

На правах рукописи

Крекотень Анна Валериевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ
МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ТЕМПЛАТНО МЕТОДОМ
УПРАВЛЯЕМОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Владивосток – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Институте химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Научный руководитель: член-корреспондент РАН, доктор химических
наук, профессор
Щипунов Юрий Анатольевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Земскова Лариса Алексеевна
(старший научный сотрудник лаборатории сорб-
ционных процессов Федерального государствен-
ного бюджетного учреждения науки Института
химии ДВО РАН)

доктор химических наук, профессор
Кирик Сергей Дмитриевич
(заведующий лабораторией структурных и спек-
тральных исследований неорганических веществ
и материалов Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института химии
и химической технологии СО РАН, г. Красно-
ярск)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учре-
ждение науки Ордена Трудового Красного Зна-
мени Институт химии силикатов имени И.В.
Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург

Защита состоится «__» мая 2013 г. в _____ часов на заседании диссертационного
совета Д 005.020.01 при Федеральном государственном бюджетном учрежде-
нии науки Институте химии ДВО РАН по адресу: г. Владивосток, проспект
100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО
РАН.

Автореферат разослан «__» апреля 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета к.х.н.



О.В. Бровкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Темплатный синтез силикатов, впервые проведенный методом золь-гель химии в начале 1990-х годов, позволяет получать неорганические материалы с упорядоченной структурной организацией. Его уникальность заключается в регулировании морфологии синтезируемого материала, что делается посредством изменения темплата. Для этой цели часто используют мицеллярные и жидкокристаллические структуры поверхностно-активных веществ (ПАВ) или блок-сополимеров. Гибридные органо-неорганические нанокompозитные материалы находят самое разнообразное применение, начиная от сорбентов, катализаторов и до доставщиков лекарств и имплантатов тканей в живом организме. Об актуальности исследования свидетельствует большой интерес), проявляемый к ним. Согласно Scopus только за последние 5 лет опубликовано более 18000 работ, посвященных нанокompозитам, изготовленным по золь-гель технологии.

Золь-гель процесс проводится с использованием прекурсора (предшественника) силиката. Наиболее доступными и широко используемыми являются тетраметокси- (ТМОС) и тетраэтоксисиланы (ТЭОС). Их применение в темплатном синтезе, однако, сопряжено с рядом проблем. Во-первых, в связи с ограниченной растворимостью ТМОС и ТЭОС в воде требуется введение органического растворителя. Во-вторых, при гидролизе выделяется спирт. В-третьих, требуется введение катализаторов, в качестве которых служат кислоты или щелочи. Использование органического растворителя в совокупности со смещением рН часто приводит к фазовому переходу, сопровождающемуся перестройкой и даже распадом жидкокристаллической структуры темплата. При использовании биополимеров в разработках биомиметических подходов органический растворитель, а также кислота либо щелочь вызывают денатурацию белков и осаждение полисахаридов.

Решение проблемы было предложено Х. Хоффманном с сотрудниками в 1998 году заменой спирта на этиленгликоль в молекуле прекурсора, что привело к его совместимости с ПАВ. Этот же прекурсор – тетракис(2-

гидроксиэтил)ортосиликат (ТГЭОС) оказался совместим с биополимерами. Более того, исследования выявили каталитическое воздействие полисахаридов и белков на протекание реакций гидролиза и конденсации, что позволяет проводить их в одну стадию в нейтральной области рН, при комнатной температуре. Макромолекулы биополимеров при этом выступают в роли центров, на которых локализованы реакции и на которых происходит осаждение силиката, что приводит к их минерализации. Однако использование полисахаридов в качестве темплата имеет ряд недостатков. Большинство из них не обладает определенной структурной организацией в растворах, а поэтому материалы получаются аморфные со значительным разбросом пор по размерам. Другой недостаток вызван высокой вязкостью растворов при сравнительно небольшой концентрации (1–2 масс. %) полисахаридов, которая резко возрастает при введении больших количеств. Это осложняет приготовление однородных смесей с прекурсором и приводит к формированию гетерогенных материалов. Невозможно также получить гибридные материалы с большим содержанием органического вещества.

Целью работы являлись физико-химические исследования закономерностей формирования, структуры и свойств силиката и диоксида титана, синтезируемых темплатно в концентрированных растворах циклодекстринов (ЦД) и на самоорганизующихся структурах ПАВ, служащих альтернативой полисахаридам. Для ее достижения были поставлены следующие основные **задачи**:

- 1) выяснить закономерности формирования силикатных нанокмозитов в водных растворах низкомолекулярных циклических олигосахаридов и мицелл ПАВ с остатками сахаров – алкилполиглюкозидов (АПГ) и изучить совокупностью физико-химических методов структуру и физико-химические свойства материалов, полученных с помощью ТГЭОС;
- 2) провести функционализацию синтезированных силикатов через формирование комплексов включения ЦД в силикатной матрице для получения селективных сорбентов и через иммобилизацию мицелл с солюбилизированным водонерастворимым красителем для придания люминесцентных свойств;

3) адаптировать метод контролируемого одностадийного формирования силикатных нанокомпозитов для синтеза наноразмерного диоксида титана, провести изучение особенностей его получения и роли темплата, сформированного лецитином в неводном растворе, а также определить основные фазовые состояния при варьировании содержания воды для установления механизма процесса.

Научная новизна работы

1. Синтезированы впервые в одну стадию силикатные нанокомпозитные материалы минерализацией мицеллярных структур АПГ и олигомерных ЦД, установлено каталитическое воздействие низкомолекулярных темплатов на реакции гидролиза и конденсации нового совместимого прекурсора ТГЭОС, регулирующих осаждение силиката, проведено систематическое изучение структуры и свойств полученных нанокомпозитов совокупностью физико-химических методов, и на этой основе предложена молекулярная модель их формирования.

