



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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Челябинск–2024

Работа выполнена в лаборатории ультрадисперсных систем Института химии ФГБУН Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук».

Научный консультант:

Кучин Александр Васильевич

доктор химических наук, профессор, академик РАН, главный научный сотрудник Института химии ФГБУН Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук».

Официальные оппоненты:

Вальцифер Виктор Александрович

доктор технических наук, профессор, заместитель директора по науке, заведующий лабораторией многофазных дисперсных систем Института технической химии УрО РАН–филиал ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук.

Краснов Виктор Павлович

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией асимметрического синтеза ФГБУН Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук.

Семёнов Константин Николаевич

доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой общей и биоорганической химии, заведующий лабораторией биомедицинского материаловедения ФГБОУ ВО «ПСПбГМУ им. акад. И.П. Павлова» Минздрава России.

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО», г. Санкт-Петербург.

Защита состоится «12» марта 2025 г. в 13:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.437.03 в ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)»: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)», а также по адресу:

<https://www.susu.ru/ru/dissertation/24243703-d-21229804/sitnikov-pyotr-aleksandrovich>

Отзыв на автореферат в одном экземпляре, заверенный печатью организации, просьба направлять по адресу: 454080, Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ, Учёный совет университета. Тел.: +7(351)267-91-23, e-mail: sozykina@susu.ru

Автореферат разослан «__» декабря 2024 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

к.ф.-м.н.

Созыкин Сергей Анатольевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 потенциметрическое 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 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, pH, 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 pH, 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, pH изоэлектрической точки и pH 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 «внутриферной 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 потенциметрического титрования, исследованы кислотно-основные свойства гидрозолей нанокристаллов целлюлозы с нативной, ацелированной или сульфатированной поверхностью. Для нанокристаллов целлюлозы с частично ацелированной 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 pH, 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 pH, 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, pH 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность и степень разработанности темы исследования, определена основная цель и сформулированы задачи диссертационной работы, описаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, представлены основные защищаемые положения, приведены сведения об апробации и количестве публикаций, объем и структура работы.

Первая глава содержит аналитический обзор литературных источников по тематике исследования. Представлены виды и количество кислотно-основных центров на поверхности оксидов металлов и кремния, методы их исследования. Рассмотрены области применения органо-неорганических гибридных материалов на основе оксидов и низкомолекулярных соединений, нанокристаллов полисахаридов, эпоксиполимерных композитов; механизмы их формирования с точки зрения кислотно-основного межфазного взаимодействия. Приведен обзор данных по методам выделения наноструктурированных полисахаридов (целлюлоза, хитин). Проанализировано влияние кислотно-основных равновесий на поверхности полисахаридов в водно-солевых системах на формирование поверхностного заряда, гетероагрегацию с противоположно заряженными частицами. Установлено, что на стабильность и свойства эмульсий Пикеринга, стабилизированных нанокристаллами полисахаридов, влияют их массовая доля в исходной системе, концентрация солей, pH среды и температура. На примере эпоксиполимерных композитов содержащих наночастицы оксидов, показан существенный вклад кислотно-основных взаимодействий на физико-химические процессы, протекающих при получении материала и его эксплуатационные характеристики.

Приведены основные теоретические положения, используемые в работе при исследовании кислотно-основных взаимодействий в водно-солевых системах. Потенциометрическое кислотно-основное титрование является наиболее простым методом, характеризующим *in situ* кислотно-основные свойства поверхности оксидов, полисахаридов, слабых электролитов в водной среде. В случае наносистем представлять результаты титрования удобнее в пересчете на единицу массы твердой фазы, т.е. гиббсовской адсорбцией, поскольку для наночастиц, в следствии их возможной агломерации или деагломерации, с изменением pH, определить реальную площадь поверхности проблематично.

В основе расчета кислотно-основных равновесий на поверхности раздела оксид/водный раствор электролита лежит 2-рК модель теории двойного

электрического слоя (ДЭС). Которая предполагает, 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. Адсорбция ионов электролита (M^+A^-), где M^+ и A^- соответственно одновалентные катион и анион, в слое Штерна (плоскость адсорбции ионов фоновго электролита) обычно описывается реакциями:



Разработан ряд математических моделей для расчета параметров двойного электрического слоя на поверхности оксидов, в частности «рК-спектроскопия» [Рязанов М. А. Кислотно-основные свойства поверхности оксидных материалов //Известия Коми научного центра УРО РАН. – 2011. – №. 2 (6)]. Расчет констант кислотно-основных равновесий в этой методике строится на основе зависимости гиббсовской адсорбции протонов (Γ_H) от рН:

$$\Gamma_H = \frac{V_{total}(C_{H^+,OH^-,O^-} - C_{H^+,OH^-,e})}{m}$$
, где V_{total} – объем системы, C_0 – концентрация протонов в титранте, C_e – концентрация протонов измеренная экспериментально, m – масса титруемого образца.

Преимуществом подхода является то, что он позволяет не только рассчитать константы поверхностного комплексообразования (pK_i), но и определить количество центров с данным pK_i , у соединения с неизвестным химическим составом.

Расчет констант диссоциации водорастворимых соединений строится из определения соотношения ионов, на которое диссоциирует вещество и его исходных молекул в зависимости от рН среды. Например, для случая диссоциации кислоты, с гипотетическим равновесием: $HA \leftrightarrow H^+ + A^-$, для сильно разбавленных растворов константа ионизации определяется по уравнению Гендерсона-Хассельбаха:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}, \quad pK_a = pH + \lg[HA] - \lg[A^-] \quad (5)$$

Выражение (5) позволяет определить константу ионизации любой водорастворимой кислоты или основания. Необходимым условием является – известный химический состав соединения, для определения эквивалентных концентраций титранта

Кислотно-основные свойства нанокристаллических производных полисахаридов можно описать на основании двух описанных выше подходов теории электролитической диссоциации: 1) кислотно-основные равновесия на активных центрах обладающих дипольным моментом (теория ДЭС) 2) реакций протонирования/депротонирования поверхностных карбоксильных, аминных, ОН-групп.

В этой связи, актуальной задачей является подбор метода расчета констант диссоциации поверхностных кислотно-основных равновесий и количества активных центров в водно-солевых системах органо-неорганических материалов: оксид/органическая кислота, оксид/полисахарид, полисахарид/органическая кислота и пр.

В **Главе 2** описаны объекты и методы их исследования.

