаимного влияния и параллельно протекающих процессов.

## **6.7 Использование эмульсий Пикеринга для доставки жирорастворимых лекарственных препаратов**

Полученные эмульсии имеют большой потенциал в качестве систем адресной доставки липофильных препаратов. Эксперименты по имитации *in vitro* пищеварения эмульсий оливкового масла, стабилизированных НКХ, Ац-НКЦ, д-НКЦ,  $AlOOH$  и гибридными частицами НКЦ/71% $Fe_3O_4$  и НКЦ/38% $AlOOH$  показали, что во всех случаях масляные капли сохраняют свою стабильность в условиях верхних отделов (ротовая полость, желудок) и разрушаются в среде, свойственной тонкому кишечнику. Щелочная среда тонкого кишечника способствует активизации процесса гидролиза жиров, содержащихся масле. Таким образом, открывается возможность доставлять жирорастворимые биологически активные вещества (например, холекальциферол, донепезил, фукоксантин) до кишечника, в котором такие субстанции и всасываются у млекопитающих. Изучение поведения эмульсий оливкового масла, стабилизированных НКЦ, НКХ и НКЦ/71% $Fe_3O_4$ , *in vivo* в желудке лабораторных крыс подтвердило полученные результаты, т.к. наблюдалось отсутствие капель эмульсии в химусе после введения, свидетельствующее о полном прохождении эмульсий через желудок.

Дефицит витамина  $D_3$  является серьезной проблемой общественного здравоохранения мирового масштаба, а стандартные формы препаратов холекальциферола плохо усваиваются человеческим организмом. Решением проблемы может стать использование двухфазных систем доставки, например, эмульсий Пикеринга типа «масло/вода», стабилизированных псевдобемитом ( $AlOOH$ ), нанокристаллами целлюлозы (НКЦ) и их гетерокоагулятами. Исследования с имитацией пищеварения показали высокую стабильность эмульсий на пероральной и желудочной стадиях и разрушение на стадии тонкого кишечника, где происходит всасывание холекальциферола у млекопитающих. Высокоэффективная жидкостная хроматография показала эффективное инкапсулирование холекальциферола в эмульсиях (86 % от исходной концентрации). Пероральное введение лабораторным мышам исходных наночастиц и

стабилизированных ими эмульсий показало нетоксичность всех компонентов, и они были отнесены к материалам V класса.

Проведено исследование антирадикальной активности (АРА) эмульсий оливкового масла, стабилизированных индивидуальными (НКЦ, АlOOH) и гибридными (НКЦ/АlOOH) частицами с различным соотношением компонентов стабилизатора, по их способности взаимодействовать со стабильным хромоген-радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (ДФПГ, DPPH). Показано, что исходные наночастицы не проявляют антирадикальную активность по их способности взаимодействовать со стабильным хромоген-радикалом DPPH, однако стабилизированные ими эмульсии за счет компонентов оливкового масла обладают высокой антирадикальной активностью, благодаря чему могут быть использованы в качестве агентов антиоксидантной терапии.

Проведено исследование защитного действия ионол-содержащей эмульсии оливкового масла, стабилизированной гибридными частицами НКЦ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на гематологические и биохимические параметры крови и печени крыс при CCl<sub>4</sub>-индуцированном повреждении печени. Установлено, что введение ионол-содержащей эмульсии не приводит к ухудшению клеточного состава крови и оказывает гепатопротекторный эффект при повреждающем действии CCl<sub>4</sub>, проявляющийся в частичной нормализации уровня печеночных ферментов АЛАТ и АСАТ, минимальном уровне ТБК-активных продуктов, а также в восстановлении показателей активности сукцинатдегидрогеназы митохондрий печени крыс до контрольных значений.

Проведена оценка острой токсичности свежеполученных эмульсий Пикеринга оливкового масла, стабилизированных дисковидными нанокристаллами целлюлозы и гибридными частицами НКХ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при пероральном введении лабораторным мышам. Установлено, что при однократном пероральном введении изученные эмульсии не являются токсичными (острая токсичность отсутствует). Полулетальная доза при однократном пероральном введении превышает 2000 мг образца на г массы тела мыши. Все мыши, получившие исследуемые эмульсии, выжили.

Изучена оценка хронической токсичности свежеполученных эмульсий Пикеринга оливкового масла, стабилизированных гибридными частицами НКХ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и НКЦ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> оптимизированного состава при пероральном введении лабораторным мышам по международной методике Организации экономического сотрудничества и развития (ОЭСР руководство 425 и 407). Установлено, что при ежедневном введении в течение 4 недель эмульсии не являются токсичными (хроническая токсичность отсутствует). Полулетальная доза при ежедневном

введении эмульсий превышает 1000 мг образца на г массы тела мыши. Не обнаружено изменений массы тела экспериментальных животных в сравнении с их начальным весом, а также динамики еженедельного суточного потребления корма как в течение 4 недель хронического перорального введения исследуемых эмульсий, так и в течение 2 недель после отмены введения.

Проведена оценка влияния длительности введения эмульсий различного состава (стабилизированные стержневидными НКЦ, НКХ, а также гибридными частицами НКЦ/AlOOH и НКЦ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> оптимизированных составов) в разном возрасте на продолжительность жизни и показатели жизнеспособности на модели *Drosophila melanogaster* (DM). Показано, что к увеличению продолжительности жизни DM приводило потребление эмульсий в течении первых 30 суток жизни. Потребление эмульсии оливкового масла с фукоксантином, стабилизированной НКЦ/71%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> привело к увеличению как медианной, так и максимальной продолжительности жизни самок. Наибольший положительный эффект на стрессоустойчивость особей обоих полов DM оказала содержащая фукоксантин эмульсия, стабилизированная НКЦ/38%AlOOH. Отмечено, что добавление в корм эмульсий различного состава с первых суток до конца жизни не влияет на спонтанную активность DM.

Исследована способность эмульсии Пикеринга, стабилизированных дНКЦ и содержащей донепезил, предотвращать развитие нейродегенерации и ухудшение когнитивных функций у лабораторных мышей. Предварительные результаты свидетельствуют о том, что как масляный раствор донепезила, так и содержащая его эмульсия предотвращают ухудшение памяти при внутрибрюшинном введении, причем эмульсия проявляет себя в лучшей степени.

## ВЫВОДЫ

1. Установлены фундаментальные закономерности кислотно-основных взаимодействий в водно-солевых системах содержащих оксиды металлов, кремния в зависимости от метода их получения, pH, ионной силы. Определены константы поверхностного комплексообразования кислотно-основных равновесий, количество активных центров наноксидов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) в водно-солевых дисперсиях. Показано, что контроль за растворением и особенностями сорбции ионов фонового электролита наноксидами в зависимости от pH, позволяет прогнозировать их поведение в реальных системах - биологических жидкостях, техпроцессах и т.д. В этой связи, газофазный метод синтеза дает более химически устойчивые наночастицы, чем золь-гель подход.

2. Установлено, что метод расчета констант поверхностного комплексообразования, основанный на изменении адсорбции Гиббса протонов от pH для водных дисперсий оксидов представляет собой расчетно-экспериментальный инструмент для исследования кислотно-основных равновесий в растворах слабых электролитов, зольей полисахаридов, при формировании наноструктурированных материалов в системах оксид/органическая кислота, полисахарид/оксид. Ограничивающим фактором применения данного метода является близость значений констант кислотно-основных равновесий соединений, образующих гибридную частицу ( $\approx 0.5$  единиц pK), из-за наложения параллельно протекающих кислотно-основных равновесий, что не позволяет точно определить количество кислотно-основных центров.

3. Предложен механизм формирования гибридных частиц на основе нанодисперсного оксогидроксида алюминия со структурой псевдобемита ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) и фенольных карбоновых кислот (галловая, феруловая, кофейная), а также магнетита, стабилизированного лимонной кислотой. Характер взаимодействия между поверхностью оксида и органической кислотой зависит от их кислотно-основных свойств: чем больше разница в значениях между  $\text{pK}_{\text{OH}}$  оксида и  $\text{pK}_a$   $\text{COOH}$ -группы органической кислоты, с тем большей вероятностью между ними будет наблюдаться формирование ковалентного связывания по механизму «внутрисферной адсорбции».

4. Впервые установлен каталитический эффект при взаимодействии поверхностных электрон-донорных центров (оснований Льюиса) оксида алюминия с эпоксидным циклом по механизму гомополимеризации, с образованием простых эфирных связей. Показано, что в результате формирования новых химических связей полимерная матрица обладает более высокими механическими, трибологическими характеристиками. Введение оксида алюминия в эпоксидный полимер при изготовлении стеклопластиковой арматуры и гибких связей позволило повысить их щелочестойкость на 75%, прочностные характеристики на 15%, износостойкость на 45%.

5. На основе данных потенциометрического титрования и электрофореза установлено, что диссоциация поверхностных кислотно-основных центров в гидрозолях нанокристаллов целлюлозы (НКЦ) определяет величину заряда поверхности и убывает (по абсолютному значению) в ряду  $SO_3^- (-50 \text{ мВ}) > COO^- (-35 \text{ мВ}) > O^- (-10 \text{ мВ})$ . Формирование двойного электрического слоя в водных золях НКЦ с частично ацелированной поверхностью обусловлено диссоциацией  $COOH-$  ( $pK_{COOH} \approx 4$ ) и  $OH-$  групп ( $pK_{OH} \approx 6.5$ ). Показано, что в случае НКЦ с частично ацелированной поверхностью катионы фонового электролита, нейтрализуя поверхностный заряд, располагаются в плоскости Штерна двойного электрического слоя («внешнесферная адсорбция»). На сульфатированной поверхности катион сорбируется на поверхность нанокристалла по механизму «внутрисферной адсорбции».

6. Установлены корреляционные зависимости между зарядом поверхности и кислотно-основными свойствами нанокристалла хитина (НКХ) в зависимости от pH, массовой доли частиц в золе, концентрации фонового электролита. Показано, что формирование межчастичных взаимодействий влияет как на интенсивность кислотно-основных равновесий, так и количество активных  $NH_2-$  и  $OH-$  групп.

7. Установлено, что кислотно-основные центры целлюлозы и хитина участвуют в формировании межчастичных взаимодействий между нанокристаллами на поверхности капли масла. Их дополнительное электростатическое взаимодействие с ионами фонового электролита, молекулами масла обладающими кислотными свойствами, снижает количество и активность реакционных центров на поверхности частиц полисахаридов и позволяет регулировать морфологию и устойчивость капель эмульсий во времени.

8. Впервые показано, что наряду с гидрофильно/гидрофобной природой наночастиц полисахаридов, снижение заряда поверхности за счет взаимодействия кислотно-основных центров с ионами фонового электролита, наночастицами оксидов, полиэлектролитными молекулами полисахаридов и полярными компонентами масел является ключевым фактором для образования и стабильности эмульсий Пикеринга. Полученные эмульсии имеют большой потенциал применения в качестве систем доставки лекарственных липофильных препаратов (например, холекальциферол, донепезил, фукоксантин); при ликвидации нефтеразливов, в качестве «зеленых» диспергентов с их последующим биоразложением.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brown, Jr G.E. Mineral-aqueous solution interfaces and their impact on the environment / Brown Jr G.E., Calas G. // *Geochemical Perspectives*. – 2012. – V. 1. – №. 4-5. – P. 483-484.
2. Chatman, S. Spontaneous water oxidation at hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) crystal faces / Chatman S., Zarzycki P., Rosso K. M. // *ACS applied materials & interfaces*. – 2015. – V. 7. – №. 3. – P. 1550-1559.
3. Plaza, M. Structure of the photo-catalytically active surface of SrTiO<sub>3</sub> / Plaza M., Huang X., Ko J.P. et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – V. 138. – №. 25. – P. 7816-7819.
4. Sivula, K. Solar water splitting: progress using hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) photoelectrodes / Sivula K., Le Formal F., Grätzel M. // *ChemSusChem*. – 2011. – V. 4. – №. 4. – P. 432-449.
5. Neal, A.L. Surface structure effects on direct reduction of iron oxides by *Shewanella oneidensis* / Neal A.L., Rosso K.M., Geesey G.G., Gorby Y.A., Little B.J. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2003. – V. 67. – №. 23. – P. 4489-4503.
6. Catalano, J.G. Bridging arsenate surface complexes on the hematite (0 1 2) surface / Catalano J.G., Zhang Z., Park C., Fenter P., Bedzyk M.J. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2007. – V. 71. – №. 8. – P. 1883-1897.
7. Zhang, Z. Ion Adsorption at the rutile– water interface: Linking molecular and macroscopic properties / Zhang Z., Fenter P., Cheng L. et al. // *Langmuir*. – 2004. – V. 20. – №. 12. – P. 4954-4969.
8. Titova, Y. A. Metal and silicon oxides as efficient catalysts for the preparative organic chemistry / Y.A. Titova, O.V. Fedorova, G.L. Rusinov, V.N. Charushin // *Russian Chemical Reviews*. – 2015. – V. 84. – №. 12. – P. 1294.
9. Stamires, D.N. Electron spin resonance of molecules adsorbed on synthetic zeolites / Stamires D. N., Turkevich J. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1964. – V. 86. – №. 5. – P. 749-757.
10. Zotov, R.A. Characterization of the active sites on the surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ethanol dehydration catalysts by EPR using spin probes / Zotov R.A., Molchanov V.V., Volodin A.M., Bedilo A.F. // *Journal of catalysis*. – 2011. – V. 278. – №. 1. – P. 71-77.
11. Bedilo, A.F. Radical cations of aromatic molecules with high ionization potentials on the surfaces of oxide catalysts: Formation, properties, and reactivity / Bedilo A.F., Volodin A.M. // *Kinetics and Catalysis*. – 2009. – V. 50. – №. 2. – P. 314-324.
12. Nash, M.J. High-temperature dehydrogenation of Brønsted acid sites in zeolites / Nash M.J., Shough A.M., Fickel D.W., Doren D.J., Lobo R.F. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – V. 130. – №. 8. – P. 2460-2462.