2. Разработаны оригинальные подходы получения селективных сорбентов и люминесцентных материалов иммобилизацией в силикатной матрице комплексов включения ЦД и мицелл АПГ с солюбилизированным водонерастворимым красителем люминолом, проводимой в водных растворах, при нейтральных рН и комнатной температуре.

3. Предложен новый метод одностадийного формирования наноразмерного кристаллического диоксида титана на жидкокристаллическом лецитиновом темплате при комнатной температуре, в котором регулирование структурной организации лецитина в неводной среде и протекание золь-гель процесса осуществляются простым варьированием концентрации воды. Охарактеризовано фазовое поведение в системе лецитин–алкан–вода при изменении следовых количеств H_2O , и впервые обнаружена трансформация полимероподобных мицелл в мультиламеллярный жидкий кристалл. Предложен механизм образования наночастиц диоксида титана на жидкокристаллическом темплате.

Практическая значимость работы. Разработанные подходы по функционализации силикатной матрицы иммобилизацией комплексов включения ЦД и мицелл АПГ с солюбилизированными водонерастворимыми веществами, про-

водимой в мягких условиях в водных растворах без использования органических растворителей, могут найти применение для создания селективных сорбентов, люминесцентных материалов, (био) сенсоров и доставщиков лекарств. Предложенный метод синтеза наночастиц кристаллического диоксида титана, проводимого при комнатной температуре, может служить альтернативой его высокотемпературному получению для фотокатализаторов, сенсоров и солнечных батарей.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: 4 (“Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия”), 10 (“Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции”).

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью, применением совокупности взаимодополняющих физико-химических методов исследования, а также непротиворечивостью выводов, сделанных в работе, современным представлениям о синтезе, структуре и свойствах гибридных нанокompозитных материалов, полученных по золь-гель технологии.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования нанокompозитных материалов, полученных методом одностадийного темплатного синтеза, и молекулярная модель каталитического формирования силиката на олигомерных молекулах ЦД и мицеллах АПГ при проведении процесса с прекурсором ТГЭОС в водном растворе при нейтральных рН и комнатной температуре;
- получение и сорбционные свойства нанокompозитов, обусловленные комплексами включения ЦД в силикатной матрице;
- метод функционализации силикатов введением водонерастворимых органических веществ, осуществленный на примере люминофорного красителя люминола посредством его солюбилизации мицеллами АПГ и их последующим включением в неорганическую матрицу при проведении процесса в водном растворе;

- характеристика фазового поведения в системе лецитин–алкан–вода при варьировании следовых количеств H₂O и формирование мультиламеллярного L_α жидкого кристалла в результате трансформации полимероподобных мицелл;
- новый метод одностадийного темплатного синтеза в неводной среде при комнатной температуре и механизм формирования наноразмерного кристаллического диоксида титана на мультиламеллярном L_α жидком кристалле, образование TiO₂ на котором регулируется варьированием концентрации воды.

Апробация работы. Результаты работы были доложены на IV Международной конференции “Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии”(Кисловодск–Ставрополь, 2004), 5th International Symposium Molecular Mobility and Order in Polymer System (Saint Petersburg, 2005), IVth International Symposium. Design and Synthesis of Supromolecular Architectures (Kazan, 2006), European Polymer Congress (Portoroz, Slovenija, 2007), 46 Microsymposium “Nanostructured Polymers and Polymer Nanocomposites”. 2007 Prague Meetings on Macromolecules (Prague, Czech Republic, 2007), Asian Symposium Advanced Materials (Vladivostok, 2007), International Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics (Moscow, 2008), Symposium “The Second Asian Symposium on Advanced Materials” (Shanghai, China, 2009), International Conference on "Nanomaterials and Nanotechnology NANO-2010" (Tamil Nadu, India, 2010), III Международной научной конференции “Наноструктурированные материалы – 2012: Россия–Украина–Беларусь” (Санкт-Петербург, 2012).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 15 печатных работ, из них 5 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 10 материалов конференций.

Личный вклад автора заключался в выполнении анализа литературных данных по теме диссертации; получении основной части экспериментальных данных, их интерпретации, обработке, участии в обсуждении и обобщении результатов работы и написании публикаций.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы (246 источников). Общий объем дис-

сертации изложен на 141 странице машинописного текста, содержит 4 таблицы и 56 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цели и задачи. Отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также изложены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** литературного обзора рассматриваются гибридные органо-неорганические материалы, получаемые методом золь-гель химии на органических темплатах. Механизмы реакций гидролиза и конденсации излагаются на примере силиката, а также указываются отличительные особенности формирования диоксида титана. Сравняются условия проведения синтезов с использованием общедоступных прекурсоров ТЭОС и тетраметоксисилана ТМОС с использованным в работе ТГЭОС. Особо отмечается тот факт, что ТГЭОС в отличие от ТЭОС совместим с полисахаридами и ПАВ. Кроме того, биополимеры выступают не только в качестве темплата, но и катализатора реакций гидролиза и конденсации, что позволяет осуществить синтез нанокомпозитных материалов в одну стадию в широком диапазоне рН, варьируемом от 2 до 10. На этом свойстве ТГЭОС в работе обосновано получение нанокомпозитов на темплатах, сформированных ЦД и АПГ. В главе приводится информация об их структуре и физико-химических свойствах, а также применении циклических олигосахаридов для функционализации гибридных силикатных материалов.

Во **второй главе** описаны исследованные вещества, их квалификация, методики приготовления составов и синтез органо-неорганических нанокомпозитов, а также физико-химические методы исследования. В качестве основных материалов использовались ТГЭОС, синтезированный из ТЭОС и этиленгликоля, изопропоксид титана, АПГ, лецитин, α - и β -ЦД, красители люминол и метиловый оранжевый.