В **третьей главе** рассмотрены кислотно-основные свойства поверхности водных дисперсий наноксидов, в зависимости от их природы, метода получения, концентрации фонового электролита. Определен комплекс поверхностных кислотно-основных свойств для водных дисперсий (точка нулевого заряда; константы поверхностного комплексообразования для потенциалопределяющих ионов, катионов и анионов фонового электролита; количество соответствующих кислотно-основных центров) наноксидов (Al_2O_3 , $AlOOH$, SiO_2 , Fe_3O_4 , TiO_2 , Ta_2O_5) полученных различными способами (золь-гель, электровзрыв, сольвотермальный и др.). Показано, что 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). Наночастицы полученные с использованием газофазных методов синтеза более химически устойчивы, в зависимости от рН среды и сильнее зависят от концентрации ионов фонового электролита, в сравнении с золь-гель подходом. Стабильность золь наночастиц, полученных из неорганических прекурсоров, практически не зависят от количества дополнительно растворенных в системе электролитов. Рассчитана плотность распределения кислотно-основных центров на их поверхности оксидов. Проведено исследование изменение количества кислотно-основных центров на поверхности оксида алюминия в зависимости от содержания сульфатных групп. Концентрацию кислотных и основных центров на его поверхности оценивали с использованием методов потенциометрического титрования и ЭПР спиновых зондов. Концентрация электронакцепторных и кислотных центров возрастает (рис. 1а, в), а концентрация электрондонорных–убывает (рис. 1б), с увеличением содержания сульфат-ионов. При этом, количество активных центров, определенных методом ЭПР меньше на два порядка по

сравнению с потенциометрическим титрованием, которое не обладает такой избирательностью и обеспечивает общее значение концентрации кислотных или основных центров без учета их силы.

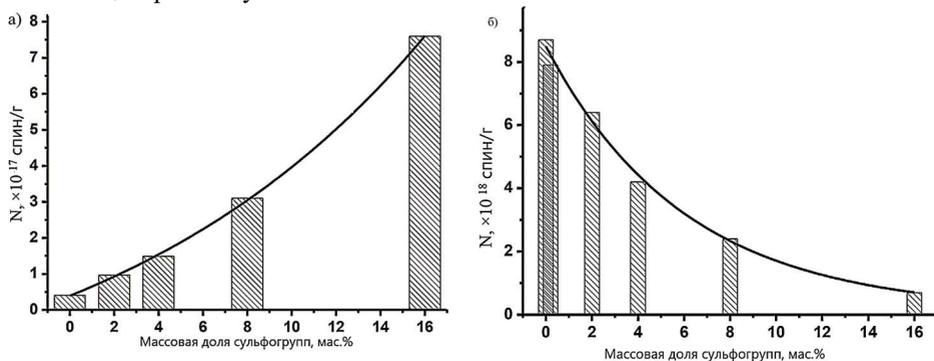


Рисунок 1. Влияние количества сульфогрупп на поверхности оксида алюминия на концентрацию электрон-акцепторных (а), электрондонорных (б) и кислотных центров в водной дисперсии (в)

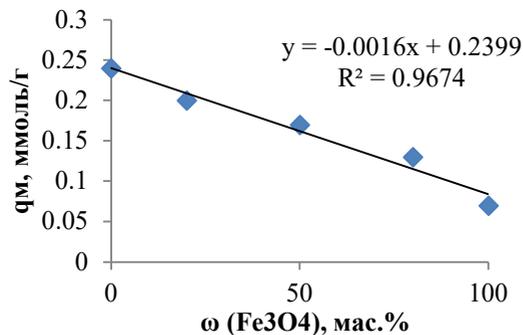


Рисунок 2. Изменение количества кислотно-основного центра q_M для гибридных частиц $Fe_3O_4-AlOOH$ в зависимости от массовой доли исходных компонентов

Исследовано изменение кислотно-основных свойств композитной частицы состава $\gamma-AlOOH/Fe_3O_4$, в зависимости от соотношения исходных компонентов.

Ядром формирующегося композита является пластинчатая частица бемита, на которую, за счет электростатических взаимодействий, коагулируют сферические наночастицы магнетита, по механизму «внешнесферной адсорбции». Это может быть связано с тем, что магнетит располагается, подобно анионам фонового электролита, в плоскости Штерна ДЭС (внешняя сфера) пластинчатой частицы псевдобемита. И нейтрализует заряд поверхности $AlOON$ за счет электростатических взаимодействий, без образования ковалентных связей (рис. 2).

Методами ИК-спектроскопии, термогравиметрии, элементного химического анализа, потенциометрического титрования установлено, что при формировании отрицательно заряженных наночастиц магнетита (Fe_3O_4) в золе, за счет их стабилизации лимонной кислотой происходит формирование ковалентных связей (55% молекул лимонной кислоты), по механизму «внутрисферной адсорбции», образуя монодентатный комплекс. Остальная часть формирует отрицательный заряд поверхности, ориентируясь в плоскости Штерна двойного электрического слоя наноксида.

В четвертой главе рассмотрены кислотно-основные взаимодействия, протекающие при формировании гибридных частиц и композитов, содержащих органические кислоты и основания.

Проведена оценка возможности расчета равновесных констант реакций протонирования/депротонирования для соединений различной природы (водные растворы слабых электролитов, композиты на их основе (меламин/барбитуровая кислота), полиэлектролитные молекулы (альгинат Na и его аминсодержащее производное), гибридные частицы в системе оксид/органическая кислота). В основе расчета использовалась зависимость адсорбции Гиббса протонов от pH. Показано, что данная методика расчета, для растворов слабых электролитов, имеющих один кислотно-основной центр, подвергающийся ионизации, может быть использована не только для качественного определения соединения по величине pK_a , но и оценки его количественного содержания.

Изучена иммобилизация фенольных карбоновых кислот на поверхности наночастиц бемита. Кислотно-основные равновесия для исходных и гибридных систем характеризуются следующими константами: для $AlOON$ $pK_M=7.10$ (0.48 ммоль/г) и $pK_2=8.75$ (0.52 ммоль/г), галловой кислоты $pK_a=4.40$, феруловой кислоты $pK_a=4.75$, кофейной кислоты $pK_a=4.83$, $AlOON$ -галловая кислота $pK_a=4.85$ (0.27 ммоль/г) и $pK_2=8.45$ (0.10 ммоль/г), $AlOON$ -феруловая кислота $pK_2=7.85$ (0.54 ммоль/г), $AlOON$ -кофейная кислота $pK_2=7.55$ (0.36 ммоль/г).

Иммобилизация галловой, феруловой, кофейной кислот на наночастицы $AlOON$, приводит к смещению точки нулевого заряда оксигидроксида в кислую

область, что связано с формированием поверхностных комплексов между молекулами фенольных кислот и основными группами оксида.

На основе совокупности спектроскопических данных и кислотно-основных свойств предложен механизм связывания молекул фенольных кислот с поверхностью оксигидроксида алюминия (рис. 3). В УФ-спектре галловой кислоты после ее иммобилизации наблюдается значительный батохромный сдвиг одного из пиков от 264 до 287 нм (рис. 4а). В спектрах гибридных частиц с феруловой и кофейной кислотами сдвигов пиков не наблюдается. В ИК-спектрах фенольных кислот наблюдаются полосы поглощения $1700\text{--}1640\text{ см}^{-1}$, соответствующие $\text{C}=\text{O}$ колебаниям в карбоксильных группах (рис. 4б). 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 карбоксильной группы с оксигидроксидом алюминия. Смещение в УФ- и ИК-спектрах гибридных систем, содержащих галловую кислоту, указывает на ее ковалентное связывание за счет взаимодействия карбоксильной группы с AlOOH («внутрисферная» адсорбция). Однако наличие pK_a характерное для галловой кислоты в гибридных частицах с бемитом свидетельствует о свободных карбоксильных группах, что позволяет предположить образование на наночастицах слоя галловой кислоты в плоскости Штерна двойного электрического слоя (рис.3), подобно стабилизации Fe_3O_4 лимонной кислотой.