13. Vishnetskaya, M.V. The role played by singlet oxygen in transformations of hydrocarbons on zeolites / Vishnetskaya M.V., Emel'yanov A.N., Shcherbakov N.V., Ruffov Y.N., Il'ichev A.N //Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2004. – V. 78. – №. 12. – P. 1918-1923.
14. Hiemstra, T. Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr) oxides: A new approach: I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants / Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H., Bolt G.H.//Journal of colloid and interface science. – 1989. – V. 133. – №. 1. – P. 91-104.
15. Barrón, V. Surface hydroxyl configuration of various crystal faces of hematite and goethite / Barrón V., Torrent J. //Journal of Colloid and Interface Science. – 1996. – V. 177. – №. 2. – P. 407-410.
16. Rosenqvist, J. Protonation and charging of nanosized gibbsite ( $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>) particles in aqueous suspension / Rosenqvist J., Persson P., Sjöberg S.//Langmuir. – 2002. – V. 18. – №. 12. – P. 4598-4604.
17. Davis, J. A. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry //Mineral-water interface geochemistry. – 1990. – V. 23. – P. 177-259.
18. Hayes, K.F. Surface complexation models: an evaluation of model parameter estimation using FITEQL and oxide mineral titration data / Hayes K.F., Redden G., Ela W., Leckie J.O. //Journal of colloid and interface science. – 1991. – V. 142. – №. 2. – P. 448-469.
19. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 592 с.
20. Huang, X. Toward tuning the surface functionalization of small ceria nanoparticles / Huang X., Wang B., Grulke E.A., Beck M.J. //The Journal of chemical physics. – 2014. – V. 140. – №. 7. – P. 074703.
21. James, R.O. Characterization of aqueous colloids by their electrical double-layer and intrinsic surface chemical properties / James R.O., Parks G.A.//Surface and colloid science. – Springer, Boston, MA, 1982. – P. 119-216.
22. Smirnova, M.Y. Isobutane/butene alkylation on sulfated alumina: Influence of sulfation condition on textural, structural and catalytic properties / Smirnova M.Y., Urguntsev G.A., Ayupov A.B., Vedyagin A.A., Echevsky G.V. //Applied Catalysis A: General. – 2008. – V. 344. – №. 1-2. – P. 107-113.
23. Boehm, H.P. Acidic and basic properties of hydroxylated metal oxide surfaces //Discussions of the Faraday Society. – 1971. – V. 52. – P. 264-275.
24. Yates, D.E. Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface / Yates D.E., Levine S., Healy T.W.//Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1974. – V. 70. – P. 1807-1818.

25. Lid, S. Creation of models and parametrization of a classical force field for amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/water interfaces based on Density Functional Theory / Lid S., Köppen S., Ciacchi L.C.//Computational Materials Science. – 2017. – Т. 140. – С. 307-314.
26. Zhuravlev, L.T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2000. – V. 173. – №. 1-3. – P. 1-38.
27. El-Nadjar, W. Infrared investigation on surface properties of alumina obtained using recent templating routes / El-Nadjar W., Bonne M., Trela E. et al.//Microporous and mesoporous materials. – 2012. – V. 158. – P. 88-98.
28. Ballinger, T.H. IR spectroscopic detection of Lewis acid sites on alumina using adsorbed carbon monoxide. Correlation with aluminum-hydroxyl group removal / Ballinger T.H., Yates Jr J.T.//Langmuir. – 1991. – V. 7. – №. 12. – P. 3041-3045.
29. Kasprzyk-Hordern, B. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment //Advances in colloid and interface science. – 2004. – V. 110. – №. 1-2. – P. 19-48.
30. Konovalova, T.A. ESR studies of nitroxyl radicals TEMPON and m-dinitrobenzene molecules adsorbed on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Konovalova T.A., Bedilo A.F., Volodin A.M.//Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1993. – V. 51. – №. 1. – P. 81-86.
31. Rimola, A. Silica surface features and their role in the adsorption of biomolecules: computational modeling and experiments / Rimola A., Costa D., Sodupe M., Lambert J. F., Ugliengo P.//Chemical reviews. – 2013. – VT. 113. – №. 6. – P. 4216-4313.
32. Hassanali, A.A. The dissociated amorphous silica surface: Model development and evaluation / Hassanali A.A., Zhang H., Knight C., Shin Y.K., Singer S.J.//Journal of chemical theory and computation. – 2010. – VT. 6. – №. 11. – P. 3456-3471.
33. Civalleri, B. Quantum mechanical ab initio characterization of a simple periodic model of the silica surface / Civalleri B., Casassa S., Garrone E., Pisani C., Ugliengo P.//The Journal of Physical Chemistry B. – 1999. – V. 103. – №. 12. – P. 2165-2171.
34. Zhuravlev, L.T. Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas //Langmuir. – 1987. – V. 3. – №. 3. – P. 316-318.
35. Tielens, F. Ab initio study of the hydroxylated surface of amorphous silica: A representative model / Tielens F., Gervais C., Lambert J.F., Mauri F., Costa D.//Chemistry of Materials. – 2008. – V. 20. – №. 10. – P. 3336-3344.
36. Холин, Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. – Харьков: Фолио. – 2000. – 288 с.

37. Lowe, B.M. Acid-base dissociation mechanisms and energetics at the silica–water interface: An activationless process / Lowe B.M., Skylaris C.K., Green N.G.//*Journal of colloid and interface science.* – 2015. – V. 451. – P. 231-244.
38. Isaienko, O. Hydrophobicity of hydroxylated amorphous fused silica surfaces / Isaienko O., Borguet E.//*Langmuir.* – 2013. – V. 29. – №. 25. – P. 7885-7895.
39. Bagaturyants A., Alfimov M. *Chemical Sensors: Simulation and Modeling, V. 4: Optical Sensors*, Ed. by G. Korotchenkov. – 2013.
40. Leonardelli, S. Silicon-29 NMR study of silica / Leonardelli S., Facchini L., Fretigny C., Tougne P., Legrand A.P.//*Journal of the American Chemical Society.* – 1992. – V. 114. – №. 16. – P. 6412-6418.
41. Kosmulski, M. Oxide/electrolyte interface: electric double layer in mixed solvent systems //*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 1995. – V. 95. – №. 2-3. – P. 81-100.
42. Blok, L. The ionic double layer at the ZnO solution interface: II. Composition model of the surface / Blok L., De Bruyn P.L.//*Journal of Colloid and Interface Science.* – 1970. – V. 32. – №. 3. – P. 527-532.
43. Parks, G.A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems //*Chemical Reviews.* – 1965. – V. 65. – №. 2. – P. 177-198.
44. Szekeres, M. Surface charge characterization of metal oxides by potentiometric acid–base titration, revisited theory and experiment / Szekeres M., Tombácz E.//*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2012. – V. 414. – P. 302-313.
45. Davis, J.A. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes / Davis J.A., James R.O., Leckie J.O.//*Journal of colloid and interface science.* – 1978. – V. 63. – №. 3. – P. 480-499.
46. Davis, J.A. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions / Davis J.A., Leckie J.O.//*Journal of colloid and interface science.* – 1978. – V. 67. – №. 1. – P. 90-107.
47. Sprycha, R. Electrical double layer at alumina/electrolyte interface: I. Surface charge and zeta potential //*Journal of colloid and interface science.* – 1989. – V. 127. – №. 1. – P. 1-11.
48. Janusz, W. Determination of the ionization and complexation surface reaction constants in the metal oxide/electrolyte system / Janusz W., Szczypa J.//*Journal of dispersion science and technology.* – 1999. – V. 20. – №. 3. – P. 1041-1067.
49. Ryazanov, M.A. Acid-base properties of the surface of the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspension / Ryazanov M.A., Dudkin B.N.//*Russian Journal of Physical Chemistry A.* – 2009. – V. 83. – №. 13. – P. 2318-2321.

50. Рязанов, М.А. Кислотно-основные свойства поверхности оксидных материалов //Известия Коми научного центра УРО РАН. – 2011. – №. 2 (6). –С. 25-29.
51. Butenuth, A. Ab initio derived force-field parameters for molecular dynamics simulations of deprotonated amorphous-SiO<sub>2</sub>/water interfaces / Butenuth A., Moras G., Schneider J., et al.//Physica status solidi (b). – 2012. – V. 249. – №. 2. – P. 292-305.
52. Cancellieri, C. Effect of hydrogen on the chemical state, stoichiometry and density of amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown by thermal atomic layer deposition / Cancellieri C., Gramatte S., Politano O., Lapeyre L., Klimashin F.F., Mackosz K., Jeurgens L.P.//Surface and Interface Analysis. – 2024. – V. 56. – №. 5. – P. 293-304.
53. Kosmulski, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach //Journal of colloid and interface science. – 2009. – V. 337. – №. 2. – P. 439-448.
54. Kulik, D.A. Thermodynamic Concepts in Modeling Sorption //Thermodynamics and Kinetics of Water-Rock Interaction. – 2018. – V. 70. – P. 125.
55. Runa, S. Nanoparticle–Cell Interactions: Relevance for Public Health / Runa S., Hussey M., Payne C.K.//The Journal of Physical Chemistry B. – 2018. – V. 122. – №. 3. – P. 1009-1016.
56. Goesmann, H. Nanoparticulate functional materials / Goesmann H., Feldmann C.//Angewandte Chemie International Edition. – 2010. – V. 49. – №. 8. – P. 1362-1395.
57. Irvine, D.J. One nanoparticle, one kill //Nature materials. – 2011. – V. 10. – №. 5. – P. 342-343.
58. Limo, M.J. Interactions between metal oxides and biomolecules: from fundamental understanding to applications / Limo M.J., Sola-Rabada A., Boix E. et al.//Chemical reviews. – 2018. – V. 118. – №. 22. – P. 11118-11193.
59. Olenin, A.Y. Surface-Modified Oxide Nanoparticles: Synthesis and Application / Olenin A.Y., Lisichkin G.V.//Russian Journal of General Chemistry. – 2019. – V. 89. – №. 7. – P. 1451-1476.
60. Orive, A.G. Analysis of Adsorbates and Interfacial Forces at Metal Oxide Interfaces at Defined Environmental Conditions / Orive A.G., Kunze C., Torun B., de los Arcos T., Grundmeier G.//Particles in Contact. – Springer, Cham, 2019. – P. 1-30.
61. Bogusz, K. Synthesis of methotrexate-loaded tantalum pentoxide–poly (acrylic acid) nanoparticles for controlled drug release applications / Bogusz K., Zuchora M., Sencadas V., Tehei M., Lerch M., Thorpe N., Konstantinov K.//Journal of colloid and interface science. – 2019. – V. 538. – P. 286-296.
62. Jin, Y. A tantalum oxide-based core/shell nanoparticle for triple-modality image-guided chemo-thermal synergetic therapy of esophageal carcinoma / Jin Y., Ma X., Zhang S., Meng H., Xu M., Yang X., Tian J.//Cancer letters. – 2017. – V. 397. – P. 61-71.

63. Borg, S. Generation of multishell magnetic hybrid nanoparticles by encapsulation of genetically engineered and fluorescent bacterial magnetosomes with ZnO and SiO<sub>2</sub> / Borg S., Rothenstein D., Bill J., Schüler D.//*Small*. – 2015. – V. 11. – №. 33. – P. 4209-4217.
64. Fleischer, C.C. Nanoparticle–cell interactions: molecular structure of the protein corona and cellular outcomes / Fleischer C.C., Payne C.K.//*Accounts of chemical research*. – 2014. – V. 47. – №. 8. – P. 2651-2659.
65. Li, Y. Impact of anti-biofouling surface coatings on the properties of nanomaterials and their biomedical applications / Li Y., Xu Y., Fleischer C.C., Huang J., Lin R., Yang L., Mao H.//*Journal of Materials Chemistry B*. – 2018. – V. 6. – №. 1. – P. 9-24.
66. Farshchi-Tabrizi, M. On the adhesion between fine particles and nanocontacts: an atomic force microscope study / Farshchi-Tabrizi M., Kappl M., Cheng Y., Gutmann J., Butt H.J.//*Langmuir*. – 2006. – V. 22. – №. 5. – P. 2171-2184.
67. Chen, P. Diffusion and directionality of charged nanoparticles on lipid bilayer membrane / Chen P., Huang Z., Liang J., Cui T., Zhang X., Miao B., Yan, L.T.//*ACS nano*. – 2016. – T. 10. – №. 12. – C. 11541-11547.
68. Zhao, J. Entry of nanoparticles into cells: The importance of nanoparticle properties / Zhao J., Stenzel M.H.//*Polymer Chemistry*. – 2018. – V. 9. – №. 3. – P. 259-272.
69. Suk, J. S. PEGylation as a strategy for improving nanoparticle-based drug and gene delivery / Suk J.S., Xu Q., Kim N., Hanes J., Ensign L.M.//*Advanced drug delivery reviews*. – 2016. – V. 99. – P. 28-51.
70. Huang, N.P. Poly (L-lysine)-g-poly (ethylene glycol) layers on metal oxide surfaces: surface-analytical characterization and resistance to serum and fibrinogen adsorption / Huang N.P., Michel R., Voros J., Textor M., Hofer R., Rossi A., Spencer N.D.//*Langmuir*. – 2001. – V. 17. – №. 2. – P. 489-498.
71. Robinson, S. Inhibition of protein adsorption onto silica by polyvinylpyrrolidone / Robinson S., Williams P.A.//*Langmuir*. – 2002. – V. 18. – №. 23. – P. 8743-8748.
72. Park, K. Target specific systemic delivery of TGF- $\beta$  siRNA/(PEI-SS)-g-HA complex for the treatment of liver cirrhosis / Park K., Hong S.W., Hur W., Lee M.Y., Yang J.A., Kim S.W., Hahn S.K. //*Biomaterials*. – 2011. – V. 32. – №. 21. – P. 4951-4958.
73. Alhareth, K. Conformation of surface-decorating dextran chains affects the pharmacokinetics and biodistribution of doxorubicin-loaded nanoparticles / Alhareth K., Vauthier C., Bourasset F., Gueutin C., Ponchel G., Moussa F.//*European journal of pharmaceuticals and biopharmaceutics*. – 2012. – V. 81. – №. 2. – P. 453-457.
74. Liu, W. Compact cysteine-coated CdSe (ZnCdS) quantum dots for in vivo applications / Liu W., Choi H.S., Zimmer J.P., Tanaka E., Frangioni J.V., Bawendi M.//*Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – V. 129. – №. 47. – P. 14530-14531.

