

Список литературы

1. Википедия. URL: <http://ru.wikipedia.org/wiki/Пена>.
2. Тихомиров В. К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. – М.: Химия, 1983. – 264 с.
3. Кругляков П. М., Ексерова Д. Р. Пены и пенные пленки. – М.: Химия, 1990. – 432 с.
4. Г.А. Чиганова // Коллоидный журнал, том 56, №2, с. 266, (1994).

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА РАЗМЕР И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ НАНОЧАСТИЦ

Карепина Е.Е.

E-mail: Karepina_ee@mail.ru

Научный руководитель: к.т.н., доцент кафедры НМНТ Годымчук А.Ю., НИ ТПУ

Введение

Интенсивно развивающееся производство и применение нанопорошков создает условия для выделения наночастиц в окружающую среду, поэтому определение токсичности постоянно создаваемых наноматериалов является актуальной задачей. При рассмотрении отдельного вида наноматериала необходимо выбрать подход, учитывающий не только массовую, но и численную и поверхностную дозу вещества (токсиканта). Поэтому наиболее важным параметром в нанотоксикологии является дисперсность наночастиц.

Определению и достижению постоянной дисперсности наночастиц в лиозоле препятствует высокая реакционная способность, способствующая растворению, коагуляции, седиментации частиц, что создает трудности при диспергировании наночастиц и их доставке в тест-организмы [1]. Поэтому исследование токсичности наноматериалов в условиях *in vivo* требует разработки суспензий наночастиц со стабильными дисперсионными и электрокинетическими характеристиками.

Среди всех методов диспергирования твердых частиц (ультразвуковое воздействие, перемешивание и др.) только добавление растворителей и поверхностно-активных веществ (стабилизаторов) позволяет на все время эксперимента поддерживать дисперсность суспензий в физиологической среде со сложным составом [2]. Решение задачи по достижению высокой устойчивости лиозоля связано с кислотно-основным состоянием поверхности наночастиц и их адсорбционной активностью, которые, в свою очередь зависят от дисперсности, степени окисленности металлических образцов и других факторов [3].

Целью настоящей работы являлся определение влияния pH буферного раствора на дисперсионные и электрокинетические свойства наночастиц разного состава.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны нанопорошки металлов (Zn, Al) и их оксидов (Al₂O₃, ZnO). Металлические нанопорошки были получены методом электрического взрыва металлической проволоки (производитель – ООО «Передовые порошковые технологии», г. Томск, Россия). Оксидные нанопорошки были получены с помощью плазмохимического синтеза (Производитель: компания Nanostructured & Amorphous Materials, Inc., США).

Водный буферный раствор HEPES (2-[4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazinyl] ethanesulfonic acid) использовался для создания и поддержания pH ПАВ-содержащей среды. Этот раствор широко используется в аналитических, неорганических, физиологических и биологических исследованиях в силу своей нетоксичности и биосовместимости [4, 5]. Уровень pH регулировали с помощью кислотно-основного титрования растворами NaOH и HNO₃.

Суспензии для измерений подготавливались следующим образом: в 25 мл приготовленных растворов заданным значением pH= 6...8 вливали 5 мл предварительно подготовленной суспензии

нанопорошка с концентрацией по веществу 10^{-2} М. Подготовленная для измерений суспензия имела концентрацию наночастиц 10^{-3} М. Стабильность дисперсных систем изучали через изменение ζ -потенциала частиц и среднего размера частиц (d_{cp}), рассчитанного из численного распределения частиц по размерам. Для измерения использовали прибор Zetasizer Nano (Malvern, США)

Результаты и их обсуждение

В работе исследовали поведение наночастиц в буфере при $pH = 6 \dots 8$. Такой выбор pH был обоснован двумя причинами. Во-первых, это значения pH , которые наиболее близки к большинству физиологических жидкостей. Во-вторых, при $pH < 5$ на поверхности частиц могут адсорбироваться целые недиссоциированные молекулы карбоновых кислот, а при $pH > 8,5$ отрицательно заряженный карбоксилат-анион может передвигаться в сторону поверхности раздела только в сопровождении положительно заряженного иона (Na^+), т.е. фактически осуществляется адсорбция молекул соли.