Механические свойства нанокompозитов, синтезированных с использованием ТГЭОС и АПГ или ЦД, а также лецитиновых органогелей, в которых проведен синтез диоксида титана, изучены с помощью динамической реологии. Их структура исследована методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для визуализации наноразмерного TiO_2 применили просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения (ПЭМ). Кристалличность TiO_2 была подтверждена рентгенофазовым анализом. Спектрофотометрические измерения применялись для изучения адсорбции MO и интенсивности флуоресценции люминола в мицеллярных растворах и нанокompозитах. Изучение структуры лецитиновых органогелей проведено с помощью оптической поляризационной микроскопии и ^2H -ЯМР-спектроскопии.

В **третьей главе** приведены результаты систематического изучения условий формирования, структуры и свойств силикатных нанокompозитных материалов, синтезированных в одну стадию в водных растворах ЦД.

Введение ТГЭОС в раствор как α -ЦД, так и β -ЦД приводило к его желерованию и формированию оптически прозрачного нанокompозита. При высоком содержании ТГЭОС (50 масс. %) силикат образовывался за несколько минут, а в разбавленных растворах – спустя несколько суток. Важно подчеркнуть, что это имело место только в присутствии ЦД. Синтез осуществлялся при комнатной температуре без добавления катализатора и в нейтральной области pH. Обычный золь-гель процесс с ТЭОС и циклическими олигосахаридами, описанный в ряде работ, проводился в две стадии с добавлением кислоты и при нагревании. В исследованных системах ЦД не являлся пассивным темплатом, а подобно ранее изученным полисахаридам инициировал протекание реакций гидролиза ТГЭОС и конденсации.

Реологические исследования показали, что механические свойства синтезированных нанокompозитов определялись в основном содержанием силиката. Он являлся основным структурообразующим компонентом. На **рис. 1** показаны измеренные механические параметры в зависимости от концентрации ТГЭОС в исходном растворе. Видно, что механическая прочность нанокompозитов возрастает с увеличением его содержания, что объясняется увеличением количе-

ства поликремневых кислот, их молекулярной массы и числа силоксановых сшивок. При этом величина максимальной сдвиговой деформации (рис. 1, Г), измеряемой при сдвиге напряжения, при котором начинается разрушение материала, практически остается на одном уровне, что указывает на отсутствие зависимости его эластичности от содержания силиката в исследованном диапазоне.

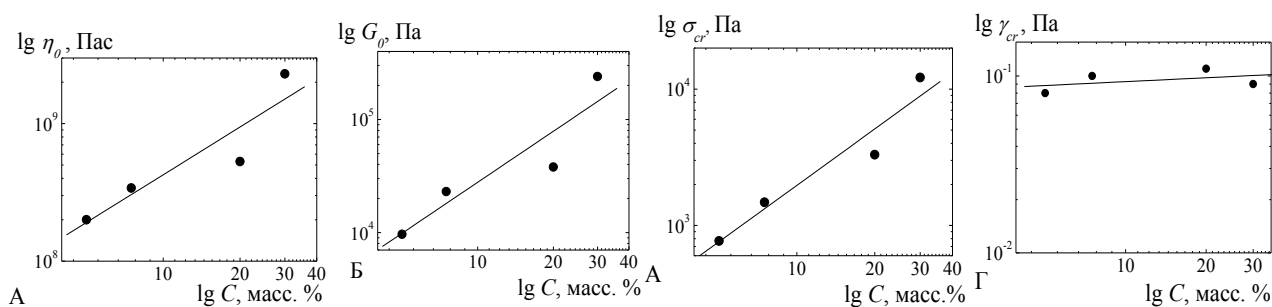


Рис. 1. Зависимость статической вязкости η_0 (А), модуля плато G_0 (Б), критического напряжения сдвига σ_{cr} (В), при достижении которого гидрогель разрушается и начинается его течение, и максимальной сдвиговой деформации γ_{cr} (Г), при которой это имеет место, от концентрации прекурсора в исходном растворе, содержащем 5 масс. % α -ЦД

Исследование нанокompозитных материалов с помощью АСМ подтвердило роль ЦД в синтезе в качестве темплата для формирующегося силиката. На рис. 2 показаны изображения ксерогелей, приготовленных отжигом при 500 °С из нанокompозитов, которые синтезированы в присутствии 5 масс. % α -ЦД (А) и следовых количеств β -ЦД (Б), достаточных для катализа процесса. В первом случае имеются хорошо различимые однородные по размеру поры диаметром 0,6–0,8 нм, отсутствующие на втором изображении. Их наличие обусловлено макромолекулами ЦД.

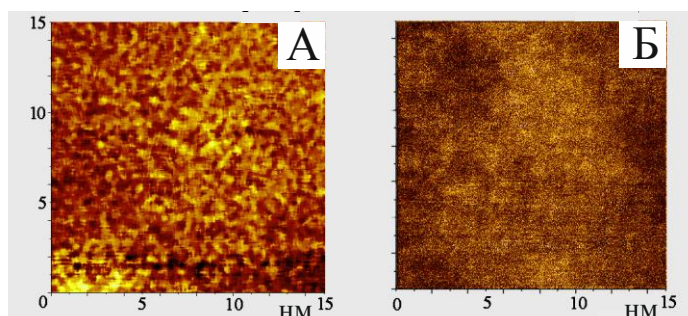


Рис. 2. Изображения ксерогелей, полученные с помощью АСМ. Ксерогели приготовлены отжигом материалов, синтезированных добавлением 10 масс. % прекурсора в раствор с 5 масс. % α -ЦД (А) и следовыми количествами β -ЦД (Б)

Размер пор получился приблизительно в 2 раза меньше внешнего диаметра α -ЦД. Отличие объясняется сжатием материала при отжиге.

Детальный анализ полученных экспериментальных данных по формированию, свойствам и морфологии гибридных ЦД-силикатных наноконкомпозитов и их сопоставление с литературными данными выявили большое сходство с синтезом силикатов на полисахаридах. Механизм, предложенный ранее для их формирования, был положен в основу разработанной молекулярной модели темплатного синтеза для случая циклических олигосахаридов, показанной на **рис. 3**.