75. Zhan, N. Multidentate zwitterionic ligands provide compact and highly biocompatible quantum dots / Zhan N., Palui G., Safi M., Ji X., Mattoussi, H. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – V. 135. – №. 37. – P. 13786-13795.
76. Zhou, W. Zwitterionic phosphorylcholine as a better ligand for gold nanorods cell uptake and selective photothermal ablation of cancer cells / Zhou W., Shao J., Jin Q., Wei Q., Tang J., Ji J. // *Chemical communications*. – 2010. – V. 46. – №. 9. – P. 1479-1481.
77. Boeneman Gemmill, K. Optimizing protein coordination to quantum dots with designer peptidyl linkers / Boeneman Gemmill K., Deschamps J.R., Delehanty J.B. et al. // *Bioconjugate chemistry*. – 2013. – V. 24. – №. 2. – P. 269-281
78. Schwaminger, S.P. Nature of interactions of amino acids with bare magnetite nanoparticles / Schwaminger S.P., García P.F., Merck G.K. et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119. – №. 40. – P. 23032-23041.
79. Barteau, M.A. Organic reactions at well-defined oxide surfaces // *Chemical reviews*. – 1996. – V. 96. – №. 4. – P. 1413-1430.
80. Jacob, P.N. Acid-base surface energy characterization of microcrystalline cellulose and two wood pulp fiber types using inverse gas chromatography / Jacob P.N., Berg J.C. // *Langmuir*. – 1994. – V. 10. – №. 9. – P. 3086-3093.
81. Mati-Baouche, N. Chitosan as an adhesive / Mati-Baouche N., Elchinger P.H., de Baynast H., Pierre G. et al. // *European Polymer Journal*. – 2014. – V. 60. – P. 198-212.
82. Eyley, S. Surface modification of cellulose nanocrystals / Eyley S., Thielemans W. // *Nanoscale*. – 2014. – V. 6. – №. 14. – P. 7764-7779.
83. Старостина, И.А. Влияние кислотно-основных свойств металлов, полимеров и полимерных композиционных материалов на адгезионное взаимодействие в металл-полимерных системах / Старостина И.А., Бурдова Е.В., Сечко Е.К., Хузаханов Р.М., Стоянов О.В. // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2009. – №. 3. – С. 85-95.
84. Строганов, В.Ф. Проблемы адгезионной прочности эпоксидных полимер-полимерных модифицированных клеев и компаундов при реализации высокотехнологичных строительных технологий // *Полимеры в строительстве: научный Интернет-журнал*. – 2014. – №. 1. – С. 1.
85. McCafferty, E. Acid-base effects in polymer adhesion at metal surfaces // *Journal of adhesion science and technology*. – 2002. – V. 16. – №. 3. – P. 239-255.
86. Della Volpe, C. Acid-base surface free energies of solids and the definition of scales in the Good-van Oss-Chaudhury theory / Della Volpe C., Siboni S. // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 2000. – V. 14. – №. 2. – P. 235-272.

87. Pisanova, E. Acid–base interactions and covalent bonding at a fiber–matrix interface: contribution to the work of adhesion and measured adhesion strength / Pisanova E., Mäder E.//*Journal of Adhesion Science and Technology*. – 2000. – V. 14. – №. 3. – P. 415-436.
88. Mchedlov-Petrosyan, N.O. In search of an optimal acid-base indicator for examining surfactant micelles: Spectrophotometric studies and molecular dynamics simulations / Mchedlov-Petrosyan N.O., Farafonov V.S., Cheipesh T.A. et al.//*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2019. – V. 565. – P. 97-107.
89. Irving, H.M. A study of some problems in determining the stoichiometric proton dissociation constants of complexes by potentiometric titrations using a glass electrode / Irving H.M., Miles M.G., Pettit L.D.//*Analytica Chimica Acta*. – 1967. – V. 38. – P. 475-488.
90. Perrin, D.D. pKa prediction for organic acids and bases / Perrin D.D., Dempsey B., Serjeant E.P.// – London; New York : Chapman and Hall, 1981. – T. 1.
91. Albert, A. Ionization constants //*Physical methods in heterocyclic chemistry*. – 1963. – V. 1. – C. 1-108.
92. Johnson, S.B. Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces. 6. Effect of inner-sphere versus outer-sphere adsorption on colloidal stability / Johnson S.B., Brown G.E., Healy T.W., Scales P.J.//*Langmuir*. – 2005. – V. 21. – №. 14. – P. 6356-6365.
93. Rubasinghege, G. Heterogeneous uptake and adsorption of gas-phase formic acid on oxide and clay particle surfaces: the roles of surface hydroxyl groups and adsorbed water in formic acid adsorption and the impact of formic acid adsorption on water uptake / Rubasinghege G., Ogden S., Baltrusaitis J., Grassian V.H.//*The Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – V. 117. – №. 44. – P. 11316-11327.
94. Catalano, J.G. Simultaneous inner-and outer-sphere arsenate adsorption on corundum and hematite / Catalano J.G., Park C., Fenter P., Zhang Z.//*Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2008. – V. 72. – №. 8. – P. 1986-2004.
95. Tong, S.R. Heterogeneous chemistry of monocarboxylic acids on  $[\alpha]\text{-Al}_2\text{O}_3$  at different relative humidities / Tong S.R., Wu L.Y., Ge M.F., Wang W.G., Pu Z.F.//*Atmospheric Chemistry and Physics*. – 2010. – V. 10. – №. 16. – P. 7561.
96. Bowers, A.R. Adsorption characteristics of polyacetic amino acids onto hydrous  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  / Bowers A.R., Huang C.P.//*Journal of colloid and interface science*. – 1985.– V. 105.– №. 1.– P. 197-215.
97. Catalano, J.G. Termination and water adsorption at the  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (012) – aqueous solution interface / Catalano J.G., Park C., Zhang Z., Fenter P. //*Langmuir*. – 2006. – V. 22. – №. 10. – P. 4668-4673.
98. Webber, J. Identification of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  surface sites and their role in the adsorption of stearic acid / Webber J., Zorzi J.E., Perottoni C.A., Moura e Silva S., Cruz, R.C.D.//*Journal of materials science*. – 2016. – V. 51. – №. 11. – P. 5170-5184.

99. Barreto, W.J. Adsorption of caffeic acid on titanium dioxide: A spectroscopic study / Barreto W.J., Ando R.A., Estevão B.M., da Silva Zanoni K.P.//*Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2012. – V. 92. – P. 16-20.
100. Knözinger, H. Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites / Knözinger H., Ratnasamy P.//*Catalysis Reviews Science and Engineering*. – 1978. – V. 17. – №. 1. – P. 31-70.
101. Buchwalter, L.P. Adhesion of polyimides to metals and metal oxides // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 1987. – V. 1. – №. 1. – P. 341-347.
102. Yoon, T. H. Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces: I. ATR-FTIR spectroscopic and quantum chemical study of oxalate adsorbed at boehmite/water and corundum/water interfaces / Yoon T.H., Johnson S.B., Musgrave C.B., Brown Jr, G.E.//*Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2004. – V. 68. – №. 22. – P. 4505-4518.
103. Johnson, S.B. Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces. 2. Outer-sphere adsorption of maleate and implications for dissolution processes / Johnson S.B., Yoon T.H., Kocar B.D., Brown G.E.//*Langmuir*. – 2004. – V. 20. – №. 12. – P. 4996-5006.
104. Xue, X. Adsorption behavior of oxalic acid at water–feldspar interface: experiments and molecular simulation / Xue X., Wang W., Fan H., Xu Z., Pedruzzi I., Li P., Yu J.//*Adsorption*. – 2019. – V. 25. – №. 6. – P. 1191-1204.
105. Filby, A. AFM force spectroscopy study of carboxylated latex colloids interacting with mineral surfaces / Filby A., Plaschke M., Geckeis H.//*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2012. – V. 414. – P. 400-414.
106. Xian, Z. Quantitative determination of isomorphous substitutions on clay mineral surfaces through afm imaging: A case of mica / Xian Z., Hao Y., Zhao Y., Song S.//*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2017. – V. 533. – P. 55-60.
107. Waiman, C.V. The simultaneous presence of glyphosate and phosphate at the goethite surface as seen by XPS, ATR-FTIR and competitive adsorption isotherms / Waiman C.V., Arroyave J.M., Chen H., Tan W., Avena M.J., Zanini G.P.//*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2016. – V. 498. – P. 121-127.
108. Xu, Z. Molecular simulations of charged complex fluids: A review / Xu Z., He Z., Quan X., Sun D., Miao Z., Yu H., Zhou J. // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2021. – V. 31. – P. 206-226.
109. Liu, C. Properties of nanocellulose isolated from corn cob residue using sulfuric acid, formic acid, oxidative and mechanical methods / Liu C., Li B., Du H., Lv D., Zhang Y., Yu G., Peng H.// *Carbohydrate Polymers*. – 2016. – V. 151. – P. 716-724.
110. Torlopov, M.A. Regulation of structure, rheological and surface properties of chitin nanocrystal dispersions / Torlopov M.A., Martakov I.S., Mikhaylov V.I., Tsvetkov N.V., Krivoschapkin P.V.//*Carbohydrate Polymers*. – 2017. – V. 174. – P. 1164-1171.

111. Суров, О.В. Функциональные материалы на основе нанокристаллической целлюлозы / Суров О.В., Воронова М.И., Захаров А.Г. //Успехи химии. – 2017. – Т. 86. – №. 10. – С. 907-933.
112. Habibi, Y. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications / Habibi Y., Lucia L.A., Rojas O.J.//Chemical reviews. – 2010. – V. 110. – №. 6. – P. 3479-3500.
113. Dri F.L. Multiscale Modeling of the Hierarchical Structure of Cellulose //Nanocrystals. – 2013.
114. Алешина, Л.А. Современные представления о строении целлюлоз (обзор) / Алешина Л.А., Глазкова С.В., Луговская Л.А., Подойникова М.В., Фофанов А.Д., Силина Е.В.//Химия растительного сырья. – 2001. – №. 1. – С. 5-36.
115. Maurer, R.J. Molecular simulation of surface reorganization and wetting in crystalline cellulose I and II / Maurer R.J., Sax A.F., Ribitsch V.//Cellulose. – 2013. – V. 20. – №. 1. – P. 25-42.
116. Araki, J. Effect of trace electrolyte on liquid crystal type of cellulose microcrystals / Araki J., Kuga S.//Langmuir. – 2001. – V. 17. – №. 15. – P. 4493-4496.
117. Capron, I. Behavior of nanocelluloses at interfaces / Capron I., Rojas O.J., Bordes R.//Current Opinion in Colloid & Interface Science. – 2017. – V. 29. – P. 83-95.
118. Kalashnikova, I. Cellulosic nanorods of various aspect ratios for oil in water Pickering emulsions / Kalashnikova I., Bizot H., Bertoncini P., Cathala B., Capron I.//Soft Matter. – 2013. – V. 9. – №. 3. – P. 952-959.
119. Moon, R.J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites / Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J.//Chemical Society Reviews. – 2011. – V. 40. – №. 7. – P. 3941-3994.
120. Dufresne, A. Cellulose nanomaterial reinforced polymer nanocomposites //Current Opinion in Colloid & Interface Science. – 2017. – V. 29. – P. 1-8.
121. Торлопов М.А., Удоратина Е.В., Лёгкий Ф.В. Патент РФ № 2682625 «Способ получения нанокристаллических частиц целлюлозы каталитическим сольволизом в органической среде», приор. 20.03.2018.
122. Kalashnikova, I. Modulation of cellulose nanocrystals amphiphilic properties to stabilize oil/water interface / Kalashnikova I., Bizot H., Cathala B., Capron I.//Biomacromolecules. – 2012. – V. 13. – №. 1. – P. 267-275.
123. Moreau, C. Tuning supramolecular interactions of cellulose nanocrystals to design innovative functional materials / Moreau C., Villares A., Capron I., Cathala B.//Industrial Crops and Products. – 2016. – V. 93. – P. 96-107.
124. Jacob, P.N. Acid-base surface energy characterization of microcrystalline cellulose and two wood pulp fiber types using inverse gas chromatography / Jacob P.N., Berg J.C. //Langmuir. – 1994. – V. 10. – №. 9. – P. 3086-3093.