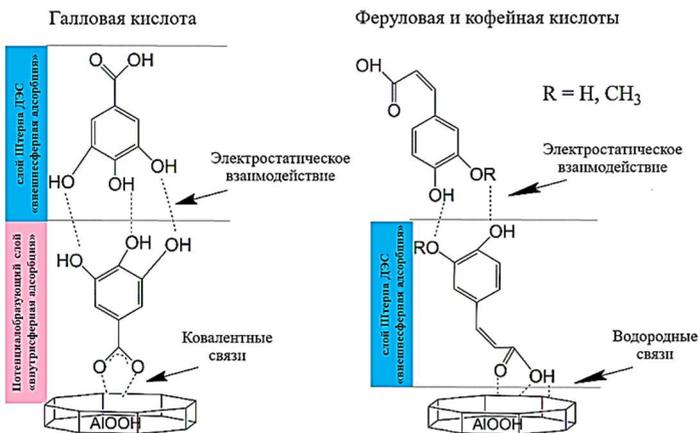


Рисунок 3. Схема взаимодействия фенольных карбоновых кислот на поверхности бемита

Феруловая и кофейная кислоты связываются с AlOOH преимущественно за счет водородных связей или электростатических взаимодействий («внешнесферная» адсорбция) (рис.3)

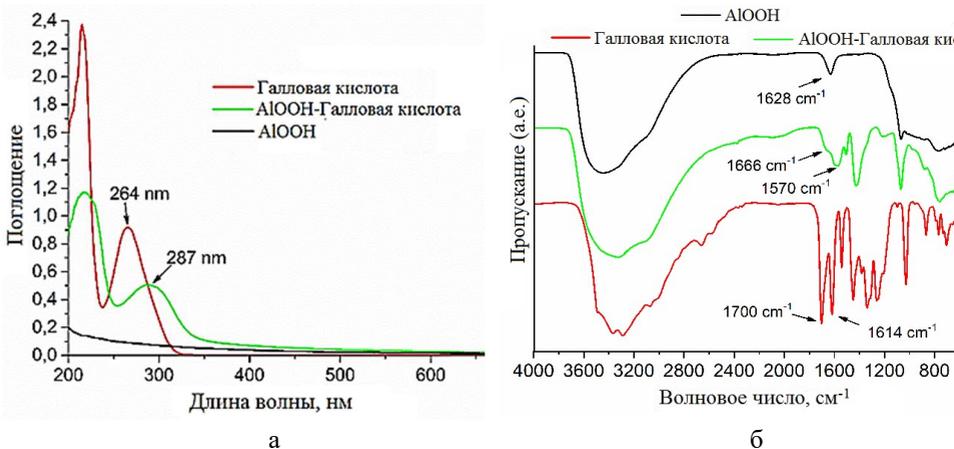


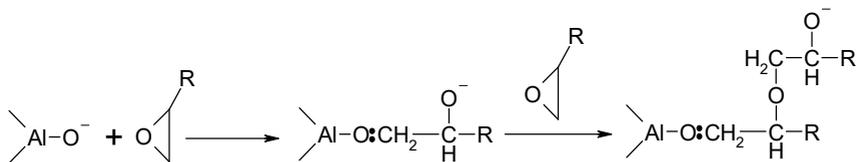
Рисунок 4. УФ- (а) и Фурье ИК-спектры (б) исходных и гибридных частиц в системе AlOOH/галловая кислота

По всей видимости, чем больше разница в значениях между pK_{OH} оксида и pK_a органической кислоты, с тем большей вероятностью между ними будет наблюдаться формирование ковалентного связывания по механизму «внутрисферной адсорбции».

Экспериментально доказана антиоксидантная и мембрано-протекторная активность исходных наночастиц псевдобемита, которая усиливалась после их модификации галловой кислотой.

В пятой главе проведено изучение модификации эпоксиполимерной матрицы оксидом алюминия в зависимости от донорно-акцепторных (кислотно-основных по Льюису) свойств их поверхности, особое внимание уделено процессам, протекающим на границе раздела эпоксидное соединение/наполнитель.

Установлено, что с уменьшением количества электрондонорных центров на поверхности оксида алюминия с сульфатированной поверхностью, замедляется раскрытие эпоксидных групп (уменьшается тепловой эффект реакции), с последующим образованием нециклических алифатических простых эфирных связей, по механизму гомополимеризации с образованием простого полиэфира (рис. 5). При этом, динамика уменьшения теплового эффекта коррелирует с изменением точки нулевого заряда водной дисперсии этих оксидов. Электрондонорные центры на поверхности оксида алюминия выступают как катализаторы этой реакции, подобно, промышленно применяемым для этих целей, третичным аминам:



В случае полимерных композиционных материалов, варьируя прочность сцепления 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, с образованием простых полиэфиров, улучшают механические свойства, такие как модуль упругости, прочность на изгиб, ударная вязкость, износостойкость и др.

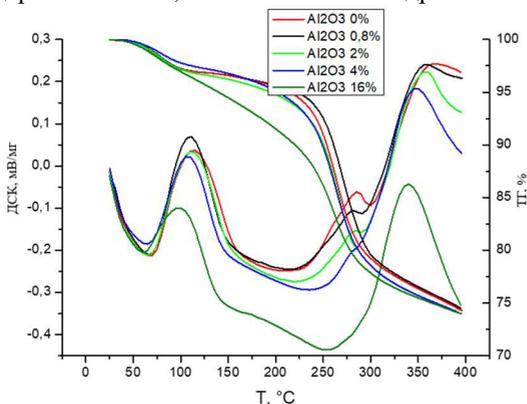
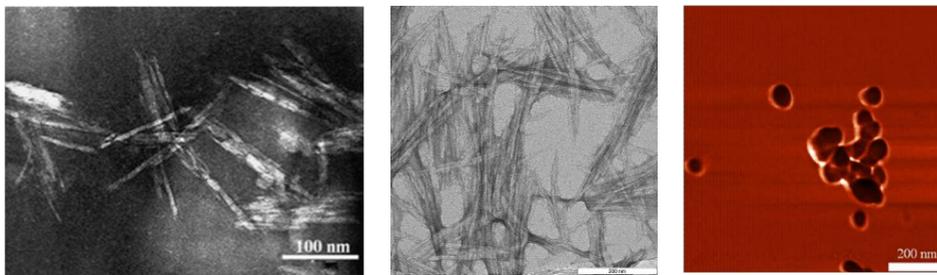


Рисунок 5. Синхронный термический анализ (ТГА/ДСК) анализ взаимодействия фенилглицидилового эфира с оксидом алюминия Al₂O₃ (40 мас%) в зависимости от содержания сульфатных групп

В результате выявленных закономерностей проведена модификация эпоксидных полимеров наночастицами используемых для получения стеклопластиковой арматуры и гибких связей на ООО «Композит-С». Показано, что введение оксида алюминия в эпоксидный полимер позволило повысить щелочестойкость изделий на 75%, прочностные характеристики на 15 %, износостойкость на 45%.