В табл.1 показано влияние pH буферного раствора на размер и ζ -потенциал частиц в суспензиях. Наночастицы Al_2O_3 (исходный размер 220 нм) при попадании в буферный раствор склонны к агрегации, но в изменении d_{cp} частиц (900-1000 нм) сильной pH -зависимости в исследуемом диапазоне не наблюдалось (табл.1): при отклонении от $pH = 7$ в область кислот размер частиц Al_2O_3 уменьшался от 1091 нм до 959, в область оснований – до 905 нм. Однако электрокинетические свойства частиц Al_2O_3 меняются значительно: при уменьшении pH от 6 до 8 электрокинетический потенциал частиц уменьшался от 22,1 мВ до 2,3 мВ, что показывает стремление к минимуму агрегативной стабильности образующихся суспензий в области оснований. В результате максимальная агрегативная устойчивость суспензий достигается при $pH=6$.

Таблица 1. Изменение размера и ζ -потенциала частиц Al и Al_2O_3 в буфере с разным значением pH .

pH	НП Al		НП Al_2O_3	
	Средний размер	ζ -потенциал	Средний размер	ζ -потенциал
6	201,8±57,4	-0,8±3,6	959,5±42,7	12,7±13,31482
6,5	222,9±81,8	0,2±2,9	1081,3±7,7	11,85667±11,94068
7	225,6±89,4	-7,2±5,8	1091,1±114,9	7,984333±12,37295
7,5	220,6±109,7	-7,5±6,8	1017,7±28,6	-0,22167±12,14102
8	441,4±53,2	-16,8±2,4	904,6±101,2	-5,91333±11,71912

Исследование показало, что наночастицы Al (исходный размер 141 нм) в буферном растворе подвергаются агрегации $d_{cp} \approx 200 \dots 230$ нм и сохраняют свой размер в интервале $pH = 6,0 \dots 7,5$, при $pH > 7,5$ d_{cp} частиц/агрегатов увеличивается в 2 раза (табл.1). Можно предположить, что при повышенном содержании OH-групп может происходить частичное снятие оксидной пленки с металлических частиц с последующим окислением алюминия протонами H^+ из воды [6] с образованием хлопьеобразного гидроксида алюминия [7] на поверхности частиц. По-видимому, именно образованием новых гидроксидных структур объясняется значительное изменение заряда частиц Al: при увеличении pH от 6 до 8 ζ -потенциал уменьшается от -0,8 мВ до -16,8 мВ (табл.1). По всей видимости, при $pH=6 \dots 6,5$, в которых для поверхности характерно изоэлектрическое состояние (ζ -потенциал $\rightarrow 0$), на поверхности частиц потенциалопределяющими ионами являются катионы алюминия, все отрицательно-заряженные противоионы (OH-группы) находятся в адсорбционном слое, в результате чего наблюдается изоэлектрическое состояние поверхности. При увеличении pH поверхность, на которой присутствуют гидроксиды или алюминаты, будет заряжаться отрицательно, что и подтверждают экспериментальные данные (табл.1).

Полученные данные позволяют предположить, что максимальная степень диспергирования наночастиц Al может быть достигнута в слабокислых растворах, но агрегативная устойчивость гидрозоля будет достигаться только при условии значительного увеличения сил электростатического отталкивания, например, за счет увеличения толщины адсорбционного слоя.

Таблица 2. Изменение размера и ζ -потенциала частиц Zn и ZnO в буфере с разным значением pH.