125. Bellmann, C. Electrokinetic properties of natural fibres / Bellmann C., Caspari A., Albrecht V., Doan T.L., Mäder E., Luxbacher T., Kohl R. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2005. – V. 267. – №. 1-3. – P. 19-23.
126. Михайлов, В.И. Устойчивость нанокристаллической целлюлозы в водных растворах КСl / Михайлов В.И., Торлопов М.А., Мартаков И.С., Кривошапкин П.В. // *Коллоидный журнал*. – 2017. – Т. 79. – №. 2. – С. 174-181.
127. Никитин, Н. И. Химия древесины и целлюлозы. – Рипол Классик, 1962.
128. Stana-Kleinschek, K. Reactivity and electrokinetical properties of different types of regenerated cellulose fibres / Stana-Kleinschek K., Kreze T., Ribitsch V., Strnad S. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2001. – V. 195. – №. 1-3. – P. 275-284.
129. Van der Vegte, E.W. Acid– base properties and the chemical imaging of surface-bound functional groups studied with scanning force microscopy / Van der Vegte E.W., Hadziioannou G. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – V. 101. – №. 46. – P. 9563-9569.
130. Boluk, Y. Analysis of cellulose nanocrystal rod lengths by dynamic light scattering and electron microscopy / Boluk Y., Danumah C. // *Journal of nanoparticle research*. – 2014. – V. 16. – №. 1. – P. 2174.
131. Grządka, E. Influence of surfactants on the structure of the adsorption layer in the system: carboxymethylcellulose/alumina // *Materials Chemistry and Physics*. – 2011. – V. 126. – №. 3. – P. 488-493.
132. Pinto, R.J.B. Composites of cellulose and metal nanoparticles / Pinto R.J., Neves M.C., Neto C.P., Trindade T. // *Nanocomposites–New trends and developments*. – 2012. – V. 2. – №. 3. – P. 1-25.
133. Foster, E.J. Current characterization methods for cellulose nanomaterials / Foster E.J., Moon R.J., Agarwal U.P. et al. // *Chemical Society Reviews*. – 2018. – V. 47. – №. 8. – P. 2609-2679.
134. Laine, J. Potentiometric titration of unbleached kraft cellulose fibre surfaces / Laine J., Lövgren L., Stenius P., Sjöberg S. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1994. – V. 88. – №. 2-3. – P. 277-287.
135. Laine, J. Surface characterization of unbleached kraft pulps by means of ESCA / Laine J., Stenius P., Carlsson G., Ström G. // *Cellulose*. – 1994. – V. 1. – №. 2. – P. 145-160.
136. Bhattacharyya, L. Applications of ion chromatography for pharmaceutical and biological products / Bhattacharyya L., Rohrer J.S. // *John Wiley & Sons*, 2012.
137. Beck-Candanedo, S. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions / Beck-Candanedo S., Roman M., Gray D.G. // *Biomacromolecules*. – 2005. – V. 6. – №. 2. – P. 1048-1054.

138. Jiang, F. Acid-catalyzed and solvolytic desulfation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-hydrolyzed cellulose nanocrystals / Jiang F., Esker A.R., Roman M.//Langmuir. – 2010. – V. 26. – №. 23. – P. 17919-17925.
139. Pei, A. Surface quaternized cellulose nanofibrils with high water absorbency and adsorption capacity for anionic dyes / Pei A., Butchosa N., Berglund L.A., Zhou Q.//Soft Matter. – 2013. – V. 9. – №. 6. – P. 2047-2055.
140. Thomas, B. Nanocellulose, a versatile green platform: from biosources to materials and their applications / Thomas B., Raj M.C., Joy J., Moores A., Drisko G.L., Sanchez C.//Chemical reviews. – 2018. – V. 118. – №. 24. – P. 11575-11625.
141. Abitbol, T. Estimation of the surface sulfur content of cellulose nanocrystals prepared by sulfuric acid hydrolysis / Abitbol T., Kloser E., Gray D.G. //Cellulose. – 2013. – V. 20. – №. 2. – P. 785-794.
142. Tang, W.J. Chitin is endogenously produced in vertebrates / Tang W.J., Fernandez J.G., Sohn J.J., Amemiya C.T.//Current Biology. –2015. –V. 25. –№. 7. –P. 897-900.
143. Revol, J.F. In vitro chiral nematic ordering of chitin crystallites / Revol J.F., Marchessault R.H. //International Journal of Biological Macromolecules. –1993. –V. 15. –№. 6. –P. 329-335.
144. Wang, B. Thermo-mechanical properties of the composite made of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and acetylated chitin nanocrystals / Wang B., Li J., Zhang J., Li H., Chen P., Gu Q., Wang Z.// Carbohydrate polymers. –2013. –V. 95. –№. 1. –P. 100-106.
145. Butchosa, N. Nanocomposites of bacterial cellulose nanofibers and chitin nanocrystals: fabrication, characterization and bactericidal activity / Butchosa N., Brown C., Larsson P.T., Berglund L.A., Bulone V., Zhou Q.//Green chemistry. – 2013. – V. 15. – №. 12. – P. 3404-3413.
146. Park, J.W. Acid-base equilibria and related properties of chitosan / Park J.W., Choi K.H., Park K.K. //Bull. Korean Chem. Soc. –1983. –V. 4. –№. 2. –P. 68-72.
147. Tzoumaki, M.V. Aqueous foams stabilized by chitin nanocrystals / Tzoumaki M.V., Karefyllakis D., Moschakis T., Biliaderis C.G., Scholten E.//Soft Matter. –2015. –V. 11. – №. 31. –P. 6245-6253.
148. Pereira, A.G.B. Chitosan-sheath and chitin-core nanowhiskers / Pereira A.G.B., Muniz E.C., Hsieh Y.L. //Carbohydrate polymers. –2014. –V. 107. –P. 158-166.
149. Murray, S.B. The role of pH, temperature and nucleation in the formation of cholesteric liquid crystal spherulites from chitin and chitosan //International journal of biological macromolecules / Murray S.B., Neville A.C.//International journal of biological macromolecules. – 1998. – V. 22. – №. 2. – P. 137-144.

150. Tzoumaki, M.V. Oil-in-water emulsions stabilized by chitin nanocrystal particles / Tzoumaki M.V., Moschakis T., Kiosseoglou V., Biliaderis C.G. //Food hydrocolloids. – 2011. – Т. 25. – №. 6. – С. 1521-1529.
151. Araki, J. Electrostatic or steric-preparations and characterizations of well-dispersed systems containing rod-like nanowhiskers of crystalline polysaccharides //Soft Matter. – 2013. – V. 9. – №. 16. – P. 4125-4141
152. Islam, M.S. Cellulose nanocrystal (CNC)-inorganic hybrid systems: synthesis, properties and applications / Islam M.S., Chen L., Sisler J., Tam K.C.//Journal of Materials Chemistry B. – 2018. – V. 6. – №. 6. – P. 864-883.
153. Tolstoguzov, V. Why were polysaccharides necessary? //Origins of Life and Evolution of the Biosphere. – 2004. – V. 34. – №. 6. – P. 571-597.
154. Lin, N. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect / Lin N., Dufresne A.//European Polymer Journal. – 2014. – V. 59. – P. 302-325.
155. Stuart, M.C. The adsorption of hydrophobically modified carboxymethylcellulose on a hydrophobic solid: effects of pH and ionic strength / Stuart M.C., Fokkink R.G., Van der Horst P.M., Lichtenbelt J.T.//Colloid and Polymer Science. – 1998. – V. 276. – №. 4. – P. 335-341.
156. Hoogendam, C. W. Adsorption of cellulose derivatives on inorganic oxides / Hoogendam C.W., Derks I., De Keizer A., Stuart M.C., Bijsterbosch B.H.//Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1998. – V. 144. – №. 1-3. – P. 245-258.
157. Кривошапкин, П.В. Физико-химические основы модификации поверхности целлюлозных, углеродных и керамических материалов наноразмерными оксидами металлов: дис. – Санкт-Петербург: Автореф. дис. док. хим. наук, 2019.
158. Martakov, I.S. Biotemplate synthesis of porous alumina fibers and filters with controlled structure and properties / Martakov I.S., Torlopov M.A., Krivoschapkina E.F., Kalikina P.A., Navrotskaya A.G., Koshel E.I., Krivoshapkin P.V.//Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2019. – V. 95. – P. 281-289.
159. Мартаков И.С. Морфология и свойства оксидов алюминия и титана, полученных темплатным синтезом с применением целлюлозы и её производных: дис. – Санкт-Петербург: Автореф. дис. канд.хим.наук, 2017.
160. Михайлов, В.И. Получение и физико-химические свойства материалов на основе нанодисперсных оксидов алюминия и железа (III): дис. – Сыктывкар: Автореф. дис. канд.хим.наук, 2016.
161. Laskowski, J.S. Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral/aqueous solution interface / Laskowski J.S., Liu Q., O'connor C.T.//International Journal of Mineral Processing. – 2007. – V. 84. – №. 1-4. – P. 59-68.

162. Weisseborn, P.K. Selective flocculation of ultrafine iron ore. 1. Mechanism of adsorption of starch onto hematite / Weisseborn P.K., Warren L.J., Dunn J.G. //Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects. – 1995. – V. 99. – №. 1. – P. 11-27.

163. Liu, Q. The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction / Liu Q., Zhang Y., Laskowski J.S.//International Journal of Mineral Processing. – 2000. – V. 60. – №. 3-4. – P. 229-245.

164. Veloso, C.H. Adsorption of polymers onto iron oxides: Equilibrium isotherms / Veloso C.H., Filippov L.O., Filippova I.V., Ouvrard S., Araujo A.C.//Journal of Materials Research and Technology. – 2020. – V. 9. – №. 1. – P. 779-788.

165. Moreira, G.F. XPS study on the mechanism of starch-hematite surface chemical complexation / Moreira G.F., Peçanha E.R., Monte M.B., Leal Filho L.S., Stavale F.//Minerals Engineering. – 2017. – V. 110. – P. 96-103.

166. Rol, F. Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils / Rol F., Belgacem M.N., Gandini A., Bras J.//Progress in Polymer Science. – 2019. – V. 88. – P. 241-264.

167. Pothan, L.A. Influence of chemical treatments on the electrokinetic properties of cellulose fibres / Pothan L.A., Bellman C., Kailas L., Thomas S.//Journal of adhesion science and technology. – 2002. – V. 16. – №. 2. – P. 157-178.

168. Nypelö, T. Interactions between inorganic nanoparticles and cellulose nanofibrils / Nypelö T., Pynnönen H., Österberg M., Paltakari J., Laine J. //Cellulose. – 2012. – V. 19. – №. 3. – P. 779-792.

169. Botka, B. Adsorption of Carboxymethyl Cellulose onto Titania Particle Films Studied with in Situ IR Spectroscopic Analysis / Botka B., McQuillan A.J., Krasowska M., Beattie D.A.//Langmuir. – 2019. – V. 35. – №. 33. – P. 10734-10743.

170. Jin, S. Effect of calcium ionic concentrations on the adsorption of carboxymethyl cellulose onto talc surface: Flotation, adsorption and AFM imaging study / Jin S., Shi Q., Li Q., Ou L., Ouyang K.//Powder technology. – 2018. – V. 331. – P. 155-161.

171. Somasundaran P. Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface / Somasundaran P., Krishnakumar S.//Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects. – 1997. – V. 123. – №. 124. – P. 491-513.

172. Grządka, E. Competitive adsorption in the system: carboxymethylcellulose/surfactant/electrolyte/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> //Cellulose. – 2011. – V. 18. – №. 2. – P. 291-308.

173. Покидько, Б.В. Эмульсии Пикеринга и их применение при получении полимерных наноструктурированных материалов / Покидько Б.В., Ботин Д.А., Плетнев М.Ю. //Тонкие химические технологии. – 2013. – Т. 8. – №. 1. – С. 3-14.

174. Bai, L. Adsorption and assembly of cellulosic and lignin colloids at oil/water interfaces / Bai L., Greca L.G., Xiang W., Lehtonen J., Huan S., Nugroho R.W.N., Rojas O.J.//*Langmuir*. – 2018. – V. 35. – №. 3. – P. 571-588.
175. Hu, Z. Surfactant-enhanced cellulose nanocrystal Pickering emulsions / Hu Z., Ballinger S., Pelton R., Cranston E.D. // *Journal of colloid and interface science*. – 2015. – V. 439. – P. 139-148.
176. Saidane, D. Some modification of cellulose nanocrystals for functional Pickering emulsions / Saidane D., Perrin E., Cherhal F., Guellec F., Capron, I.//*Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2016. – V. 374. – №. 2072. – P. 2015-2139.
177. Visanko, M. Amphiphilic cellulose nanocrystals from acid-free oxidative treatment: physicochemical characteristics and use as an oil–water stabilizer / Visanko M., Liimatainen H., Sirvio J.A., Heiskanen J.P., Niinimäki J., Hormi O.//*Biomacromolecules*. – 2014. – V. 15. – №. 7. – P. 2769-2775.
178. Sèbe, G. Dispersibility and emulsion-stabilizing effect of cellulose nanowhiskers esterified by vinyl acetate and vinyl cinnamate / Sèbe G., Ham-Pichavant F., Pecastaings G.//*Biomacromolecules*. – 2013. – V. 14. – №. 8. – P. 2937-2944.
179. Cunha, A.G. Preparation of double Pickering emulsions stabilized by chemically tailored nanocelluloses / Cunha A.G., Mougel J.B., Cathala B., Berglund L.A., Capron I.//*Langmuir*. – 2014. – V. 30. – №. 31. – P. 9327-9335.
180. Pang, K. High-yield preparation of a zwitterionically charged chitin nanofiber and its application in a doubly pH-responsive Pickering emulsion / Pang K., Ding B., Liu X., Wu H., Duan Y., Zhang J.//*Green Chemistry*. – 2017. – V. 19. – №. 15. – P. 3665-3670.
181. Barkhordari, M. R. Production and characterization of chitin nanocrystals from prawn shell and their application for stabilization of Pickering emulsions / Barkhordari M.R., Fathi M.//*Food Hydrocolloids*. – 2018. – V. 82. – P. 338-345.
182. Jiménez-Saelices, C. Chitin Pickering emulsion for oil inclusion in composite films / Jiménez-Saelices C., Trongsatitkul T., Lourdin D., Capron I.//*Carbohydrate polymers*. – 2020. – V. 242. – P. 116366.
183. Huang, Y. Chitin nanofibrils to stabilize long-life pickering foams and their application for lightweight porous materials / Huang Y., Yang J., Chen L., Zhang L.//*ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2018. – V. 6. – №. 8. – P. 10552-10561.
184. Salam, M.A. Preparation and characterization of chitin/magnetite/multiwalled carbon nanotubes magnetic nanocomposite for toxic hexavalent chromium removal from solution // *Journal of molecular liquids*. – 2017. – V. 233. – P. 197-202.
185. Hassan, A. Simple synthesis of bacterial cellulose/magnetite nanoparticles composite for the removal of antimony from aqueous solution / Hassan A., Sorour N.M., El-Baz

A., Shetaia Y.//International journal of environmental science and technology. – 2019. – V. 16. – P. 1433-1448.