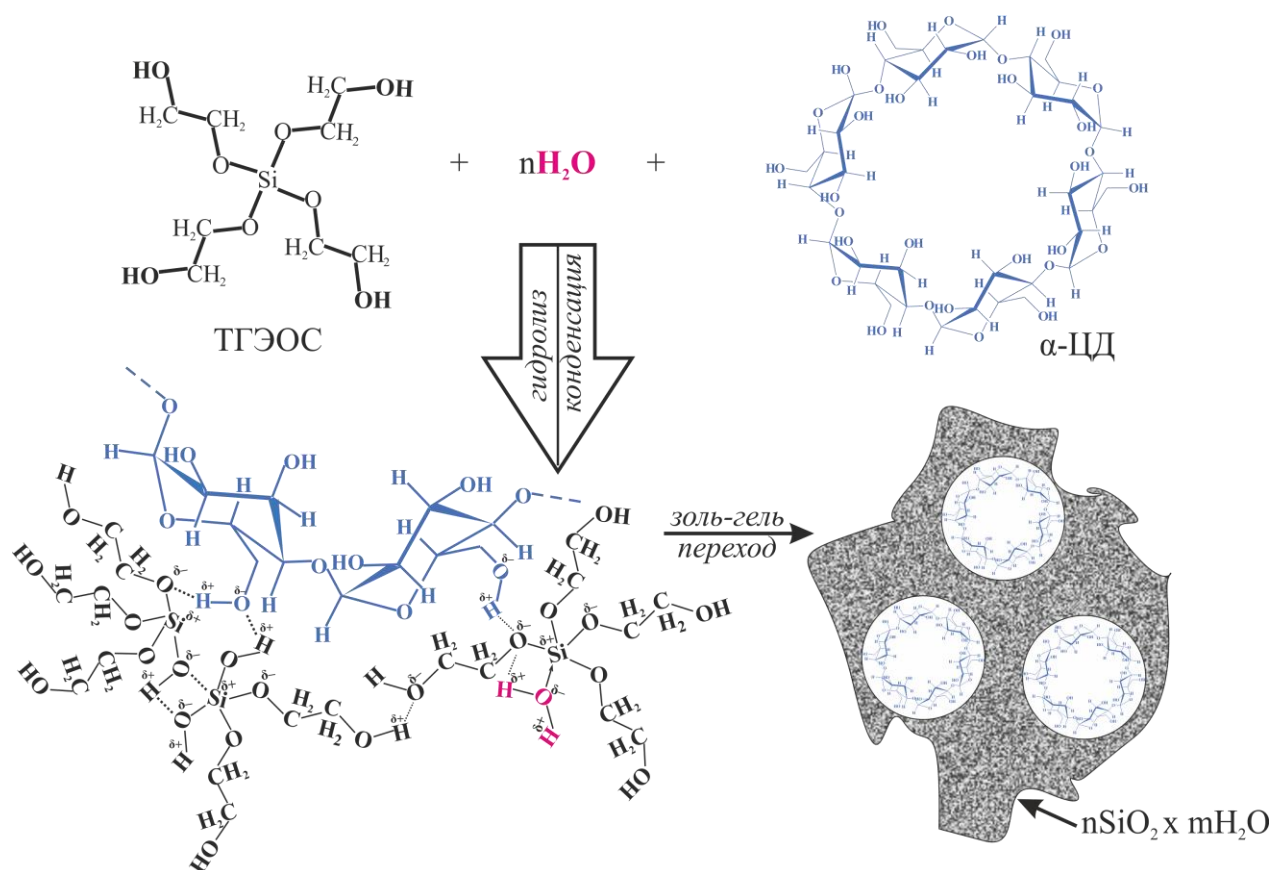


Рис. 3. Молекулярная модель темплатного синтеза гибридных наноконкомпозитных материалов методом золь-гель химии на молекулах циклических олигосахаридов

Процесс начинается с нуклеации прекурсора на молекулах ЦД за счет водородных связей, образующихся между гидроксильными группами, которые имеются в олигосахаридах и остатках этиленгликоля в ТГЭОС. Они способствуют нуклеофильному замещению этиленгликоля на гидроксильную группу, т. е. гидролизу и формированию силоксановой связи. Это происходит с участием воды через промежуточный комплекс, образующийся за счет электростатических взаимодействий между атомами кислорода в молекуле H₂O и кремния в ТГЭОС, в которых электронные плотности смещены к кислороду. В результате

смещения кислород приобретает частичный отрицательный заряд δ^- , а атом кремния – положительный δ^+ . Связь O–Si достаточно легко рвется при распаде промежуточного комплекса с отщеплением остатка этиленгликоля и замещением его на HO-группу. На макромолекуле ЦД могут находиться не одна, а несколько молекул прекурсора, поскольку имеется большое число OH-групп. Между соседними молекулами ТГЭОС аналогичным образом могут образовываться водородные связи и проходить нуклеофильное замещение этиленгликолевой группы на гидроксильную с последующим протеканием реакций конденсации и формированием оболочки из силиката. Это объясняет причину каталитического воздействия ЦД на процессы с участием ТГЭОС.