В шестой главе проведено исследование кислотно-основных свойств нанокристаллических производных полисахаридов – целлюлозы (НКЦ) с частично ацелированной поверхностью (стержневидные и дисковидные кристаллы) и хитина (НКХ) (рис. 6), изучены кислотно-основные взаимодействия при формировании эмульсий Пикеринга, в системе масло/вода, стабилизированных нанокристаллами, а также гибридными частицами на их основе, в зависимости от соотношения компонентов, параметров среды.



а

б

в

Рисунок 6. Микрофотографии ПЭМ лиофильно высушенных образцов стержневидных кристаллов НКЦ (а), НКХ (б); АСМ дисковидных частиц НКЦ (в)

Сульфатирование поверхности приводит резкому уменьшению количества активных центров на поверхности частицы (табл. 1). Сама же сульфогруппа, по всей видимости, образует постоянный комплекс с катионом электролита, по механизму «внутрисферной адсорбции» (рис. 7).

Таблица 1. Значения констант диссоциации (pK_i) и количество соответствующих им кислотно-основных центров (q_i) для водных дисперсий нанокристаллов целлюлозы, в зависимости от ботанического происхождения

Вид целлюлозы	$pK_{\text{Соон}} \Delta \pm 0.15$	$q_{\text{Соон}}, \text{ ммоль/г} \Delta \pm 0.01$	$pK_{\text{Он}} \Delta \pm 0.15$	$q_{\text{Он}}, \text{ ммоль/г} \Delta \pm 0.005$	Плотность центров, шт/нм ²
НКЦ-хлопок	4.39	0.13	6.33	0.086	0.44
НКЦ-лен	4.40	0.09	6.85	0.076	0.29
НКЦ-листв	4.35	0.13	6.35	0.140	0.39
НКЦ-хвоя	4.25	0.11	6.35	0.146	0.59
S-НКЦ*	-	-	6.50	0.023	0.04

S-НКЦ* - НКЦ с сульфатированной поверхностью, наиболее широко описана в литературе

Впервые проведено исследование кислотно-основных свойств стержневидных нанокристаллов целлюлозы с частично ацетилированной поверхностью (I полиморфный тип) (Ац-НКЦ) в зависимости от ее ботанического происхождения (хлопок (рис. 6а), лен, лиственная и хвойная древесина) (табл. 1).

В случае нанокристаллической целлюлозы с частично ацетилированной поверхностью, можно выделить два механизма возникновения отрицательного

заряда поверхности в зависимости от pH: сначала в результате диссоциации поверхностных карбоксильных групп ($pK_{COOH}=3.9-4.2$), а затем – депротонирование гидроксогрупп $pK_{OH}=6.3-7.4$. Катион фонового электролита (рис. 7), нейтрализуя поверхностный заряд Ац-НКЦ, располагается в плоскости Штерна ДЭС (механизм «внешнесферной адсорбции»).

Дисковидные кристаллы НКЦ (д-НКЦ) (рис. 6в) в отличие от стержневидных, относятся ко II полиморфному типу целлюлозы. 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). Дзета-потенциал наночастиц в золе -35 мВ.

Для дисковидного нанокристалла со средними размерами: высота 50, диаметр 12 нм и плотности 1.6 г/см³ плотность распределения активных кислотно-основных центров составляет 0.87 центров/нм². Увеличение количества центров, по сравнению со стержневидными нанокристаллами, можно объяснить, как меньшими размерами формирующихся частиц из регенерированной целлюлозы и как следствие большей суммарной площадью поверхности. Так же необходимо учитывать, что торцевые поверхности нанокристалла, имеют наиболее дефектную структуру и легче подвергаются окислению поверхностных OH-групп, при гидролизе.

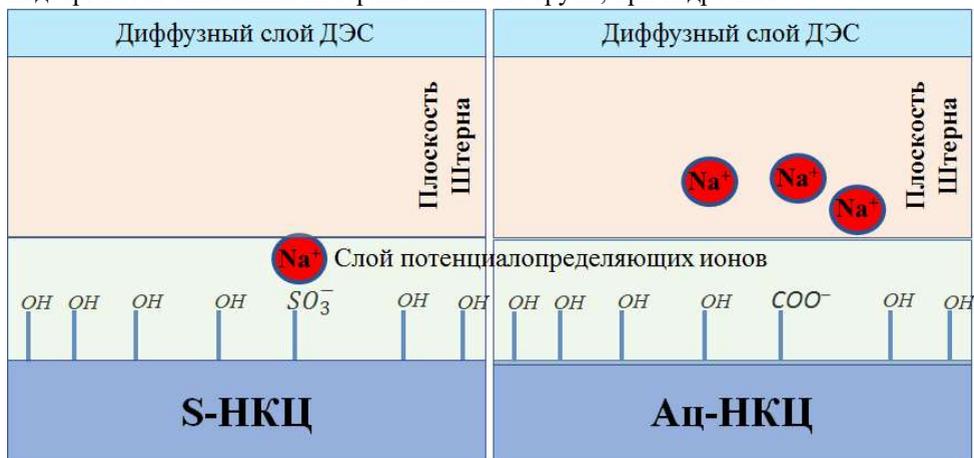


Рисунок 7. Схема нейтрализации поверхностного заряда нанокристаллической целлюлозы с сульфатированной (S-НКЦ) и ацелированной (Ац-НКЦ) поверхностью катионами фонового электролита

Впервые установлено, что на поверхности нанокристаллического хитина при $pH < 3.6$ протекает гидролиз по катиону приводящий к выделению избытка протонов

(рис. 8). При этом, в плоскости Штерна двойного электрического слоя нанокристаллов хитина будут концентрироваться анионы, приводящие к уменьшению дзета-потенциала хитина, а в объеме воды переходят протоны увеличивая их концентрацию в исследуемой системе.

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 (0.140 ммоль/г) до 7.7 (0.08 ммоль/г) и $-OH \rightarrow -O^- + H^+$ с 9.5 до 9.2 характерных для разбавленного золя НКХ, без добавления фонового электролита. Диссоциация ОН-групп при $pH > 9$, объясняется перезарядку его поверхности при pH более 9.5.

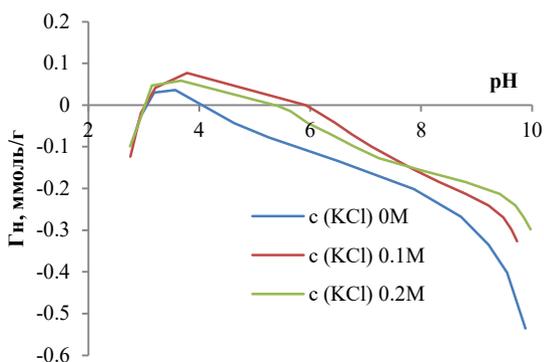


Рисунок 8 Изменение адсорбции протонов (Г_н) от pH для золя НКХ в зависимости от концентрации ионов фонового электролита (KCl)

Исследовано формирование эмульсий Пикеринга, стабилизированных нанокристаллической целлюлозой с частично ацелированной поверхностью в зависимости от соотношения компонентов, морфологии нанокристалла (дисковидные и стержневидные), природы масла, концентрации фонового электролита.