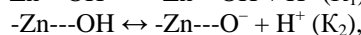
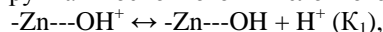
pH	НП Zn		НП ZnO	
	Средний размер	ζ -потенциал	Средний размер	ζ -потенциал
6	238,8±138,5	0,5±0,5	201,7±116,1	15,6±16,9
6,5	397,5±70,4	4,2±2,8	209,1±119,8	14,5±12,7
7	540,1±18,21	10,4±0,5	196,3±261,8	11,3±13,9
7,5	861,4±1,2	6,6±0,5	248,1±104,9	8,3±16,6
8	1251,9±250	3,9±0,1	296,9±171,1	0,9±16,5

Для наночастиц Zn (исходный размер 61 нм) и ZnO (исходный размер 41 нм) характерна высокая степень агрегации при попадании в буферные растворы (табл.2). При увеличении pH от 6 до 8 в суспензиях средний размер частиц Zn равномерно увеличивался от 239 до 1252 нм. В то время как ζ -потенциал частиц в интервале pH=6...7 увеличивался от 0,5 до 10,8 мВ, затем при переходе в область оснований его значение стремилось к нулю при pH=8 (3,9 мВ). Так, наибольшая толщина адсорбционного слоя частиц зафиксирована для суспензий с pH=7 (ζ -потенциал 10,8 мВ) (табл.2).

Для частиц ZnO средний размер частиц в исследуемом диапазоне pH увеличивался в меньшей степени: от 202 до 297 нм, хотя наблюдалась сильная pH-зависимость электрокинетического потенциала: в ряду pH «6 – 6,5 – 7 – 7,5 – 8» ζ -потенциал соответствовал значениям «15,6 – 14,5 – 11,3 – 8,3 – 0,9 мВ» (табл.2).

Тот факт, что частицы заряжены положительно, говорит о том, что у исследуемых частиц ярко выражено сродство к протону водорода (основные свойства) при концентрации H^+ менее 10^{-8} М. При увеличении pH увеличивается сродство к OH^- -ионам, что может привести к перезарядке поверхности после pH = 8.

Влияние pH среды на электроповерхностные свойства и агрегативную устойчивость суспензий обсуждают, анализируя реакции кислотно-основного взаимодействия молекул воды с поверхностными функциональными группами основного и кислотного характера:



где $-Zn---OH^+$ – группа, которая возникает на поверхности диоксида титана вследствие адсорбции ионов водорода H^+ из жидкой объемной фазы, $-Zn---OH$ – нейтральная поверхностная гидроксильная группа; $-Zn---O^-$ – группа, которая возникает на поверхности оксида цинка вследствие диссоциации гидроксильной группы и перехода ионов водорода H^+ в жидкую объемную фазу, K_1 , K_2 – константы кислотности и основности поверхностных гидроксильных групп. Такой анализ предусматривает наличие точки нулевого заряда, которая устанавливается при условии равной концентрации заряженных поверхностных групп $-Zn---OH^+$ и $-Zn---O^-$ и соответствует pH среды $pH_0 = 0,5(pK_1 + pK_2)$. Для исследуемых наночастиц цинка такая точка нулевого заряда характерна для образца Zn при $pH \approx 6$, а для ZnO – при $pH \approx 8$. Такие данные согласуются с результатами исследования кислотно-основного состояния поверхности наночастиц цинка.

В целом, можно отметить, что суспензии на основе цинковых наночастиц, для которых ζ -потенциал по модулю не превышает 10-15 мВ, обладают невысокой агрегативной устойчивостью, такие системы будут коагулировать за очень короткий срок.

Таким образом, в исследуемых буферных системах для неконцентрированных суспензий наночастиц для металлических наночастиц (Al, Zn) точка нулевого заряда поверхности зафиксирована в области кислот (при $pH \approx 6$), в то время как для оксидов этих металлов эта точка находится в области оснований (при $pH \approx 8$).