Разработанный метод формирования гибридных ЦД-силикатных наноконпозитов был успешно применен для создания селективного сорбента. Он основывался на формировании циклическими олигосахаридами комплексов

включения. В модельных экспериментах брали α -ЦД и краситель метиловый оранжевый. Они образуют комплекс с мольным соотношением 2:1. Сорбция практически отсутствовала, когда был взят синтезированный наноконпозит (рис. 4). Это объясняется тем, что вся макромолекула, включая вход во внутреннюю полость ЦД, была закрыта силикатом, сформировавшимся в ходе синтеза. Селективный сорбент был получен, когда

иммобилизовали комплекс включения в силикатной матрице. При синтезе формирование SiO_2 проходило на макромолекулах таким образом, что вход в полость не закрывался из-за находящейся в ней молекулы красителя, на которой SiO_2 не осаждался. После такого включения сорбционная емкость выросла в 200

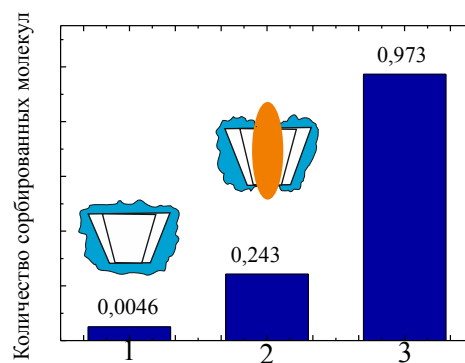


Рис. 4. Количество сорбированных молекул метилового оранжевого в расчете на одну молекулу α -ЦД, находящуюся в сорбенте. Синтез материала проведен с олигосахаридом, не содержащим краситель (1), и комплексами включения состава 1:1 (2) и 2:1 (3). Схематические рисунки представляют молекулу ЦД и комплекс включения ЦД с красителем. Голубым цветом показан силикат

иммобилизовали комплекс включения в силикатной матрице. При синтезе формирование SiO_2 проходило на макромолекулах таким образом, что вход в полость не закрывался из-за находящейся в ней молекулы красителя, на которой SiO_2 не осаждался. После такого включения сорбционная емкость выросла в 200

раз. При этом наблюдалась обратимая сорбция/десорбция красителя, а α -ЦД оставался в нанокompозите.

В **четвертой главе** рассматриваются силикатные нанокompозитные материалы, синтезированные на мицеллах АПГ, выступающих в качестве темплата. Поскольку полярная область АПГ состоит из остатков глюкозы, они располагаются на поверхности мицеллярных агрегатов. Предполагалось, что процессы с участием ТГЭОС будут протекать на ней аналогично тому, как это происходило на макромолекулах ЦД. Исследования подтвердили предположение. Добавление ТГЭОС в водные растворы АПГ приводило к их желированию. Гелеобразование проходило в нейтральной области рН без добавления катализатора и нагревания. Время процесса гелеобразования зависело от концентрации как ТГЭОС, так и АПГ. Гелеобразование при высоком содержании прекурсора завершалось через несколько минут после смешения компонентов, а в разбавленных растворах – через несколько часов. Важно отметить, что в отсутствие ПАВ желирование водного раствора с 40 масс. % ТГЭОС не произошло на протяжении месяца. На этом основании сделан вывод о каталитическом действии АПГ.

Синтезированные материалы представляли собой мезопористые нанокompозиты. Это показало исследование пористости, проведенное с помощью азотной порометрии. Значения площади удельной поверхности пор при варьировании концентраций АПГ и ТГЭОС находились в диапазоне 280–800 м²/г, что характерно для силикатных мезопористых материалов, получаемых методом темплатного синтеза. Диаметр пор равнялся 10–11 нм. Их постоянный размер можно объяснить формированием пор на мицеллах, размеры которых не менялись.

Морфологические особенности нанокompозитов выявлялись из серии снимков, сделанных с помощью сканирующего электронного микроскопа. Они приведены на **рис. 5, 6**. Видно, что нанокompозиты состоят из наночастиц, сшитых в сетчатую структуру. Морфология сохраняется при варьировании содержания как АПГ, так и прекурсора. Меняется только размер наночастиц. Диапазон изменений находится в пределах 50–300 нм. При этом наиболее заметный рост

размеров наночастиц происходил при увеличении концентрации прекурсора, что приводило к уплотнению сетчатой структуры (**рис. 6**). Отмеченные структурные изменения коррелировали с механическими свойствами.

На **рис. 5, 6** также выявляются макропоры, диаметр которых находится в диапазоне 100–200 нм. Их наличие наряду с мезопорами указывает на то, что при темплатном синтезе формируется иерархическая двухуровневая структура: макропоры в виде зазоров между наночастицами и мезопоры – в наночастицах.

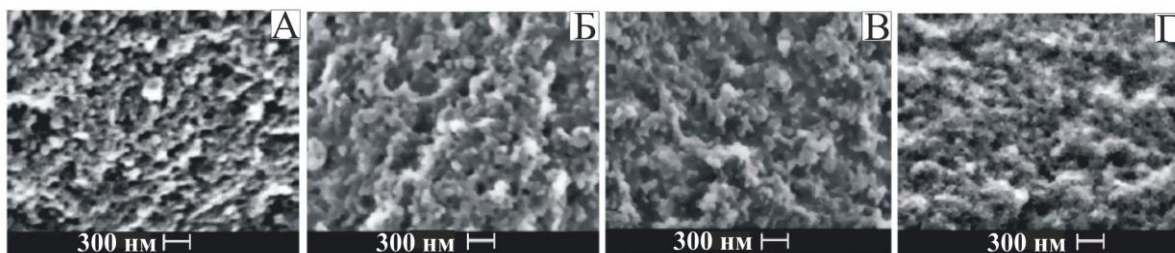


Рис. 5. Изображения аэрогелей, полученные с помощью СЭМ. Образцы были приготовлены удалением растворителя при сверхкритических условиях. Составы исходных растворов: 20 масс. % ТГЭОС и 0,25 (А), 0,5 (Б), 1 (В) и 2,0 масс. % (Г) АПГ

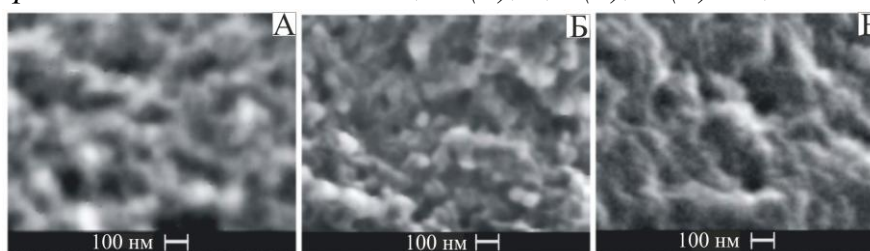


Рис. 6. Изображения аэрогелей, полученные с помощью СЭМ. Составы исходных растворов: 1 масс. % АПГ и 10 (А), 20 (Б) и 50 масс. % (В) ТГЭОС