При формировании эмульсии, происходит ориентирование нанокристаллов целлюлозы на границе раздела вода/масло с учетом липофильно/гидрофильного баланса. 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

карбокисильной группы. Поэтому, наблюдается увеличение pK_{COOH} 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 pK_{COOH} в случае оливкового масла может быть также связано с их взаимодействием с кислотно-основными центрами олеиновой кислоты и ее производных при формировании эмульсии.

Установлено влияние кислотно-основных взаимодействий на активных центрах полисахаридных наночастиц, на размер капли эмульсии от типа эмульгированных гидрофобных жидкостей, которые различаются как по химическому составу, так и по физическим свойствам. Декан и вазелиновое масло не имеет молекул, способных к взаимодействию с поверхностными кислотно-основными группами НКЦ, поскольку представляет собой смесь предельных углеводородов. Оливковое масло имеет в своем составе различные жирные кислоты, например олеиновую. Взаимодействие с кислотной компонентой масел приводит к изменению адсорбции протонов и количества кислотно-основных центров на поверхности полисахаридного нанокристалла, стабилизирующего каплю эмульсии.

Дисковидные частицы обладают лучшей эмульгирующей способностью. Это может быть связано со 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. Также необходимо учитывать, что для формирования стабильных эмульсий частица должна хорошо смачиваться как гидрофильной, так и гидрофобной составляющей. В случае дисковидной частицы, ее длина значительно меньше, чем у стержневидных нанокристаллов, что уменьшает площадь гидрофобной плоскости и она меньше погружается в масло, оставляя больше доступных кислотно-основных групп на гидрофильной поверхности.

Кислотно-основные свойства поверхности НКЦ влияют на размер и стабильность микрокапель в эмульсиях Пикеринга. С увеличением концентрации фонового электролита, наблюдается эффект самоорганизации, заключающийся в формировании более плотных структур, на поверхности капли масла, за счет нейтрализации кислотных центров катионами. Это приводит к уменьшению отрицательного заряда частиц целлюлозы и ослаблению эффекта их взаимного отталкивания.

В случае нефти содержащих эмульсий, 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 центров с 0.14 (для вазелинового масла) до 0.05 мест/нм². 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. Хроматографическим анализом установлено, что остаточное содержание углеводов в эмульсии составляет 20–25 % после инкубирования с инокулянтom микроорганизмов в течение 30 дней.

Наночастицы хитина эффективно стабилизируют микрокапли 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 и повышением стабильности размеров микрокапель во времени по сравнению с НКЦ. 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 полярных молекул масел (оливковое масло, нефть). В основе механизма этого процесса лежат донорно-акцепторные взаимодействия между поверхностными кислотно-основными центрами нанокристаллов расположенных на границе раздела фаз (основные NH_3^+ - и кислотные OH-группы). 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. В случае нефтесодержащих эмульсий стабилизированных НКХ, ключевым фактором для их эффективного биоразложения является наличие фермента хитиназы у микроорганизмов

Показано, что модификация поверхности НКЦ или НКХ полиэлектролитными молекулами является перспективным способом регулирования морфологии и стабилизации эмульсий Пикеринга, за счет снижения поверхностного заряда нанокристалла. Значения pK_a , характерные для исходных компонентов, отсутствуют

независимо от вида коллоидной системы ввиду образования химических связей между кислотно-основными группами полиэлектролитной молекулы и поверхностными центрами полисахаридного кристалла при нейтрализации его поверхностного заряда. Например, 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. Также ведут себя эмульсии в системе НКХ-альгинат, для которых, 5 мас.% альгината Na является оптимальным соотношением компонентов. Установлено, что ионы фонового электролита, для частиц с околонулевым зарядом частицы (НКЦ-1%Хитозан и НКХ-5%Альгинат), не участвуют в нейтрализации поверхностного заряда как в водной среде, так и на поверхности капель масла.

Также, эффективным способом повышения устойчивости эмульсий, за счет снижения заряда поверхности исходного нанокристалла полисахарида, является формирование комплексов с наноксидами по принципу гетерокоагуляции (на примере гибридных систем НКЦ/AlOOH, НКЦ/Fe₃O₄, НКХ/Fe₃O₄/Альгинат). Для водной дисперсии в системе НКЦ/AlOOH, при 50 масс. % AlOOH, происходит перезарядка частиц. При этом, наблюдаются различия между изменением дзета-потенциала от pH для дисперсии и эмульсии (рис. 9).

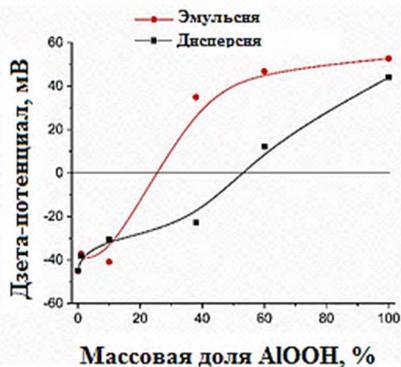


Рисунок 9. Влияние соотношения НКЦ/AlOOH на дзета-потенциал частиц в водной дисперсии и эмульсии на основе оливкового масла

Для гибридных частиц с содержанием AlOOH – 9 и 38 мас.% имеется один тип поверхностного равновесия, pK_i которого зависит от соотношения исходных компонентов (табл. 2). 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 положительно заряженные наночастицы 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 OH групп бемита, а его смещение, по сравнению с исходной частицей, объясняется формированием гибридного комплекса, приводящего к изменению активности поверхностных OH-групп. При 56 мас. % AlOOH появляется второе равновесие: $pK_M=6.95$ и $pK_{OH}=7.7$. Данный эффект можно объяснить достижением некоторого избытка AlOOH, необходимого для нейтрализации поверхностного заряда нанокристалла целлюлозы.

Снижение заряда у гибридной частицы, 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. Снижение поверхностного заряда исходного нанокристалла за счет добавления противоположно заряженных наночастиц оксидов, подобно иону фонового электролита («внешнесферная адсорбция»), является фактором, способствующим образованию устойчивых эмульсий.

Таблица 2. 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

Массовая доля AlOOH, %	Гибридный материал		Эмульсия	
	$pK_i, \Delta \pm 0.15$	q_i , ммоль/г	$pK_i, \Delta \pm 0.15$	q_i , 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

Для эмульсий, стабилизированных гибридными системами полисахарид/оксид наблюдается увеличение количества активных центров при их переходе из водной дисперсии на поверхность капли масла (табл. 2). Этот результат может быть объяснен редисперсией, когда заряженные частицы оксидов могут перемещаться с гидрофобной плоскости нанокристалла при погружении ее в масло на ее гидрофильные плоскости, контактирующие с водной фазой, увеличивая количество некомпенсированных кислотно-основных центров (рис. 10). Увеличение

количества центров будет способствовать формированию дополнительных связей между каплями масла и образованию более стабильной пространственной структуры в системе.