Полученные данные можно использовать для разработки составов агрегативно-устойчивых гидрозолей металлических и оксидных наночастиц. Полученные суспензии с практической точки зрения можно применять в качестве добавок в лаки, краски, бактерицидные суспензии, а также использовать их для токсикологических испытаний.

Список литературы

1. Handy R.D., von der Kammer F., Lead J.R., Hassellöv M., Owen R., Crane M. // *Ecotoxic.*, v. 17, p. 287-314, (2008)

2. Farre M., Gajda-Schranz K., Kantiani L., Barcelo D. // *Analyt. Bioanalyt. Chem.*, v. 393, p. 81-95, (2009)
3. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии, М.: Высшая школа, 1986. - 360 с.
4. Habib A., Tabata M. // *J. Inorg. Biochem.*, v. 98, p. 1696-1702, (2004)
5. Hanitzsch R., Küppers L. // *Vision Res.*, v. 41, p. 2165-2172, (2001)
6. Тихонов Н.В. Аналитическая химия алюминия. М: Наука, 1971. – 268 с.
7. Годымчук А.Ю., Ан В.В., Ильин А.П. // *Физика и химия обработки материалов*, №5. с. 69-73, (2005)

АНТИФРИКЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СВМПЭ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ MoS₂

Нгуен Тьук Суан, Панин С.В., Корниенко Л.А.
E-mail: thuc12@sibmail.com

Научный руководитель: С.В. Панин, д.т.н., профессор кафедры ММС, зам. директор ИФПМ-СО РАН

Введение

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) в ряду полимерных связующих занимает особое место благодаря высокому сопротивлению изнашиванию, низкому коэффициенту трения, химической стойкости и высокой ударной вязкости СВМПЭ все чаще используется в машиностроении в узлах трения деталей машин и механизмов, а также изделия и конструкции специального назначения, в том числе корпусные элементы вооружений и военной техники, конструкционные материалы для авиа-, вертолето- и ракетостроения, средства индивидуальной и коллективной бронезащиты и т.д. [1]. Композиционные материалы на основе СВМПЭ позволяюткратно повысить износостойкость тяжело нагруженных изделий [2-4]. Основной проблемой при разработке СВМПЭ является низкая адгезионная способность [5,6].

Поиск путей повышения технологических свойств СВМПЭ без заметного снижения его механико-триботехнических характеристик является актуальной научно-технической проблемой.

В данной работе сделана попытка повышения адгезионных свойств СВМПЭ к модификаторам путем введения дисульфида молибдена, испытание проведено в условиях сухого трения и граничной смазки.

Материал и методики исследований

В работе использовали СВМПЭ фирмы Ticona (GUR-2122) молекулярной массой 4,0 млн. и размером частиц 5-15 мкм, дисульфид молибдена марки МВЧ-1 (Ø 1-7 мкм). Образцы полимерных композитов получали горячим прессованием при давлении 10 МПа и температуре 200° С со скоростью последующего охлаждения 5°С/мин. Износостойкость материалов в режиме сухого трения определяли по схеме «вал-колодка» при нагрузке на пару образцов 160 Н и скорости вращения вала 100 об/мин в соответствии с ASTM G99 на машине трения СМТ-1. Размер образцов равнялся 7*7*10 мм³. Диаметр контртела из стали ШХ15 составлял 62 мм. Поверхности трения образцов исследовали на оптическом профилометре Zygo New View 6200. Площадь дорожки трения определяли с помощью программного обеспечения «Rhino Ceros 3.0». Механические характеристики определяли при разрывных испытаниях на электромеханической испытательной машине Instron 5582.

Результаты исследований

В табл. 1 приведены механические характеристики СВМПЭ с разными наполнителями. В результате исследований оказалось, что твердость СВМПЭ при добавлении MoS₂ незначительно изменяется, плотность новых композитов повышается с увеличением содержания MoS₂. Предел текучести, как и предел прочности, уменьшаются с ростом содержания наполнителя в композиции, а величина относительного удлинения заметно возрастает.