186. El-Nahas, A.M. Functionalized cellulose-magnetite nanocomposite catalysts for efficient biodiesel production / El-Nahas A.M., Salaheldin T.A., Zaki T., El-Maghrabi H.H., Marie A.M., Morsy S.M., Allam, N.K.//Chemical Engineering Journal. – 2017. – V. 322. – P. 167-180.

187. Habibi, N. Functional biocompatible magnetite–cellulose nanocomposite fibrous networks: characterization by fourier transformed infrared spectroscopy, X-ray powder diffraction and field emission scanning electron microscopy analysis //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2015. – T. 136. – С. 1450-1453.

188. Movagharnegad, N. Modification of magnetite cellulose nanoparticles via click reaction for use in controlled drug delivery / Movagharnegad N., Najafi Moghadam P., Nikoo A., Shokri Z.//Polymer-plastics Technology and Engineering. – 2018. – V. 57. – №. 18. – PC. 1915-1922.

189. Ribeiro, T. Formation of the OOH radical at steps of the boehmite surface and its inhibition by gallic acid: A theoretical study including DFT-based dynamics / Ribeiro T., Motta A., Marcus P., Gageot M.P., Lopez X., Costa, D.//Journal of Inorganic Biochemistry. – 2013. – V. 128. – P. 164-173.

190. Mikhaylov, V.I. Heteroaggregation of cellulose nanocrystals with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles / Mikhaylov V.I., Torlopov M.A., Krivoshapkina E.F., Martakov I.S., Krivoshapkin P.V.//Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2018. – V. 88. – P. 6-12.

191. Михайлин, Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб, Научные основы и технологии, 2008.- 822 стр.

192. Каблов, Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. – 2012. – Т. 5. – С. 24-30.

193. Morsch, S. Controlling the nanostructure of epoxy resins: reaction selectivity and stoichiometry / Morsch S., Kefallinou Z., Liu Y., Lyon S.B., Gibbon S.R.//Polymer. – 2018. – V. 143. – P. 10-18.

194. Хозин, В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. – Казань: Изд-во ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.

195. Иржак, Т.Ф. Эпоксидные нанокompозиты / Иржак Т.Ф., Иржак В.И.//Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2017. – Т. 59. – №. 6. – С. 485-522.

196. Fowkes, F.M. Role of acid-base interfacial bonding in adhesion //Journal of Adhesion Science and Technology. – 1987. – V. 1. – №. 1. – P. 7-27.

197. Баженов, С.Л. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология / Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г.//Московская обл.: Интеллект, 2010. – 347 с.
198. Brown, G.M. Assessing the predictive capability of two-phase models for the mechanical behavior of alumina/epoxy nanocomposites / Brown G.M., Ellyin F.//Journal of applied polymer science. – 2005. – V. 98. – №. 2. – P. 869-879.
199. Vassileva, E. Epoxy/alumina nanoparticle composites. I. Dynamic mechanical behavior / Vassileva E., Friedrich K.//Journal of Applied Polymer Science. – 2003. – V. 89. – №. 14. – P. 3774-3785.
200. Dong, Y. Correlation of mechanical performance and morphological structures of epoxy micro/nanoparticulate composites / Dong Y., Chaudhary D., Ploumis C., Lau K.T.//Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2011. – V. 42. – №. 10. – P. 1483-1492.
201. Yarovsky, I. Computer simulation of structure and properties of crosslinked polymers: application to epoxy resins / Yarovsky I., Evans E.//Polymer. – 2002. – V. 43. – №. 3. – P. 963-969.
202. Mackenzie, F.O.V. Atomistic modeling of alumina/epoxy adhesion / Mackenzie F.O.V., Thijsse B.J.//MRS Online Proceedings Library Archive. – 2013. – V. 1526. –P. mrsf12-1526-tt05-09.
203. Yu, S. Multi-scale modeling of cross-linked epoxy nanocomposites / Yu S., Yang S., Cho M.//Polymer. – 2009. – V. 50. – №. 3. – P. 945-952.
204. Semoto, T. Molecular understanding of the adhesive force between a metal oxide surface and an epoxy resin / Semoto T., Tsuji Y., Yoshizawa K.//The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – V. 115. – №. 23. – P. 11701-11708.
205. Semoto, T. Molecular Understanding of the Adhesive Force between a Metal Oxide Surface and an Epoxy Resin: Effects of Surface Water / Semoto T., Tsuji Y., Yoshizawa K.//Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 2012. – V. 85. – №. 6. – P. 672-678.
206. Lau, D. Characterization of the intrinsic strength between epoxy and silica using a multiscale approach / Lau D., Büyüköztürk O., Buehler M. J.//Journal of Materials Research. – 2012. – V. 27. – №. 14. – P. 1787-1796.
207. Kim, B. Influence of crosslink density on the interfacial characteristics of epoxy nanocomposites / Kim B., Choi J., Yang S., Yu S., Cho M.//Polymer. – 2015. – V. 60. – P. 186-197.
208. Аскадский, А.А. Компьютерное моделирование полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень / Аскадский А.А., Кондращенко В.И.//М.: Научный мир. – 1999. – С. 544.

209. Аскадский, А.А. Модифицированная расчетная схема для определения температуры стеклования полимеров / Аскадский А.А., Мацеевич Т.А., Марков В.А. //Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2016. – Т. 58. – №. 4. – С. 326-336.

210. Аскадский, А.А. Структура и свойства нанокompозитов на основе отвержденной циклоалифатической эпоксидной смолы / Аскадский А.А., Афанасьев Е.С., Петунова М.Д., Барабанов, А.И., Голенева Л.М., Кондращенко В.И., Филиппова О.Е.//Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2014. – Т. 56. – №. 3. – С. 304-304.

211. Zare, Y. The roles of nanoparticles accumulation and interphase properties in properties of polymer particulate nanocomposites by a multi-step methodology //Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2016. – V. 91. – P. 127-132.

212. Baller, J. Interactions between silica nanoparticles and an epoxy resin before and during network formation / Baller J., Becker N., Ziehmer M., Thomassey M., Zielinski B., Müller U., Sanctuary R.//Polymer. – 2009. – V. 50. – №. 14. – P. 3211-3219.

213. Sanctuary, R. Complex specific heat capacity of two nanocomposite systems / Sanctuary R., Baller J., Krüger J.K. et al. //Thermochimica acta. – 2006. – V. 445. – №. 2. – P. 111-115.

214. Kyritsis, A. Polymer dynamics in epoxy/alumina nanocomposites studied by various techniques / Kyritsis A., Vikelis G., Maroulas P. et al.//Journal of Applied Polymer Science. – 2011. – V. 121. – №. 6. – P. 3613-3627.

215. Johnsen, B.B. Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers / Johnsen B.B., Kinloch A.J., Mohamme, R.D., Taylor A.C., Sprenger S.//Polymer. – 2007. – V. 48. – №. 2. – P. 530-541.

216. Hsieh, T. H. The mechanisms and mechanics of the toughening of epoxy polymers modified with silica nanoparticles / Hsieh T.H., Kinloch A.J., Masania K., Taylor A.C., Sprenger S.//Polymer. – 2010. – V. 51. – №. 26. – P. 6284-6294.

217. Dorigato, A. The role of alumina nanoparticles in epoxy adhesives / Dorigato A., Pegoretti A.//Journal of Nanoparticle Research. – 2011. – V. 13. – №. 6. – P. 2429-2441.

218. Omrani, A. The effects of alumina nanoparticle on the properties of an epoxy resin system / Omrani A., Simon L. C., Rostami A. A.//Materials Chemistry and Physics. – 2009. – V. 114. – №. 1. – P. 145-150.

219. Zabihi, O. Thermo-oxidative degradation kinetics and mechanism of the system epoxy nanocomposite reinforced with nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  / Zabihi O., Omrani A., Rostami A. A.//Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2012. – V. 108. – №. 3. – P. 1251-1260.

220. Sanctuary, R. Influence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles on the isothermal cure of an epoxy resin / Sanctuary R., Baller J., Zielinski B.//J. Phys.: Condens. Matter –2009.– V.21.–P. 1-8.

221. Salgin, B. Role of surface oxide properties on the aluminum/epoxy interfacial bonding / Salgin B., Özkanat O., Mol J.M., Terryn H., Rohwerder M.//The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – V. 117. – №. 9. – P. 4480-4487.

222. Zabihi, O. Isothermal curing behavior and thermo-physical properties of epoxy-based thermoset nanocomposites reinforced with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles / Zabihi O., Hooshafza A., Moztarzadeh F., Payravand H., Afshar A., Alizadeh R.//Thermochimica acta. – 2012. – V. 527. – P. 190-198.

223. Etemadi, H. Characterization of reinforcing effect of alumina nanoparticles on the novolac phenolic resin / Etemadi H., Shojaei A.//Polymer composites. – 2014. – V. 35. – №. 7. – P. 1285-1293.

224. McGrath, L.M. Investigation of the thermal, mechanical, and fracture properties of alumina–epoxy composites / McGrath L.M., Parnas R.S., King S.H., Schroeder J.L., Fischer D.A., Lenhart J.L.//Polymer. – 2008. – V. 49. – №. 4. – P. 999-1014.

225. Wetzel, B. Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance / Wetzel B., Hauptert F., Zhang M.Q.//Composites Science and Technology. – 2003. – V. 63. – №. 14. – P. 2055-2067.

226. Chatterjee, A. Fabrication and characterization of TiO<sub>2</sub>–epoxy nanocomposite / Chatterjee A., Islam M.S.//Materials Science and Engineering: A. – 2008. – V. 487. – №. 1-2. – P. 574-585.

227. Venables, J.D. Oxide morphologies on aluminum prepared for adhesive bonding / Venables J.D., McNamara D.K., Chen J.M., Sun T.S., Hopping R.L.//Applications of surface science. – 1979. – V. 3. – №. 1. – P. 88-98.

228. Van den Brand, J. Improving the adhesion between epoxy coatings and aluminium substrates / Van den Brand J., Van Gils S., Beentjes P.C.J., Terryn H., Sivel V., De Wit J.H.W.//Progress in organic coatings. – 2004. – V. 51. – №. 4. – P. 339-350.

229. González-Orive, A. Analysis of polymer/oxide interfaces under ambient conditions—An experimental perspective / González-Orive A., Giner I., De Los Arcos T., Keller A., Grundmeier G.//Applied Surface Science. – 2018. – V. 442. – P. 581-594.

230. Bolger, J. C. Acid base interactions between oxide surfaces and polar organic compounds //Adhesion Aspects of Polymeric Coatings. – Springer, Boston, MA, 1983. – P. 3-18.

231. Virga, E. Wettability of Amphoteric Surfaces: The Effect of pH and Ionic Strength on Surface Ionization and Wetting / Virga E., Spruijt E., de Vos W.M., Biesheuvel P.M.//Langmuir. – 2018. – V. 34. – №. 50. – P. 15174-15180.

232. Zhai, L.L. Effect of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on adhesion strength of epoxy adhesive and steel / Zhai L.L., Ling G.P., Wang Y.W.//International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2008. – V. 28. – №. 1-2. – P. 23-28.