Это приводит как к увеличению реакционных центров, так и изменению интенсивности кислотно-основных равновесий на поверхности АlOOH (табл. 2). 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.

Таблица 3. Константы поверхностного комплексообразования (pK_i) и количество, соответствующее этим равновесиям центров (q_i) для гибридной частицы Fe_3O_4 -НКЦ и эмульсий на их основе с вазелиновым и оливковым маслами. в зависимости от содержания Fe_3O_4

Массовая доля Fe_3O_4 , %	Гибридные частицы		Эмульсии			
			Вазелиновое масло		Оливковое масло	
	pK_i	q_i , ммоль/г	pK_i	q_i , ммоль/г	pK_i	q_i , ммоль/г
0	$pK_{COOH}=4.1$	0.113	$pK_{COOH}=4.85$	0.095	$pK_{COOH}=5.30$	0.050
	$pK_{OH}=6.5$	0.096	$pK_{OH}=6.50$	0.030	$pK_{OH}=6.50$	0.020
10	$pK_{COOH}=5.3$	0.023	$pK_{OH}=6.95$	0.161	$pK_{OH}=6.95$	0.162
	$pK_{OH}=6.95$	0.092				
56	$pK_{OH}=7.1$	0.095	$pK_{OH}=7.1$	0.182	$pK_{OH}=6.95$	0.160
83	$pK_2=7.85$	0.31	$pK_2=7.75$	0.380	$pK_2=7.25$	0.392
100	$pK_2=7.85$	0.30				

Похожие зависимости отмечены и для системы НКЦ/ Fe_3O_4 , для которой при увеличении доли магнетита в гибридном материале, количество центров отвечающих за диссоциацию карбоксильных групп на поверхности НКЦ полностью исчезает при 56 масс % магнетита (табл. 3). Количество кислотно-основных центров на которых протекает диссоциация поверхностных ОН-групп, практически не изменяется. Это свидетельствует о возникновении координационных связей между карбоксильными группами и электрондонорными центрами на поверхности магнетита в плоскости Штерна по механизму внешнесферной адсорбции. Формирование эмульсий приводит к исчезновению кислотно-основных равновесий характерных для COOH-групп, также, наблюдается увеличение кислотно-основных центров при перераспределении частиц магнетита из водной дисперсии на

поверхности капли масла при формировании эмульсии. Что также может быть связано с редисперсией гетероагрегатов частиц (рис. 10).

В системе НКХ/ Fe_3O_4 /Альгинат при последовательной нейтрализации поверхностных $-\text{NH}_3^+$ -групп хитина его pK_a последовательно смещается с 6.95 (НКХ) до 7.85 (НКХ/5% Fe_3O_4) и 8.75 (НКХ/5% Fe_3O_4 /Альгинат).

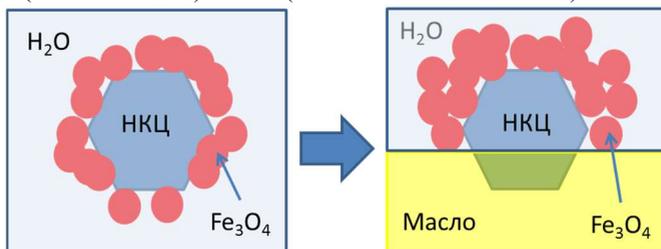


Рисунок 10. Схематическое изображение редисперсии магнетита при получении эмульсии Пикеринга стабилизированных частицами Fe_3O_4 -НКЦ

Полученные эмульсии имеют большой потенциал в качестве систем доставки липофильных препаратов. Щелочная среда тонкого кишечника, в сочетании с ферментной средой, способствует активизации процесса гидролиза жиров, содержащихся в масле. Изучение поведения полученных эмульсий, при имитации *in vitro* пищеварения, *in vivo* на примере лабораторных крыс, мышей, свидетельствует о полном прохождении эмульсий через желудок. Это позволяет доставлять жирорастворимые биологически активные вещества (например, холекальциферол, донепезил, фукоксантин) до кишечника, в котором такие субстанции и всасываются у млекопитающих.

Установленные закономерности формирования нефтесодержащих эмульсий, стабилизированных нанокристаллами целлюлозы и хитина могут быть положены в основу технологии для ликвидации нефтеразливов на различных водных поверхностях с эффективным последующим биоразложением микроорганизмами.

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 (Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_3O_4 , TiO_2 , Ta_2O_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 комплексобразования, 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 (≈ 0.5 единиц pK), из-за наложения параллельно протекающих кислотно-основных равновесий, что не позволяет точно определить количество кислотно-основных центров.

3. Установлен механизм формирования гибридных частиц на основе нанодисперсного оксогидроксида алюминия со структурой псевдобемита (γ -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 pK_{OH} оксида и pK_a COOH-группы органической кислоты, с тем большей вероятностью между ними будет наблюдаться формирование ковалентного связывания по механизму «внутрисферной адсорбции».

4. Установлен каталитический эффект при взаимодействии поверхностных электрон-донорных центров (оснований Льюиса) оксида алюминия с оксидным 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 оксидный 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 ацетилованной поверхностью обусловлено диссоциацией COOH- ($\text{pK}_{\text{COOH}} \approx 4$) и OH- групп ($\text{pK}_{\text{OH}} \approx 6.5$). Показано, что в случае НКЦ с частично ацетилованной 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 оксидами, 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.

Содержание работы изложено в следующих основных публикациях, рекомендованных ВАК и включенных в международные научные базы данных:

1. Ситников, П.А. Разработка эпоксидных матриц для конструкционных композитов с повышенной теплостойкостью / Ситников П.А., Кучин А.В., Васенева И.Н., Шевченко О.Н., Белых А.Г., Рябков Ю.И.//Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. –2007. –Т. 50. –№ 3. –С. 41-44.