Сходство с процессом формирования силикатных нанокомпозитов с участием ЦД (**рис. 3**) позволило предположить, что он протекает по сходному механизму на мицеллах АПГ. Молекула прекурсора связывается с поверхностью мицелл за счет формирования водородных связей гидроксильной группы в остатках этиленгликоля с ОН-группами остатков глюкозы в молекулах АПГ. При этом также образуется промежуточный комплекс, в котором облегчается нуклеофильное замещение этиленгликоля на гидроксильную группу, т. е. протекание реакции гидролиза. В результате последующих реакций конденсации происходит формирование силикатной оболочки с включением мицелл АПГ в силикатную матрицу.

Силикатные наноконпозиты с включенными мицеллами были использованы для создания люминесцентных материалов. Это было сделано через солюбилизацию водонерастворимого люминофорного красителя люминола в мицеллах АПГ. Он широко используется в хемилюминесцентном анализе биологических объектов и ряда неорганических веществ, но только в сильно кислой и щелочной областях из-за выпадения в осадок при нейтральных значениях рН.

Солюбилизация позволила создать материалы, люминесцирующие во всем диапазоне рН (рис. 7). При этом в той области, в которой люминол в настоящее время не используется (рН 3,0–5, 5), интенсивность люминесценции была почти на один и два порядка выше той, которая наблюдается, соответственно, в сильно кислых и щелочных растворах (рис. 7). Важно, что люминесцентные свойства красителя не только сохранились после проведения золь-гель процесса, но и наблюдалось более чем 10-кратное возрастание интенсивности люминесценции (рис. 8).

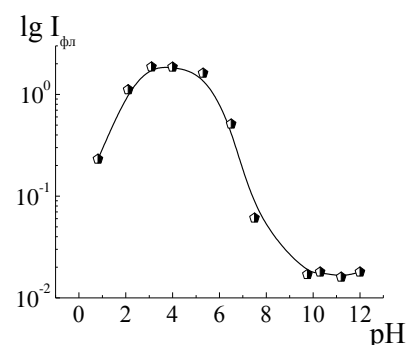


Рис. 7. Зависимость интенсивности люминесценции от рН раствора, содержащего 0,01 масс. % люминола, солюбилизированного 0,9 масс. % АПГ и 0,1 масс. % ДДС-На

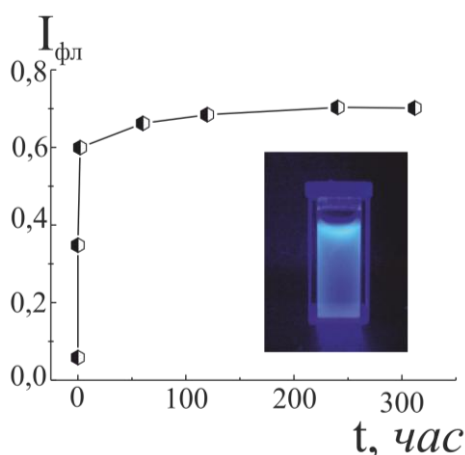


Рис. 8. Временная зависимость интенсивности люминесценции гидрогеля, замеряемой после добавления 10 масс. % ТГЭОС в раствор, содержащий 0,9 масс. % АПГ, 0,1 масс. % ДДС-На и 0,001 масс. % люминола. На вставке показана фотография образца, освещаемого сверху ультрафиолетовым светом

В пятой главе изложены результаты темплатного синтеза кристаллических наночастиц диоксида титана при комнатной температуре по разработанному новому методическому подходу. Он проводился в неводном растворе лецитина, который, как показано в диссертации, самоорганизуется в жидкокристалличе-

ские мультиламеллярные структуры при добавлении определенных количеств воды.

Лецитин является природным поверхностно-активным веществом, входящим в состав липидного матрикса биологических мембран. При растворении в алкане он формирует обращенные сферические мицеллы, которые трансформируются в цилиндрические или полимероподобные при добавлении следовых количеств воды. При этом происходит переход от маловязкого раствора к гелю, называемому органогелем. Полимероподобные мицеллы существуют в диапазоне мольного соотношения (w_o) воды к лецитину $0,5 < w_o \leq 3,0$. Структурная организация системы при $w_o > 3,2$ к началу выполнения работы не была известна.

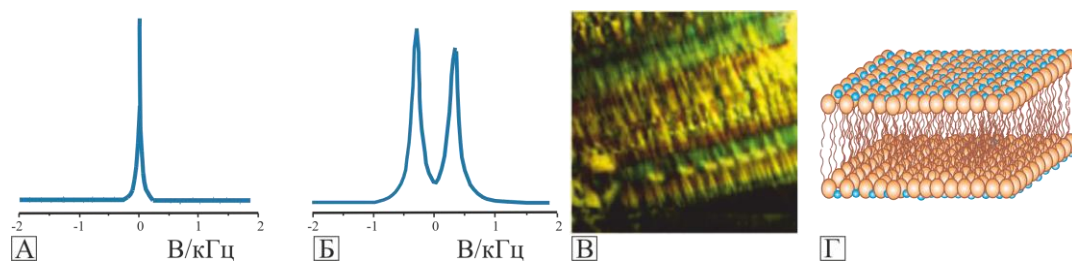


Рис. 9. ^2H -ЯМР спектры органогеля, содержащего 50 мг/л лецитина, $w_o=3,2$ (А) и 4,5 (Б), В – текстура “маслянистые бороздки”, полученная в поляризационном микроскопе, Г – схематический рисунок бислоя, являющегося структурной единицей жидкокристаллической ламеллярной L_α мезофазы

Исследования, проведенные с применением оптической поляризационной микроскопии и ^2H -ЯМР-спектроскопии, показали, что при $w_o > 3,2$ происходит переход органогеля из изотропного в анизотропное состояние. Это устанавливается из квадрупольного расщепления узкого синглета на спектрах ^2H -ЯМР (рис. 9, А). Результат был подтвержден с помощью оптической поляризационной микроскопии (рис. 9, В). Наблюдаемая текстура типа “маслянистых бороздок” и квадрупольное расщепление указывают на образование в диапазоне $w_o = 3-8$ жидкокристаллической ламеллярной L_α мезофазы, схематически показанной в виде одного бимолекулярного слоя на рис. 9, Г.