233. Tutunchi, A. Adhesive strength of steel–epoxy composite joints bonded with structural acrylic adhesives filled with silica nanoparticles / Tutunchi A., Kamali R., Kianvash A.//*Journal of Adhesion Science and Technology*. – 2015. – V. 29. – №. 3. – P. 195-206.
234. Arayasantiparb, D. Compositional variation within the epoxy/adherend interphase / Arayasantiparb D., McKnight S., Libera M.//*Journal of adhesion science and technology*. – 2001. – V. 15. – №. 12. – P. 1463-1484.
235. Wielant, J. Influence of the iron oxide acid– base properties on the chemisorption of model epoxy compounds studied by XPS / Wielant J., Hauffman T., Blajiev O., Hausbrand R., Terryn H.//*The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – V. 111. – №. 35. – P. 13177-13184.
236. Karger-Kocsis, J. Microstructure-related fracture toughness and fatigue crack growth behaviour in toughened, anhydride-cured epoxy resins / Karger-Kocsis J., Friedrich K.//*Composites science and technology*. – 1993. – V. 48. – №. 1-4. – P. 263-272.
237. Wetzel, B. Impact and wear resistance of polymer nanocomposites at low filler content / Wetzel B., Hauptert F., Friedrich K., Zhang M. Q., Rong M.Z.//*Polymer Engineering & Science*. – 2002. – V. 42. – №. 9. – P. 1919-1927.
238. Shifrina, Z.B. Role of polymer structures in catalysis by transition metal and metal oxide Nanoparticle Composites / Shifrina Z.B., Matveeva V.G., Bronstein L.M.//*Chemical reviews*. – 2019. – V. 120. – №. 2. – P. 1350-1396.
239. Wetzel, B. Epoxy nanocomposites–fracture and toughening mechanisms / Wetzel B., Rosso P., Hauptert F., Friedrich K.//*Engineering fracture mechanics*. – 2006. – V. 73. – №. 16. – P. 2375-2398.
240. Kosmulski, M. The pH dependent surface charging and points of zero charge. VII. Update // *Advances in colloid and interface science*. – 2018. – V. 251. – P. 115-138.
241. Yoldas, B.E. Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters / B.E. Yoldas//*Journal of Materials Science*. – 1986. – V. 21. – №. 3. – P. 1087–1092.
242. Wolf, M.J. Fabrication of ultrathin films of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by a sol–gel method / Wolf M. J., Roitsch S., Mayer J., Nijmeijer A., Bouwmeester H.J.M.//*Thin Solid Films*. – 2013. – V. 527. – P. 354-357.
243. Torlopov, M.A. Cellulose nanocrystals prepared in H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>-acetic acid system / Torlopov M.A., Udoratina E.V., Martakov I.S., Sitnikov P.A.//*Cellulose*. – 2017. – V. 24. – №. 5. – P. 2153-2162.
244. Segal, L. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer / Segal L., Creely J.J., Martin Jr A.E., Conrad C.M.//*Textile research journal*. – 1959. – V. 29. – №. 10. – P. 786-794.

245. French, A.D. Cellulose polymorphy, crystallite size, and the Segal crystallinity index / French A.D., Cintrón M.S.//Cellulose. –2013. –V. 20. –№. 1. –P. 583-588.
246. Бекетов, Д.А. и др. Взаимодействие нанопорошков оксида алюминия с водными и органическими средами //Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 27. – №. 13. – С. 22.
247. Laishram, K. A novel microwave combustion approach for single step synthesis of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders / Laishram K., Mann R., Malhan N.//Ceramics International. – 2012. – V. 38. – №. 2. – P. 1703-1706.
248. Kosmulski, M. The pH-dependent surface charging and the points of zero charge //Journal of Colloid and Interface Science. – 2002. – V. 253. – №. 1. – P. 77-87.
249. Сафронов, А.П. Самостабилизация водных суспензий наночастиц оксида алюминия, полученных электровзрывным методом / Сафронов А.П., Калинина Е.Г., Смирнова Т.А., Лейман Д.В., Багазеев А.В.//Журнал физической химии. – 2010. – V. 84. – №. 12. – P. 2319-2324.
250. Linge, H.G. A study of chalcopyrite dissolution in acidic ferric nitrate by potentiometric titration //Hydrometallurgy. – 1976. – V. 2. – №. 1. – P. 51-64.
251. Carroll-Webb, S.A. A surface complex reaction model for the pH-dependence of corundum and kaolinite dissolution rates / Carroll-Webb S.A., Walther J.V. //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1988. – V. 52. – №. 11. – P. 2609-2623.
252. Luxton, T.P. Characterization and dissolution properties of ruthenium oxides / Luxton T.P., Eick M.J., Scheckel K.G.//Journal of colloid and interface science. – 2011. – V. 359. – №. 1. – P. 30-39.
253. Bourikas, K. Differential potentiometric titration: development of a methodology for determining the point of zero charge of metal (hydr) oxides by one titration curve / Bourikas K., Kordulis C., Lycourghiotis A.//Environmental science & technology. – 2005. – Т. 39. – №. 11. – С. 4100-4108.
254. Сафронов, А.П. Сепарирование нанопорошков оксида алюминия с разной степенью агрегирования методом седиментации в водной среде / Сафронов А.П., Калинина Е.Г., Благодетелев Д.А., Котов Ю.А.//Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5. – №. 7-8. – С. 82-88.
255. Кривошапкина, Е.Ф. Получение каталитических мембран с наноструктурированным слоем на основе оксида алюминия / Кривошапкина Е.Ф., Ведягин А.А., Кривошапкин П.В.//Российские нанотехнологии. – 2014. – Т. 9. – №. 7-8. – С. 64-69.
256. Krivoshapkina, E.F. Small-angle scattering of synchrotron radiation investigations of nanostructured alumina membranes synthesized by sol–gel method / Krivoshapkina E.F.,

Petrakov A.P., Krivoschapkin P.V., Zubavichus Y.V., Melgunov M.S.//Journal of sol-gel science and technology. – 2013. – V. 68. – №. 3. – P. 488-494.

257. Chukin, G.D. Structure of Aluminium Oxide and Catalysts of Hydrodesulfurization. Mechanisms of Reactions//Paladin Press, LLC “Printa”, Moscow.– 2010.–288p.

258. Yakovlev, I.V. Stabilizing effect of the carbon shell on phase transformation of the nanocrystalline alumina particles / Yakovlev I.V., Volodin A.M., Zaikovskii V.I., Stoyanovskii V.O., Lapina O.B., Vedyagin, A.A.//Ceramics International. – 2018. – V. 44. – №. 5. – P. 4801-4806.

259. Wang, S.G. Defluoridation performance and mechanism of nano-scale aluminum oxide hydroxide in aqueous solution / Wang S.G., Ma Y., Shi Y.J., Gong W.X.//Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology. – 2009. – V. 84. – №. 7. – P. 1043-1050.

260. Bedilo, A.F. Characterization of electron-donor and electron-acceptor sites on the surface of sulfated alumina using spin probes / Bedilo A.F., Shuvarakova E.I., Rybinskaya A.A., Medvedev D.A.//The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – V. 118. – №. 29. – P. 15779-15794.

261. Mikhaylov, V.I. Magnetite hydrosols with positive and negative surface charge of nanoparticles: stability and effect on the lifespan of *Drosophila melanogaster* / Mikhaylov V.I., Kryuchkova A.V., Sitnikov P.A., Koval L.A., Zemskaya N.V., Krivoschapkina E.F., Krivoschapkin P.V.// Langmuir. – 2020. – V. 36. – №. 16. – P. 4405–4415.

262. Demin, A.M. pHLP-modified magnetic nanoparticles for targeting acidic diseased tissue / Demin A.M., Pershina A.G., Nevskaya K.V. et al.// RSC advances. – 2016. – V. 6. – №. 65. – P. 60196–60199.

263. Demin, A.M. 3-Aminopropylsilane-modified iron oxide nanoparticles for contrast-enhanced magnetic resonance imaging of liver lesions induced by *Opisthorchis felinus* / Demin A.M., Pershina A.G., Ivanov V.V. et al.// International Journal of Nanomedicine. – 2016. – V. 11. – P. 4451.

264. Demin, A.M. Covalent surface modification of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles with alkoxy silanes and amino acids / Demin A.M., Krasnov V.P., Charushin V.N.//Mendeleev Communications. – 2013. – V. 1. – N 23. – P. 14–16.

265. Demin, A.M. Immobilization of PMIDA on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles surface: Mechanism of bonding / Demin A.M., Mekhaev A.V., Esin A.A., Kuznetsov D.K. et al.//Applied Surface Science. – 2018. – V. 440. – P. 1196-1203

266. Demin, A.M. L-Lysine-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for magnetic cell labeling / Demin A.M., Mekhaev A.V., Kandarakov O.F., Popenko V.I. et al.//Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2020. – V. 190. – P. 110879.

267. Yuan, P. Removal of hexavalent chromium [Cr (VI)] from aqueous solutions by the diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticles / Yuan P., Liu D., Fan M., Yang D., Zhu R. et al.//Journal of hazardous materials. – 2010. – V. 173. – №. 1-3. – P. 614-621.
268. Albert, A. The Determination of Ionization Constants / Albert A.; Serjeant E.P.//Springer. Netherlands: Dordrecht, 1984.
269. Демин, А.М. Модификация магнитных наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> GRGD-пептидом / Демин А.М., Вахрушев А.В., Мехаев А.В., Уймин М.А., Краснов В.П.//Известия Академии наук. Серия химическая. – 2021. – №. 3. – С. 449-456.
270. Munoz, M. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation—a review / Munoz M., de Pedro Z.M., Casas J.A., Rodriguez J.J.//Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. – V. 176. – P. 249-265.
271. Ortega G. Biomedical applications of magnetite nanoparticles / Ortega G., Reguera E.//Materials for Biomedical Engineering. – Elsevier, 2019. – P. 397-434.
272. May, M. Tailored mesoporous alumina prepared from different aluminum alkoxide precursors / M. May, J. Navarrete, M. Asomoza, R. Gomez //Journal of Porous Materials. – 2007. – V. 14. – P. 159-164.
273. Карнаухов, А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука, –1999. –469 стр.
274. Musso, G.E. Influence of surface functionalization on the hydrophilic character of mesoporous silica nanoparticles / Musso G.E., Bottinelli E., Celi L., Magnacca G., Berlier G.//Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – V. 17. – №. 21. – P. 13882-13894.
275. Рощина, Т.М. Физико-химические свойства поверхности разновидностей кремнезема / Рощина Т.М., Шония Н.К., Тегина О.Я., Ткаченко О.П., Кустов Л.М.//Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91. – №. 2. – С. 217-226.
276. Sahai, N. Is silica really an anomalous oxide? Surface acidity and aqueous hydrolysis revisited //Environmental science & technology. – 2002. – V. 36. – №. 3. – P. 445-452.
277. Behrens, S.H. The charge of glass and silica surfaces / Behrens S.H., Grier D.G.//The Journal of Chemical Physics. – 2001. – V. 115. – №. 14. – P. 6716-6721.
278. Щербакова Т.П., Васенева И.Н. Способ комплексной переработки кремнеземсодержащей растительной биомассы. Патент РФ № 2674957 опубликован 13.12.2018, бюл. 35, заявка на патент РФ 2018117916 приоритет 15.05.2018 г.
279. El Shafei, G.M.S. Adsorption on Silica Surfaces //Surfactant Science Series. – 2000. – V. 90. – P. 40.
280. Vlasova, N.N. Сравнение моделей комплексообразования на поверхности для количественного описания кислотных свойств высокодисперсного кремнезема //Surface. – 2008. – №. 14. – С. 6-15.

281. Ostroverkhov, V. New information on water interfacial structure revealed by phase-sensitive surface spectroscopy / Ostroverkhov V., Waychunas G.A., Shen Y.R.//Physical Review Letters. – 2005. – V. 94. – №. 4. – P. 046102.

282. Mathias, J. Basic characteristics and applications of aerosil: 30. The chemistry and physics of the aerosil Surface / Mathias J., Wannemacher G.//Journal of colloid and interface science. – 1988. – V. 125. – №. 1. – P. 61-68.

283. Rao, S. Synergistic role of self-emulsifying lipids and nanostructured porous silica particles in optimizing the oral delivery of lovastatin / Rao S., Tan A., Boyd B.J., Prestidge C.A.//Nanomedicine. – 2014. – V. 9. – №. 18. – P. 2745-2759.

284. Hadjistamov, D. Dilatant Behavior of Systems with the Thixotropic Agent Aerosil 380 in the Epoxy Resin Araldite GY260 //Applied Rheology. – 1999. – V. 9. – №. 5. – P. 212-218.

285. Hosseini, S.N. Improving the recovery of clarification process of recombinant hepatitis B surface antigen in large-scale by optimizing adsorption-desorption parameters on Aerosil-380 / Hosseini S.N., Ghaisari P., Sharifnia S., Khatami M., Javidanbardan A.//Preparative Biochemistry and Biotechnology. – 2018. – V. 48. – №. 6. – P. 490-497.

286. Chen, S. Rheological properties of aqueous silica particle suspensions / Chen S., Øye G., Sjöblom J.//Journal of dispersion science and technology. – 2005. – V. 26. – №. 4. – P. 495-501.

287. Бардаханов, С.П. Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при атмосферном давлении / Бардаханов С.П., Корчагин А.И., Куксанов Н.К. и др.//Доклады академии наук. – Федеральное государственное бюджетное учреждение "Российская академия наук", 2006. – Т. 409. – №. 3. – С. 320-323.

288. Абзаев, Ю.А. Моделирование структурного состояния аморфного таркосила / Абзаев Ю.А., Копаница Н.О., Клименов В.А. и др.//Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2015. – №. 3 (50). – С. 121-133.

289. Лысенко, В. Влияние наноразмерного диоксида кремния на прочность эпоксидных композитов / Лысенко В., Бардаханов С.//Наноиндустрия. – 2013. – №. 2. – С. 36-37.

290. Бардаханов, С.П. Использование ускорителя электронов для получения нанопорошков испарением исходных веществ при атмосферном давлении / Бардаханов С.П., Корчагин А.И., Куксанов Н.К. и др.//Известия высших учебных заведений. Физика. – 2007. – Т. 50. – №. 2. – С. 22-26.

291. Ong, S. Polarization of water molecules at a charged interface: second harmonic studies of the silica/water interface / Ong S., Zhao X., Eienthal K.B.//Chemical Physics Letters. – 1992. – V. 191. – №. 3-4. – P. 327-335.