2. Ситников, П.А. Модифицирование эпоксиангидридных полимеров оксидом алюминия / Ситников П.А., Белых А.Г., Федосеев М.С., Васенева И.Н., Кучин А.В. //Журнал прикладной химии. –2008. –Т. 81. –№ 5. –С. 789-792.
3. Ситников, П.А. Синтез композиционного полимерного материала в системе эпоксиангидридная матрица-анальцим-монтмориллонит содержащая порода / Ситников П.А., Кучин А.В., Белых А.Г., Васенева И.Н., Федосеев М.С. //Журнал прикладной химии. –2009. –Т. 82. –№ 7. –С. 1192-1195.
4. Ситников, П.А. Исследование химических процессов, протекающих при модификации оксидных полимеров оксидом алюминия / Ситников П.А., Белых А.Г., Васенева И.Н., Кучин А.В. //Журнал общей химии. –2009. –Т. 89. –№ 12. –С. 1968.
5. Ситников, П.А. Моделирование и разработка технологических параметров получения оксидного композиционного материала с содержанием анальцим-монтмориллонитовой породы / Ситников П.А., Васенева И.Н., Белых А.Г., Котова О.Б., Шушков Д.А., Рябков Ю.И., Кучин А.В. //Известия Коми научного центра УрО РАН. –2011. –№ 4 (8). –С. 15-18.
6. Ситников, П.А. Получение оксидного композиционного материала, содержащего природный алумосиликатный наполнитель / Ситников П.А., Кучин А.В., Белых А.Г., Васенева И.Н., Рябков Ю.И. //Клеи. Герметики. Технологии. –2011. –№ 2. –С. 2-5.
7. Ситников, П.А. Влияние кислотно-основных свойств поверхности оксида алюминия на реакционную способность с оксидными соединениями / Ситников П.А., Рябков Ю.И., Рязанов М.А., Белых А.Г., Васенева И.Н., Федосеев М.С., Терешатов В.В. //Известия Коми научного центра УрО РАН. –2013. –№ 3 (15). –С. 19-26.
8. Ситников, П.А. Влияние кислотно-основных свойств поверхности оксидов на их реакционную способность при взаимодействии с оксидными соединениями / Ситников П.А., Кучин А.В., Рязанов М.А., Белых А.Г., Васенева И.Н., Федосеев М.С., Терешатов В.В. //Журнал общей химии. –2014. –Т. 84. –№ 5. –С. 717-722.
9. Ситников, П.А. Физико-химические закономерности создания новых гибридных эпоксиполимерных нанокомпозитов с повышенными прочностными характеристиками / Ситников П.А., Рябков Ю.И., Белых А.Г., Васенева И.Н., Кучин А.В. //Известия Коми научного центра УрО РАН. –2016. –№ 1 (25). –С. 18-22.
10. Krivoshapkin, P.V. Sol-gel template preparation of alumina nanofillers for reinforcing the epoxy resin / Krivoshapkin P.V., Krivoshapkina E.F., Sitnikov P.A., Mishakov I.V., Vedyagin A.A. //Journal of Sol-Gel Science and Technology. –2016. –V. 80. –№ 2. –P. 353-361.

11. Torlopov, M.A. Cellulose nanocrystals prepared in H₃PW₁₂O₄₀-Acetic acid system / Torlopov M.A., Udoratina E.V., Martakov I.S., Sitnikov P.A. //Cellulose. –2017. –V. 24. –№ 5. –P. 2153-2162.
12. Torlopov, M.A. Disk-like nanocrystals prepared by solvolysis from regenerated cellulose and colloid properties of their hydrosols / Torlopov M.A., Martakov I.S., Mikhaylov V.I., Sitnikov P., Udoratina E.V., Krivoshapkin P.V., Tsvetkov N.V. //Carbohydrate Polymers. –2018. –V. 200. –P. 162-172.
13. Torlopov, M.A. A Fenton-like system (Cu(II)/H₂O₂) for the preparation of cellulose nanocrystals with a slightly modified surface / Torlopov M.A., Martakov I.S., Mikhaylov V.I., Sitnikov P.A., Udoratina E.V., Golubev Y.A. //Industrial and Engineering Chemistry Research. –2019. –V. 58. –№ 44. –P. 20282-20290.
14. Martakov, I.S. Formation of gallic acid layer on γ -AlOOH nanoparticles surface and their antioxidant and membrane-protective activity / Martakov I.S., Shevchenko O.G., Torlopov M.A., Gerasimov E.Y., Sitnikov P.A. //Journal of Inorganic Biochemistry. – 2019. –V. 199. –P. 110782.
15. Torlopov, M.A. Manipulating the colloidal properties of (non-) sulfated cellulose nanocrystals via stepwise surface cyanoethylation/carboxylation / Torlopov M.A., Martakov I.S., Mikhaylov V.I., Legki P.V., Krivoshapkina E.F., Sitnikov P.A., Udoratina E.V., Golubev Y.A., Tracey C. //European Polymer Journal. –2019. –V. 115. –P. 225-233.
16. Sitnikov, P.A. Study on the interfacial interactions of sulfated alumina with epoxy polymer / Sitnikov P.A., Vaseneva I.N., Belyy V.A., Kenzhin R.M., Volodin A.M., Vedyagin A.A. //Ceramics International. –2019. –V. 45. –№ 7. –P. 8919-8925.
17. Mikhaylov, V.I. Study of heteroaggregation and properties of sol-gel AlOOH–Fe₃O₄ composites / Mikhaylov V.I., Martakov I.S., Sitnikov P.A., Gerasimov E.Y. //Heliyon. –2020. –V. 6. –№ 12. –P. e05825.
18. 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., Sitnikov P.A., Kryuchkova A.V., Krivoshapkina E.F., Krivoshapkin P.V., Koval L.A., Zemskaya N.V. //Langmuir. –2020. –V. 36. –№ 16. –P. 4405-4415.
19. Shilovskikh, V.V. Melamine–barbiturate supramolecular assembly as a pH-dependent organic radical trap material / Shilovskikh V.V., Timralieva A.A., Nesterov P.V., Novikov A.S., Skorb E.V., Sitnikov P.A., Konstantinova E.A., Kokorin A.I. //Chemistry – A European Journal. –2020. –V. 26. –№ 70. –P. 16603-16610.
20. Федосеев, М.С. Расчетно-экспериментальный метод оценки реакционной способности замещенных толуилендиаминов и азосоединений в реакциях аминного и ангидридного отверждения эпоксидных смол / Федосеев М.С., Антипин В.Е., Ситников П.А. //Журнал прикладной химии. –2021. –Т. 94. –№ 1. –С. 88-97.