Анизотропный лецитиновый органогель был впервые использован для синтеза диоксида титана. При определенных соотношениях прекурсора, леци-

тина и воды образовывался монолитный, оптически прозрачный или слегка опалесцирующий материал. Исследования синтезированных образцов методом ПЭМ выявили наличие плоских наночастиц TiO_2 . Они были гексагональной или прямоугольной формы размером порядка 50 нм (рис. 10, А) или 15 нм (рис. 10, Б). Хотя синтез проводился при комнатной температуре, диоксид титана был в кристаллическом состоянии (рис. 10, Б, В). Кристалличность была проверена анализом изображений методом Фурье-преобразования с помощью программы *Digital Micrograph Software* компании «Gatan Inc».» (США). Она была также подтверждена рентгенофазовым анализом. Результаты для трех синтезированных образцов, полученных варьированием концентрации прекурсора диоксида титана от 5,8 до 8,2 масс. %, представлены на рис. 11. В двух случаях видны хорошо разрешимые пики. Они отвечают анатазной (004) и рутильной (210, 310 и 321) модификациям диоксида титана.

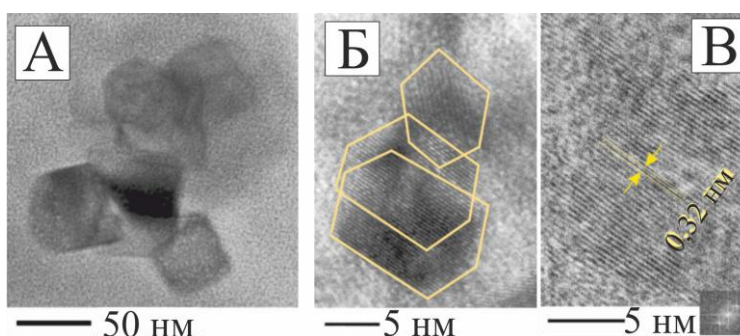


Рис. 10. Микрофотографии наночастиц TiO_2 , синтезированных в лецитиновом органогеле. В нижнем правом углу снимка В показано изображение, полученное после Фурье-преобразования. Состав: (А, В) $w_o = 1:7$, масс. %, содержание изопророксида титана(IV) 8,2 масс. %; (Б) $w_o = 1:5$, содержание изопророксида титана(IV) 6,7 масс. %, концентрация лецитина во всех системах – 11 масс. %

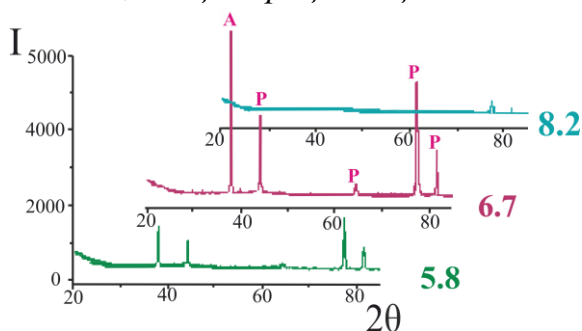


Рис. 11. Рентгенограммы образцов TiO_2 . Составы реакционной смеси: $w_o = 1:7,5$, концентрация лецитина – 11 масс. %, концентрации изопророксида титана приведены справа рядом с кривыми. Буквами А и Р обозначены анатазная и рутильная формы соответственно

Формирование кристаллического TiO_2 при комнатной температуре является необычным результатом, так как обычно он получается в аморфном виде. Для перевода в кристаллическое состояние его подвергают термической обработке.

Переход в анатазную форму достигается при 500–700 °С, а в рутильную – 900–1100 °С.

Исследование показало, что получение кристаллического TiO_2 зависело в значительной степени от состава реакционной смеси. Это можно видеть из рентгенограмм на **рис. 11**, на которых выявляется эффект варьирования концентраций прекурсора. Формирование наноразмерного кристаллического диоксида титана зависело также в значительной степени от содержания воды и лецитина. Его не удалось синтезировать в органогеле, образованном цилиндрическими мицеллами. Наночастицы получены только в среде жидкокристаллической ламеллярной L_α -мезофазы (**рис. 9, Г**). Она образовывалась при добавлении воды в таком количестве, что та находилась только в гидратных оболочках полярных групп лецитина. Прекурсор, введенный в органогель, вступал в быстро протекающие реакции гидролиза и конденсации при контакте с H_2O , что приводило к осаждению TiO_2 на бимолекулярных слоях лецитина. Предложенный механизм иллюстрируется на **рис. 12**.



Рис. 12. Схематическое изображение формирования TiO_2 на бимолекулярном слое L_α -мезофазы. Вода показана голубым цветом

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследованы физико-химические закономерности одностадийного формирования, структура и свойства силикатных нанокомпозитов, полученных с помощью нового биосовместимого прекурсора в водных растворах низкомолекулярных циклических олигосахаридов и мицелл ПАВ с остатками сахаров, а также наноразмерного диоксида титана, синтезированного на жидкокристаллическом лецитиновом темплате при комнатной температуре.