292. Rimsza, J.M. Interaction of NaOH solutions with silica surfaces/Rimsza J.M., Jones R.E., Criscenti L.J.//Journal of colloid and interface science. – 2018. – V. 516. – P. 128-137.
293. Glaser, P.M. Effect of the H<sub>2</sub>O/TEOS ratio upon the preparation and nitridation of silica sol/gel films / Glaser P.M., Pantano C.G.//Journal of Non-Crystalline Solids. – 1984. – V. 63. – №. 1-2. – P. 209-221.
294. Rubio, F. A FT-IR study of the hydrolysis of tetraethylorthosilicate (TEOS) / Rubio F., Rubio J., Oteo J.L.//Spectroscopy Letters. – 1998. – V. 31. – №. 1. – P. 199-219.
295. Šefčík, J. Kinetic and thermodynamic issues in the early stages of sol-gel processes using silicon alkoxides / Šefčík J., McCormick A.V.//Catalysis Today. – 1997. – V. 35. – №. 3. – P. 205-223.
296. Bourikas, K. Ion pair formation and primary charging behavior of titanium oxide (anatase and rutile) / Bourikas K., Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H.//Langmuir. – 2001. – V. 17. – №. 3. – P. 749-756.
297. Miao, L. Effect of TiO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> nanoparticles on the metabolic activity of surficial sediment microbial communities based on oxygen microelectrodes and high-throughput sequencing / Miao L., Wang P., Wang C., Hou J. et al.//Water research. – 2018. – V. 129. – P. 287-296.
298. Piccinno, F. Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world / Piccinno F., Gottschalk F., Seeger S., Nowack B.//Journal of nanoparticle research. – 2012. – V. 14. –P. 1-11.
299. Tamura, H. Cation exchange properties of tetratitanic acid with interlayer protons and of titania with surface hydroxyl protons / Tamura H., Nakamura K., Kikkawa S.//Croatica chemica acta. – 2007. – V. 80. – №. 3-4. – P. 351-356.
300. Миронюк, І.Ф. Методи одержання діоксиду титану (огляд) / Миронюк І.Ф., Челядин В.Л.//PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE. – 2010. – Т. 11. – №. 4. – С. 815-831.
301. Wang, Z. Controlled crystallization of titanium dioxide particles in the presence of poly (vinyl alcohol) from peroxytitanic acid / Wang Z., Yamada S., Zhang M. et al.//Colloid and Polymer Science. – 2010. – V. 288. – №. 4. – P. 433-438.
302. Piasecki, W. 1-p K and 2-p K Protonation Models in the Theoretical Description of Simple Ion Adsorption at the Oxide/Electrolyte Interface: A Comparative Study of the Behavior of the Surface Charge, the Individual Isotherms of Ions, and the Accompanying Electrokinetic Effects / Piasecki W., Rudziński W., Charmas R.//The Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – V. 105. – №. 40. – P. 9755-9771.

303. Bousse, L. The role of buried OH sites in the response mechanism of inorganic-gate pH-sensitive ISFETs / Bousse L., Bergveld P.//Sensors and Actuators. – 1984. – V. 6. – №. 1. – P. 65-78.
304. Khalameida, S. Electokinetic and adsorption properties of different titanium dioxides at the solid/solution interface / Khalameida S., Skwarek E., Janusz W. et al.//Open Chemistry. – 2014. – V. 12. – №. 11. – P. 1194-1205.
305. Mueller, R. OH surface density of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> by thermogravimetric analysis / Mueller R., Kammler H.K., Wegner K., Pratsinis S.E.//Langmuir. – 2003. – V. 19. – №. 1. – P. 160-165.
306. Piasecki, W. 1p K and 2p K protonation models in the theoretical description of simple ion adsorption at the oxide/electrolyte interface: a comparative study of the predicted and observed enthalpic effects accompanying adsorption of simple ions //Langmuir. – 2002. – V. 18. – №. 12. – P. 4809-4818.
307. Wolf, M.J. Fabrication of ultrathin films of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by a sol–gel method / Wolf M. J., Roitsch S., Mayer J. et al.//Thin Solid Films. – 2013. – V. 527. – P. 354-357.
308. Lagaly, G. PH Tewari (Ed.): Adsorption from Aqueous Solutions. Plenum Press, New York and London 1981. 248 Seiten, Preis: //Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. – 1983. – T. 87. – №. 6. – C. 544-545.
309. Aronoff, Y.G. Stabilization of self-assembled monolayers of carboxylic acids on native oxides of metals / Aronoff Y.G., Chen B., Lu G. et al.//Journal of the American Chemical Society. – 1997. – V. 119. – №. 2. – P. 259-262.
310. Dobson, K.D. In situ infrared spectroscopic analysis of the adsorption of aromatic carboxylic acids to TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> from aqueous solutions / Dobson K.D., McQuillan A.J.//Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2000. – V. 56. – №. 3. – P. 557-565.
311. Lin, S. Contact electrification at the liquid–solid interface / Lin S., Chen X., Wang Z.L.//Chemical Reviews. – 2021. – V. 122. – №. 5. – P. 5209-5232.
312. Fazary, A.E. Nonaqueous solution studies on the protonation equilibria of some phenolic acids / Fazary A.E., Ju Y.H.//Journal of solution chemistry. – 2008. – V. 37. – P. 1305-1319.
313. Sharov, A.V. Description of the acid–base equilibria on the 8-hydroxyquinoline-modified silica surface using surface complexation theory / Sharov A.V., Filisteev O.V., Safin D.A.//Journal of the Iranian Chemical Society. – 2022. – V. 19. – №. 9. – P. 3951-3962.
314. Machesky, M.L. Potentiometric titrations of rutile suspensions to 250 C / Machesky M.L., Wesolowski D.J., Palmer D.A., Ichiro-Hayashi K.//Journal of Colloid and Interface Science. – 1998. – V. 200. – №. 2. – P. 298-309.

315. Shelke, D.N. Ternary complexes: Equilibrium studies of mixed ligand complexes of vanadyl ion with some carboxylic and phenolic acids / Shelke D.N., Jahagirdar D.V.//Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1977. – V. 39. – №. 12. – P. 2223-2226.
316. Jang, Y.H. Acid dissociation constants of melamine derivatives from density functional theory calculations / Jang Y.H., Hwang S., Chang S.B. et al.//The Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – T. 113. – №. 46. – C. 13036-13040.
317. Hasegawa, J. pKa determination of verapamil by liquid-liquid partition / Hasegawa J., Fujita T., Hayashi Y. et al.//Journal of pharmaceutical sciences. – 1984. – V. 73. – №. 4. – P. 442-445.
318. Rey-Castro, C. Gibbs–Donnan and specific-ion interaction theory descriptions of the effect of ionic strength on proton dissociation of alginic acid / Rey-Castro C., Herrero R., De Vicente M.E.S.//Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2004. – V. 564. – P. 223-230.
319. Barbosa, J.A. Using zeta potential to study the ionisation behaviour of polymers employed in modified-release dosage forms and estimating their pKa / Barbosa J.A., Abdelsadig M.S., Conway B.R., Merchant H.A.//International journal of pharmaceutics: X. – 2019. – V. 1. – P. 100024.
320. Shinde, U.A. Characterization of gelatin-sodium alginate complex coacervation system / Shinde U.A., Nagarsenker M.S.//Indian journal of pharmaceutical sciences. – 2009. – V. 71. – №. 3. – P. 313.
321. Vleugels, L.F. Determination of the ‘apparent pKa’ of selected food hydrocolloids using ortho-toluidine blue / Vleugels L.F., Ricois S., Voets I.K., Tuinier R.//Food hydrocolloids. – 2018. – V. 81. – P. 273-283.
322. Chuang, J.J. Effects of pH on the shape of alginate particles and its release behavior / Chuang J.J., Huang Y.Y., Lo S.H. et al.//International Journal of Polymer Science. – 2017. – V. 2017. – №. 1. – P. 3902704.
323. Schiewer, S. Ionic strength and electrostatic effects in biosorption of divalent metal ions and protons / Schiewer S., Volesky B.//Environmental science & technology. – 1997. – V. 31. – №. 9. – P. 2478-2485.
324. Fukushima, M. Evaluation of the intrinsic acid-dissociation constant of alginic acid by considering the electrostatic effect / Fukushima M., Tatsumi K., Wada S.//Analytical sciences. – 1999. – V. 15. – №. 11. – P. 1153-1155.
325. De Vasconcelos, C.L. Polyelectrolytes in solution and the stabilization of colloids / De Vasconcelos C.L., Pereira M.R., Fonseca J.L.C.//Journal of dispersion science and technology. – 2005. – V. 26. – №. 1. – P. 59-70.
326. Haug, A. Dissociation of alginic acid //Acta Chem. Scand. – 1961. – V. 15. – №. 4. – P. 950-952.

327. Gåserød, O. Microcapsules of alginate-chitosan–I: a quantitative study of the interaction between alginate and chitosan / Gåserød O., Smidsrød O., Skjåk-Bræk G.//*Biomaterials*. – 1998. – V. 19. – №. 20. – P. 1815-1825.

328. dos Santos de Macedo, B. Effect of pH on the complex coacervation and on the formation of layers of sodium alginate and PDADMAC / dos Santos de Macedo B., de Almeida T., da Costa Cruz R. et al.//*Langmuir*. – 2020. – V. 36. – №. 10. – P. 2510-2523.

329. Kulig, D. Study on alginate–chitosan complex formed with different polymers ratio / Kulig D., Zimoch-Korzycka A., Jarmoluk A., Marycz K.//*Polymers*. – 2016. – V. 8. – №. 5. – P. 167.

330. Simsek-Ege, F.A. Polyelectrolyte complex formation between alginate and chitosan as a function of pH / Simsek-Ege F.A., Bond G.M., Stringer J.//*Journal of Applied Polymer Science*. – 2003. – V. 88. – №. 2. – P. 346-351.

331. He, Y.Q. Capture and Release of Singlet Oxygen in Coordination-Driven Self-Assembled Organoplatinum (II) Metallacycles / He Y.Q., Fudickar W., Tang J.H. et al.//*Journal of the American Chemical Society*. – 2020. – V. 142. – №. 5. – P. 2601-2608.

332. Di Mascio, P. Singlet molecular oxygen reactions with nucleic acids, lipids, and proteins / Di Mascio P., Martinez G.R., Miyamoto S. et al.//*Chemical reviews*. – 2019. – V. 119. – №. 3. – P. 2043-2086.

333. Mroz, P. Cell death pathways in photodynamic therapy of cancer / Mroz P., Yaroslavsky A., Kharkwa, G.B., Hamblin M.R.//*Cancers*. – 2011. – V. 3. – №. 2. – P. 2516-2539.

334. Salmi, H. Photopolymerization using photolabile amine catalysts / Salmi H., Allonas X., Ley C., Marechai D., Ak A.//*Journal of Photopolymer Science and Technology*. – 2012. – V. 25. – №. 2. – P. 147-151.

335. Salahuddin, N. Nanoscale highly filled epoxy nanocomposite / Salahuddin N., Moet A., Hiltner A., Baer E.//*European Polymer Journal*. – 2002. – V. 38. – №. 7. – P. 1477-1482.

336. Jullien, H. The microwave reaction of phenyl glycidyl ether with aniline on inorganic supports: a model for the microwave crosslinking of epoxy resins / Jullien H., Petit A., Mérienne C.//*Polymer*. – 1996. – T. 37. – №. 15. – P. 3319-3330.

337. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений //М.: МГУ. – 2012. – Т. 6.

338. Vidil, T. Control of reactions and network structures of epoxy thermosets / Vidil T., Tournilhac F., Musso S., Robisson A., Leibler L.//*Progress in Polymer Science*. – 2016. – V. 62. – P. 126-179.

339. Kosmulski, M. Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr) oxides: 50 years after Parks' review //*Advances in Colloid and Interface Science*. – 2016. – V. 238. – P. 1-61.

340. Safronov, A.P. Self-stabilization of aqueous suspensions of alumina nanoparticles obtained by electrical explosion / Safronov A.P., Kalinina E.G., Smirnova T.A. et al.//Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2010. – V. 84. – P. 2122-2127
341. Baller, J. The catalytic influence of alumina nanoparticles on epoxy curing / Baller J., Thomassey M., Ziehmer M., Sanctuary R.//Thermochimica Acta. –2011. –V. 517. –P. 34–39
342. Sanctuary, R. Complex specific heat capacity of two nanocomposite systems/ Sanctuary R., Baller J., Kruger J.K. et al.//Thermochimica Acta. –2006. –V. 445. –P. 111–115.
343. Pchelka, B.K. Improvement and simplification of synthesis of 3-aryloxy-1,2-epoxypropanes using solvent-free conditions and microwave irradiations. Relation with medium effects and reaction mechanism / Pchelka B.K.; Loupy A.; Petit A.//Tetrahedron. –2006. –V. 62. –P. 10968-10979.
344. Baldan, A. Review Adhesively-bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and composite materials: Adhesives, adhesion theories and surface pretreatment. Journal of materials science. –V. 39. –2004. –P. 1– 49.
345. Fourche, G. An Overview of the Basic Aspects of Polymer Adhesion. Part I: Fundamentals//Polymer Engineering and Science. –1995. –V. 35. –№ 12. –P. 957-967.
346. Vinnik, R. Kinetic method by using calorimetry to mechanism of epoxy-amine cure reaction / Vinnik R., Roznyatovsky V.//Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2003. – V. 74. – №. 1. – P. 29-39.
347. Chen, D.Z. Cure kinetics of epoxy-based nanocomposites analyzed by Avrami theory of phase change / Chen D.Z., He P.S., Pan L.J. //Polymer testing. – 2003. – V. 22. – №. 6. – P. 689-697.
348. Xu, W. Differential scanning calorimetric study on the curing behavior of epoxy resin/diethylenetriamine/organic montmorillonite nanocomposite / Xu W., Bao S., Shen S., Wang W., Hang G., He P.//Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2003. – V. 41. – №. 4. – P. 378-386.
349. Barton, J.M. The application of differential scanning calorimetry (DSC) to the study of epoxy resin curing reactions //Epoxy resins and composites I. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1985. – P. 111-154.
350. Dušek, K. Network formation in curing of epoxy resins //Epoxy Resins and Composites III. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1986. – P. 1-59.
351. Rozenberg, B.A. Kinetics, thermodynamics and mechanism of reactions of epoxy oligomers with amines //Epoxy resins and composites II. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1986. – C. 113-165.
352. Fernández-Francos X. Crosslinking of mixtures of DGEBA with 1, 6-dioxaspiro [4, 4] nonan-2, 7-dione initiated by tertiary amines. Part IV. Effect of hydroxyl groups on

initiation and curing kinetics / Fernández-Francos X., Salla J.M., Mantecón A., Serra A., Ramis X.//*Polymer*. – 2010. – V. 51. – №. 1. – P. 26-34.