21. Torlopov, M.A. Pickering emulsions stabilized by partially acetylated cellulose nanocrystals for oral administration: oils effect and in vivo toxicity / Torlopov M.A., Vaseneva I.N., Mikhaylov V.I., Martakov I.S., Sitnikov P.A., Moskalev A.A., Koval L.A., Zemskaya N.V., Paderin N.M. //Cellulose. –2021. –V. 28. –P. 2365–2385.
22. Mikhaylov, V.I. Magnetically controlled liquid paraffin oil-in-water Pickering emulsion stabilized by magnetite/cellulose nanocrystals: formation and Cr(VI) adsorption / Mikhaylov V.I., Torlopov M.A., Vaseneva I.N., Sitnikov P.A. //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. –2021. –V. 622. –P. 126634.
23. Koshevaya, E. Electrostatic properties and acid-base equilibria of Ta₂O₅ and Ta₂O₅: Eu nanoparticles in NaCl solutions / Koshevaya E., Mikhaylov V., Sitnikov P., Krivoschapkina E., Krivoschapkin P. //Surfaces and Interfaces. –2022. –V. 29. –P. 101713.
24. Mikhaylov, V.I. Effect of Fe₃O₄/CNC ratio on properties of olive oil-in-water Pickering emulsions / Mikhaylov V.I., Torlopov M.A., Vaseneva I.N., Martakov I.S., Legki P.V., Sitnikov P.A. //Colloid & Polymer Science. –2022. –V. 300. –P. 139–152.
25. Martakov, I.S. Colloidally stable conjugates of phenolic acids with γ -ALOOH nanoparticles as efficient and biocompatible nanoantioxidants / Martakov I.S., Torlopov M.A., Sitnikov P.A., Shevchenko O.G. //Journal of Molecular Structure. –2022. –V. 1248. P. 131471
26. Torlopov, M.A. Surface, rheology, digestive stability and toxicity of olive oil emulsions stabilized by chitin nanocrystals for vitamin D3 delivery / Torlopov M.A., Vaseneva I.N., Mikhaylov V.I., Martakov I.S., Legki P.V., Sitnikov P.A., Paderin N.M. //Carbohydrate Polymers. –2022. –V. 284. –P. 119162.
27. Martakov, I.S. Biocompatible Nanoparticle Heteroaggregates as Stabilizers of Pickering Emulsions for Vitamin D3 Efficient Delivery / I.S. Martakov, I.N. Vaseneva, M.A. Torlopov, P. V. Legki, N.M. Paderin, S.A. Patov, V.I. Mikhaylov, P.A. Sitnikov //ACS Appl. Bio Mater. –2022. –№5. –P. 4342–4353.
28. Sitnikov, P. Efficient (bio)emulsification/degradation of crude oil using cellulose nanocrystals / Sitnikov P., Legki P., Torlopov M., Druz Y., Mikhaylov V., Tarabukin D., Vaseneva I., Markarova M., Ushakov N., Udoratina E. //Polysaccharides. –2023. –V. 4. –№ 4. –P. 402-420.
29. Torlopov, M.A. Synthesis and properties of thiol-modified CNC via surface tosylation / Torlopov M.A., Martakov I.S., Mikhaylov V.I., Cherednichenko K.A., Sitnikov P.A. //Carbohydrate Polymers. –2023. –V. 319. –P. 121169.
30. Григорьева, Т.А. Оценка влияния кислотно-основной природы неорганического наполнителя на эксплуатационные свойства эпоксиполимерных композиционных материалов / Григорьева Т.А., Ситников П.А. //Пластические массы. –2023. –№ 9-10. –С. 15-17.

31. Mikhaylov, V.I. Anti-Alzheimer Drug Delivery via Pickering Emulsions Stabilized by Plate-like Cellulose Nanocrystals / Mikhaylov V.I., Torlopov M.A., Vaseneva I.N., Legki P.V., Paderin N.M., Martakov I.S., Sitnikov P.A. //Langmuir. –2023. –V. 39(33). –P. 11769–11781.
32. Ситников, П.А. Формирование эмульсий типа «нефть-в-воде», стабилизированных нанокристаллами хитина / Ситников П.А., Удоратина Е.В., Легкий Ф.В., Торлопов М.А., Михайлов В.И., Ушаков Н.В. //Бутлеровские сообщения. –2023. –Т.76. –№11. –С.94-106.
33. Torlopov, M.A. Chitin nanocrystals/alginate complex for tuning stability, rheology and bioavailability of cholecalciferol in Pickering emulsions / Torlopov M.A., Vaseneva I.N., Mikhaylov V.I., Martakov I.S., Legki P.V., Sitnikov P.A. //International Journal of Biological Macromolecules. –2024. –V. 264. –P. 130671.
34. Михайлов, В.И. Формирование эмульсий подсолнечного масла в воде с использованием комплексов «нанокристаллы хитина/магнетит–альгинат натрия» / Михайлов В.И., Торлопов М.А., Васенева И.Н., Мартаков И.С., Вавринчук К.С., Ситников П.А. //Бутлеровские сообщения. –2024. –Т.78. –№5. –С.70-84
35. Mikhaylov, V.I. Cellulose nanocrystal/chitosan ratio in Pickering stabilizers regulates vitamin D3 release / Mikhaylov V.I., Torlopov M.A., Vaseneva I.N., Martakov I.S., Legki P.V., Cherednichenko K.A., Paderin N.M., Sitnikov P.A. //Colloid and Polymer Science. –2024. –V. 302. –P. 1-20.
36. Torlopov, M.A. Synthesis, Rheological Properties, and Hemocompatibility of Alginate Modified with Ethylenediamine Fragments / M.A. Torlopov, N.N. Drozd, P.A. Sitnikov, V.I. Mikhailov, E.V. Udoratina //Polymer Science, Series A. – 2024. – С. 1-15.

Патенты

1. Белых, А.Г. Клеевая композиция на основе эпоксидного олигомера / Белых А.Г., Васенева И.Н., Ситников П.А., Рябков Ю.И. //Патент на изобретение № 2478680. Опубликовано 10.04.2013.
2. Белых, А.Г. Эпоксидная композиция для высокопрочных, щелочестойких конструкций / Белых А.Г., Васенева И.Н., Ситников П.А., Рябков Ю. И., Кучин А.В., Фурсов Л.В. //Патент на изобретение № 2536141. Опубликовано 20.12.2014
3. Белых, А.Г. Эпоксидный компаунд, наполненный модифицированными полисахаридами / Белых А.Г., Васенева И.Н., Ситников П.А., Кучин А.В., Удоратина Е.В., Торлопов М.А., Шахматов Е.Г. //Патент на изобретение № 2561085. Опубликовано 20.08.2015.
4. Белых, А.Г. Эпоксидная композиция / Белых А.Г., Васенева И.Н., Ситников П.А., Рябков Ю.И. //Патент на изобретение № 2633905. Опубликовано 19.10.2017.

5. Ситников, П.А. Наполненная эпоксидная композиция / Ситников П.А., Белых А.Г., Васенева И.Н., Рябков Ю.И. //Патент на изобретение № 2640519. Опубликовано 09.01.2018.
6. Ситников, П.А. Эмульгирующая дисперсия нанокристаллической целлюлозы и способ очистки водной поверхности от нефти и нефтепродуктов с ее применением / Ситников П.А., Торлопов М.А., Легкий Ф.В., Васенева И.Н., Друзь Ю.И., Тарабукин Д.В., Удоратина Е.В. //Патент на изобретение № 2771381. Опубликовано 04.05.2022.
7. Васенева, И.Н. Устойчивая эмульсия Пикеринга, стабилизированная нанокристаллами ацетилованной целлюлозы, способ её получения и применения / Васенева И.Н., Торлопов М.А., Михайлов В.И., Ситников П.А., Легкий Ф.В., Падерин Н.М., Мартаков И.С. //Патент на изобретение № 2767247. Опубликовано 17.03.2022.

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, Сеньюковой 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., Фуражину В.В.

Подписано в печать: 27.11.2024. Формат: 60×84 1/16. Печать цифровая.

Отпечатано в ООО «Центр оперативной полиграфии».

Заказ No 9940. Тираж 100 экз. Печать цифровая. Усл. печ. л. 1.98.

167982, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 70

Тел. 8(8212) 24-05-31, 24-46-57. E-mail: komiprint@mail