2. Предложена модель формирования силиката на олигомерных молекулах циклодекстринов и мицеллах алкилполиглюкозида, которые подобно ранее исследованным полисахаридам катализируют реакции гидролиза и поликонденсации прекурсора с остатками этиленгликоля, что обуславливает проведение процесса в одну стадию при нейтральных рН водного раствора и комнатной температуре без добавления катализаторов.
3. Показано на примере комплекса включения циклодекстрина с красителем метиловым оранжевым, что его включение в силикатную матрицу приводит к появлению селективной сорбции органических веществ, это открывает перспективы создания новых видов сорбентов. В результате отжига нанокомпозитов, синтезированных темплатно на циклодекстринах, формируется силикат, содержащий микропоры, размер которых определяется диаметром циклической молекулы, что позволяет получать материалы с заданной пористостью.
4. Разработан метод функционализации силикатных нанокомпозитов, проводимой в водном растворе посредством включения мицелл алкилполиглюкозида с предварительно солюбилизированными водонерастворимыми соединениями. Как показано на примере люминофорного красителя люминола, силикат приобретает люминесцентные свойства. При этом при включении в силикатную матрицу люминесценция красителя не только сохраняется, но и существенно повышается ее интенсивность.
5. Впервые получены наночастицы кристаллического диоксида титана в неводном растворе лецитина. Одностадийный синтез, проведенный при комнатной температуре, регулируется добавлением небольших количеств воды. Показано, что варьирование ее концентрации приводит к фазовому переходу цилиндрических мицелл в мультислойный L_α жидкий кристалл, составленный из бимолекулярных слоев, на которых, согласно предложенной модели, происходит формирование диоксида титана и которые определяют его кристалличность.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Shchipunov Y.A., Krekoten A.V., Karpenko T.Y. Hybrid organic-inorganic nanocomposites fabricated with a novel biocompatible precursor using sol-gel processing // Composite Interfaces. – 2005. – Vol. 11. – P. 587–607.
2. Shchipunov Y.A., Krekoten A.V., Postnova I.V., Karpenko T.Y. Gelling of otherwise nongelable polysaccharides // Journal of Colloidal and Interface Science. – 2005. – Vol. 287. – P. 373–378.
3. Щипунов Ю.А., Кречотень А.В., Курявый В.Г., Топчиева И.Н. Микропористый нанокompозитный материал, синтезируемый по золь-гель технологии в присутствии циклодекстринов // Коллоидный журнал. – 2005. – Т. 67, № 3. – С. 421–425.
4. Щипунов Ю.А., Кречотень А.В., Петухова М.В. Люминесцентный нанокompозитный материал, синтезированный золь-гель методом в мицеллярном растворе алкилполиглюкозида с солюбилизированным люминолом // Коллоидный журнал. – 2008. – Т. 70, № 6. – С. 855–862.
5. Shchipunov Y.A., Krekoten A.V. Crystalline titania nanoparticles synthesized in non-polar L_{α} -lecithin liquid-crystalline media in one stage at ambient conditions // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2011. – Vol. 87. – P. 203–208.

Материалы конференций:

1. Кречотень А.В., Щипунов Ю.А., Курявый В.Г. Синтез циклодекстриновых силикатных материалов с регулируемой структурой // Материалы IV Международной конференции “Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии”, Кисловодск–Ставрополь, 19–24 сентября 2004 г. – С. 492.
2. Krekoten A.V., Shchipunov Y.A. Silica nanocomposites prepared via sol-gel technology by using cyclodextrins as templates // Proceedings of 5th International Symposium Molecular Mobility and Order in Polymer System, Saint Petersburg, 20–24 June, 2005. – P. 102.
3. Krekoten A.V., Shchipunov Y.A. Sol-gel synthesized silica nanocomposite materials on a template formed by glucose-containing surfactant micelles // Proceedings of IVth International Symposium. Design and Synthesis of Supromolecular Architectures, Kazan, 13–16 May, 2006. – P. 97.
4. Krekoten A.V., Shchipunov Y.A. Cyclodextrin-doped nanomaterials by the sol-gel technique // Proceedings of European Polymer Congress, Slovenija, Portoroz, 2–6 July, 2007. – P. 2.11.

5. Krekoten A.V., Shchipunov Y.A. Gel formation on the basis of micellar solution by sol-gel technique // Proceedings of 46 Microsymposium “Nanostructured Polymers and Polymer Nanocomposites”. 2007 Prague Meetings on Macromolecules, Czech Republic, Prague, 8–12 July, 2007. – P. 18.
6. Krekoten A.V., Shchipunov Y.A., Kuryavii V.G. Cyclodextrin-doped silica-nanomaterials fabricated by the sol-gel technique polyelectrolyte // Proceedings of Asian Symposium Advanced Materials, Vladivostok, 1–4 October, 2007. – P. 14.
7. Krekoten A.V., Shchipunov Y.A. Silica nanocomposites fabricated on micellar template of alkyl polyglucosides // Proceedings of International Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics, Moscow, 24–28 June, 2008. – P. 65.
8. Krekoten A.V., Shchipunov Y.A. Alkyl polyglucosides as a micellar template for silica nanocomposites fabrication // Proceedings of the Symposium “The Second Asian Symposium on Advanced Materials”, China, Shanghai, 11–14 October, 2009. – P. 193–194.
9. Krekoten A.V., Shchipunov Y.A., Postnova I.V. Biomimetic synthesis of titania on biomolecule templates // Proceedings of the International Conference on "Nanomaterials and Nanotechnology NANO-2010", India, Tamil Nadu 12–16 December, 2010. – P. 17–18.
10. Крекотень А.В., Щипунов Ю.А. Синтез нанокристаллического диоксида титана на лецитиновом темплате // Материалы III Международной научной конференции “Наноструктурные материалы – 2012: Россия–Украина–Беларусь”, Санкт-Петербург, 19–22 ноября 2012 г. – С. 314.