353. Sitnikov, P.A. Study of Chemical Processes in the Modification of Epoxide Polymers by Aluminum Oxide/ Sitnikov P.A., Belych A.G., Fedoseev M.S. et al.//*Russian Journal of General Chemistry*. – 2009. – V. 79. – №. 12. –P. 2594–2598.

354. Brown, G.M. Mechanical properties and multiscale characterization of nanofiber–alumina/epoxy nanocomposites / Brown G.M., Ellyin F.//*Journal of Applied Polymer Science*. – 2011. – V. 119. – №. 3. – P. 1459-1468.

355. Dell'Erba, I.E. Homopolymerization of epoxy monomers initiated by 4-(dimethylamino) pyridine / Dell'Erba I.E., Williams R.J.J.//*Polymer Engineering & Science*. – 2006. – V. 46. – №. 3. – P. 351-359.

356. Gamelas, J.A. The surface properties of cellulose and lignocellulosic materials assessed by inverse gas chromatography: a review //*Cellulose*. – 2013. – V. 20. – №. 6. – P. 2675-2693.

357. Shamrikova, E.V. Acid–base properties of water-soluble organic matter of forest soils, studied by the pK-spectroscopy method / Shamrikova E.V., Ryazanov M.A., Vanchikova E.V.//*Chemosphere*. – 2006. – V. 65. – №. 8. – P. 1426-1431.

358. Torlopov, M.A. Cellulose nanocrystals with different length-to-diameter ratios extracted from various plants using novel system acetic acid/phosphotungstic acid/octanol-1 / Torlopov M.A., Mikhaylov V.I., Udoratina E.V. et al.//*Cellulose*. – 2018. – V. 25. – P. 1031-1046.

359. French, A.D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs //*Cellulose*. – 2014. – V. 21. – №. 2. – P. 885-896.

360. Nelson, M.L. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II / Nelson M.L., O'Connor R.T.//*Journal of Applied Polymer Science*. – 1964. – V. 8. – №. 3. – P. 1325-1341.

361. Fan, M. Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres / Fan M., Dai D., Huang B.//*Fourier transform-materials analysis*. – 2012. – V. 3. – P. 45-68.

362. Colom, X. Crystallinity changes in lyocell and viscose-type fibres by caustic treatment / Colom X., Carrillo F.//*European Polymer Journal*. – 2002. – V. 38. – №. 11. – P. 2225-2230.

363. O'Connor, R.T. Applications of infrared absorption spectroscopy to investigations of cotton and modified cottons: part I: physical and crystalline modifications and oxidation / O'Connor R.T., DuPré E.F., Mitcham D.//*Textile Research Journal*. – 1958. – V. 28. – №. 5. – P. 382-392.

364. Oh, S.Y. FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide / Oh S.Y., Yoo D.I., Shin Y., Seo G.//Carbohydrate research. – 2005. – V. 340. – №. 3. – P. 417-428.
365. Zhang, Y. Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction / Zhang Y., Xue C., Xue Y. et al.//Carbohydrate research. –2005. –V. 340. –№ 11. –P. 1914-1917.
366. Clark, G.L. X-ray Diffraction Studies of Chitin, Chitosan, and Derivatives / Clark G.L., Smith A.F.//The Journal of Physical Chemistry. –2002. –V. 40. –№ 7. –P. 863-879.
367. Ioelovich, M. Crystallinity and hydrophilicity of chitin and chitosan //J. Chem. – 2014. – V. 3. – №. 3. – P. 7-14.
368. Farris, S. Charge density quantification of polyelectrolyte polysaccharides by conductometric titration: An analytical chemistry experiment / Farris S., Mora L., Capretti G., Piergiovanni L.//Journal of Chemical Education. – 2012. – V. 89. – №. 1. – P. 121-124.
369. Bai, L. Oil-in-water Pickering emulsions via microfluidization with cellulose nanocrystals: 1. Formation and stability / Bai L., Lv S., Xiang W., Huan S. et al.//Food Hydrocolloids. – 2019. – V. 96. – P. 699-708.
370. Cheikh, F.B. Chitin nanocrystals as Pickering stabilizer for O/W emulsions: Effect of the oil chemical structure on the emulsion properties / Cheikh F.B., Mabrouk A.B., Magnin A. et al.//Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2021. – V. 200. – P. 111604.
371. Perrin, E. Chitin nanocrystals for Pickering high internal phase emulsions / Perrin E., Bizot H., Cathala B., Capron I.//Biomacromolecules. – 2014. – V. 15. – №. 10. – P. 3766-3771.
372. Low, L.E. Recent advances of characterization techniques for the formation, physical properties and stability of Pickering emulsion / Low L.E., Siv, S.P., Ho Y.K. et al.//Advances in colloid and interface science. – 2020. – V. 277. – P. 102117.
373. Mikhailov, V.I. Stability of nanocrystalline cellulose in aqueous KCl solutions / Mikhailov V.I., Torlopov M.A., Martakov I.S., Krivoschepkin P.V.//Colloid Journal. – 2017. – V. 79. – P. 226-233.
374. Koetting, M.C. Stimulus-responsive hydrogels: Theory, modern advances, and applications / Koetting M.C., Peters J.T., Steichen S.D. et al.//Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2015. – V. 93. – P. 1-49
375. Moud, A.A. Colloidal behavior of cellulose nanocrystals in presence of sodium chloride / Moud A.A., Arjmand M., Yan N. et al.//ChemistrySelect. – 2018. – V. 3. – №. 17. – P. 4969-4978.
376. Cren, E.C. Adsorption isotherms for removal of linoleic acid from ethanolic solutions using the strong anion exchange resin Amberlyst A26 OH / Cren E.C., Morelli A.C.,

Sanches T. et al.//Journal of Chemical & Engineering Data. – 2010. – V. 55. – №. 7. – P. 2563-2566.

377. Zhu, P. Double phase inversion of pickering emulsion induced by magnesium hydroxide nanosheets adsorbed with sodium dodecyl sulfate / Zhu P., Wang F., Ding Y. et al.//Langmuir. – 2021. – V. 37. – №. 14. – P. 4082-4090.

378. Kalashnikova, I. New Pickering emulsions stabilized by bacterial cellulose nanocrystals / Kalashnikova I., Bizot H., Cathala B., Capron I.//Langmuir. –2011. –V. 27. –P. 7471–7479.

379. González, M.M. Nanocellulose as an inhibitor of water-in-crude oil emulsion formation / González M.M., Blanco-Tirado C., Combariza M.Y.//Fuel. – 2020. – V. 264. – P. 116830.

380. Capron, I. Surfactant-free high internal phase emulsions stabilized by cellulose nanocrystals / Capron I., Cathala B.//Biomacromolecules. – 2013. – V. 14. – №. 2. – P. 291-296.

381. Hu, Z. Surfactant-enhanced cellulose nanocrystal Pickering emulsions / Hu Z., Ballinger S., Pelton R., Cranston E.D.//Journal of colloid and interface science. – 2015. – V. 439. – P. 139-148.

382. Wang, W. Preparation of cellulose nanocrystals from asparagus (*Asparagus officinalis* L.) and their applications to palm oil/water Pickering emulsion / Wang W., Du G., Li C. et al.//Carbohydrate Polymers. – 2016. – V. 151. – P. 1-8.

383. Chen, Q. Bitumen coating on oil sands clay minerals: a review / Chen Q., Liu Q.//Energy & fuels. – 2019. – V. 33. – №. 7. – P. 5933-5943.

384. Alves, D.R. Influence of the salinity on the interfacial properties of a Brazilian crude oil–brine systems / Alves D.R., Carneiro J.S., Oliveira I.F. et al.//Fuel. – 2014. – V. 118. – P. 21-26.

385. Nour, A.H. Water-in-crude oil emulsions: Its stabilization and demulsification / Nour A.H., Yunus R.M., Anwaruddin H. //Journal of Applied Sciences. – 2007. – V. 7. – №. 22. – P. 3512-3517.

386. Anacleto, P. Bitumen@ SiO<sub>2</sub> core-shell particles green synthesis towards flowable powdered bitumen and their binder applications / Anacleto P., Depardieu M., Laurichesse E. et al.//Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2019. – V. 570. – C. 531-543.

387. Parajuli, S. Surface properties of cellulose nanocrystal stabilized crude oil emulsions and their effect on petroleum biodegradation / Parajuli S., Alazzam O., Wang M. et al.//Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2020. – V. 596. – P. 124705.

388. Luo, Y. Chitosan particles modulate the properties of cellulose nanocrystals through interparticle interactions: Effect of concentration /Luo Y., Wang J., Lv T. et al.//International Journal of Biological Macromolecules. – 2023. – V. 240. – P. 124500.
389. Benyaya, M. Pickering emulsions stabilized with differently charged particles / Benyaya M., Bolzinger M.A., Chevalier Y. et al.//Soft Matter. – 2023. – V. 19. – №. 25. – P. 4780-4793.
390. Patel, A.S. Lauric acid adsorbed cellulose nanocrystals reduced the in vitro gastrointestinal digestion of oil-water pickering emulsions / Patel A. S., Balasubramaniam S. L., Nayak B., Camire M.E.//Food Hydrocolloids. – 2023. – VT. 134. – P. 108120.
391. Li, X. Surface modification of cellulose nanocrystals by physically adsorbing lactoferrin as pickering stabilizers: Emulsion stabilization and in vitro lipid digestion / Li X., Sun P., Fu L. et al.//Food Structure. – 2023. – V. 37. – P. 100331.
392. Guibal, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review //Separation and purification technology. – 2004. – V. 38. – №. 1. – P. 43-74.
393. Wang, H. Effects of pH and salt concentration on the formation and properties of chitosan–cellulose nanocrystal polyelectrolyte–macroion complexes / Wang H., Qian C., Roman M.//Biomacromolecules. – 2011. – V. 12. – №. 10. – P. 3708-3714.
394. Baek, J. Phosphorylated-CNC/modified-chitosan nanocomplexes for the stabilization of Pickering emulsions/ Baek J., Wahid-Pedro F., Kim K. et al.//Carbohydrate polymers. – 2019. – V. 206. – P. 520-527
395. Bonn, D. Wetting and spreading / Bonn D., Eggers J., Indekeu J. et al. //Reviews of modern physics. – 2009. – V. 81. – №. 2. – P. 739-805.
396. Baldan, A. Adhesion phenomena in bonded joints //International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2012. – V. 38. – PC. 95-116.
397. Barisik, M. Wetting characterisation of silicon (1. 0. 0) surface / Barisik M. Beskok A.//Molecular Simulation. – 2013. – V. 39. – №. 9. – P. 700-709.
398. Ozcelik, H.G. Wetting of single crystalline and amorphous silicon surfaces: effective range of intermolecular forces for wetting / Ozcelik H.G., Ozdemir A.C., Kim B., Barisik M. //Molecular Simulation. – 2020. – V. 46. – №. 3. – P. 224-234.
399. Cerbelaud, M. Role of electrostatic interactions in oil-in-water emulsions stabilized by heteroaggregation: An experimental and simulation study / Cerbelaud M., Aimable A., Videcoq A.//Langmuir. – 2018. – V. 34. – №. 51. – P. 15795-15803.
400. Ortiz, D.G. Current trends in Pickering emulsions: Particle morphology and applications / Ortiz D.G., Pochat-Bohatier C., Cambedouzou J. et al.//Engineering. – 2020. – V. 6. – №. 4. – P. 468-482.

401. Liu, P. Cellulose and chitin nanomaterials for capturing silver ions (Ag<sup>+</sup>) from water via surface adsorption / Liu P., Sehaqui H., Tingaut P. et al.//Cellulose. – 2014. – V. 21. – P. 449-461.

402. Krivoschapkin, P.V. Nanochitin/manganese oxide-biodegradable hybrid sorbent for heavy metal ions / Krivoschapkin P.V., Ivanets A.I., Torlopov M.A. et al.//Carbohydrate polymers. – 2019. – V. 210. – P. 135-143.

403. Lawrie, G. Interactions between alginate and chitosan biopolymers characterized using FTIR and XPS / Lawrie G., Keen I., Drew B. et al.//Biomacromolecules. – 2007. – V. 8. – №. 8. – P. 2533-2541.

404. Fernando, I.P. Alginate-based nanomaterials: Fabrication techniques, properties, and applications / Fernando I.P., Lee W., Han E.J., Ahn G.//Chemical Engineering Journal. – 2020. – V. 391. – P. 123823.