

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧАСТИЦ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

А. П. Возняковский^а, И. В. Шугалей^б

^а Институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева,
ул. Гапсальская 1, Санкт-Петербург, 198035 Россия
e-mail: sektor2niisk@ya.ru

^б Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

Поступило в редакцию 20 мая 2012 г.

Рассмотрены особенности формирования устойчивых суспензий ДНА в средах различной полярности. Прослежена связь дисперсности частиц ДНА с поверхностной активностью. Установлено, что поверхностная активность частиц в нанодиапазоне (10–100 нм) значительно (в 4 раза) ниже поверхностной активности частиц субмикронного диапазона, что свидетельствует об удовлетворительных экологических параметрах наноразмерных частиц ДНА. Попытка снизить поверхностную энергию частиц прививкой гидрофобных радикалов привела значительному росту дисперсности ансамбля частиц ДНА и тем самым обеспечила снижение риска вредного влияния ДНА на окружающую среду.

Ключевые слова: Детонационные наноалмазы, поверхностная энергия, гидрофобизация поверхности, экологическая безопасность наночастиц.

Привыкание и рост сопротивления болезнетворных микроорганизмов и вирусов к новейшим антибиотикам становится серьезной проблемой защиты здоровья человека. Таким образом, разработка технологии создания биологически активных агентов приемлемой стоимости, позволяющей избежать эффекта привыкания, несомненно, представляет значительный научный и практический интерес. Усилия многих исследовательских групп направлены на использование для решения этой задачи наноразмерных частиц. Показано эффективное биологическое воздействие оксидов ряда металлов на грам-положительные и грам-отрицательные бактериальные культуры. Интенсивно исследуются высокоактивные наноразмерные частицы металлов. Например, способность наночастиц золота взаимодействовать с клеткой и проникать в ее объем стимулирует исследования по “прививке” различных биологических макромолекул (протеинов, аминокислот) к их поверхности с целью обеспечения доставки лекарств непосредственно к пораженному участку. В последнее время все больше внимания уделяют

перспективе применения в медицине и биологии детонационных наноалмазов (ДНА)¹.

Порошки детонационных наноалмазов по типу организации частиц являются представителями наноструктурированных веществ. Технология выделения ДНА из аморфных продуктов подрыва предусматривает обработку их поверхности сильными окислительными агентами. Следствием этого является наличие на поверхности функциональных групп с лабильным протоном и, соответственно, ее гидрофильность. Высокая дисперсность и наличие функциональных групп – два основных параметра, на которых базируются практически все попытки внедрения ДНА в практику. В настоящее время наиболее эффективно ДНА применяют в медико-биологической практике [1]. Как правило, эксплуатируют потенциально высокую адсорбционную активность частиц ДНА, что обеспечивает формирование сложных

¹ Детонационные алмазы – кристаллическая компонента продукта подрыва смесевых взрывчатых веществ при отрицательном кислородном балансе.

Таблица 1. Значения поверхностной энергии для “низко-” и “высокодисперсных” фракций ДНА

<i>T</i>	γ_L , мН/м	
	ДНА-1	ДНА-2
50.0	40.8	9.9
55.0	44.3	10.1
60.0	44.0	10.9

комплексов с физиологически активными молекулами перспективных для целенаправленной доставки лекарств к пораженному органу (drug delivery). Следует отметить, что критическим для многих случаев практического применения является этап получения высокодисперсных суспензий ДНА в жидких средах (как полярных, так и неполярных). Это связано с тем, что характерная для высокодисперсных частиц склонность к агрегации приводит к невозможности получения их устойчивых суспензий без дополнительной обработки. Как правило, для получения устойчивых суспензий ДНА используют наложение поля ультразвука и/или модификацию поверхности частиц ДНА поверхностно-активными веществами.

Заметим, что предельная дисперсность частиц ДНА составляет 4–6 нм. На практике, особенно в случае сухих порошков, дисперсность ДНА находится в субмикронном интервале. Собственно, обработка ультразвуком (“озвучивание”) суспензий ДНА преследует цель перевода максимально высокой массовой доли ДНА в область наноразмеров. Следует отметить, что адсорбционные свойства частиц тесно коррелируют с их поверхностной энергией. При этом модельные расчеты показывают, что поверхностная энергия снижается при переходе частиц в область наноразмеров [2].

В данной работе мы провели расчеты по определению зависимости поверхностной энергии ДНА от их дисперсности.

Для получения фракций ДНА различной дисперсности мы “озвучивали” суспензию ДНА в воде с целью перевода максимально высокой массовой доли ДНА в область наноразмеров. Оптимальное время было определено в независимом эксперименте и составляло 5 мин. “Озвученная” суспензия выдерживалась в течение 20 мин., после чего нижняя часть суспензии декантировалась. В результате получили условно

“низкодисперсную” и “высокодисперсную” фракции ДНА.

Методом динамического светорассеяния было установлено, что “низкодисперсная” фракция (ДНА-1) содержит частицы в интервале размеров 200–600 нм. В свою очередь, “высокодисперсная” фракция (ДНА-2) включает частицы в интервале размеров 10–100 нм. Данные по значению поверхностной энергии получали методом обращенной газовой хроматографии [3]. Так, опираясь на предположение о тождестве Лондоновской составляющей работы адгезии (W_A) и изменения свободной энергии Гиббса при десорбции с единицы поверхности метиленовой группы молекулярной пробы, имеем

$$W = \Delta G[A(CH_2)] / N_{AV} a(CH_2), \quad (1)$$

где N_{AV} – число Авогадро, $a(CH_2)$ – площадь, занимаемая метиленовой группой на поверхности адсорбента. Значение свободной энергии Гиббса на 1 моль метиленовых групп может быть рассчитано по уравнению

$$\Delta \bar{G}[A(CH_2)] = -RT \ln (V_R^{n+1}/V^n), \quad (2)$$

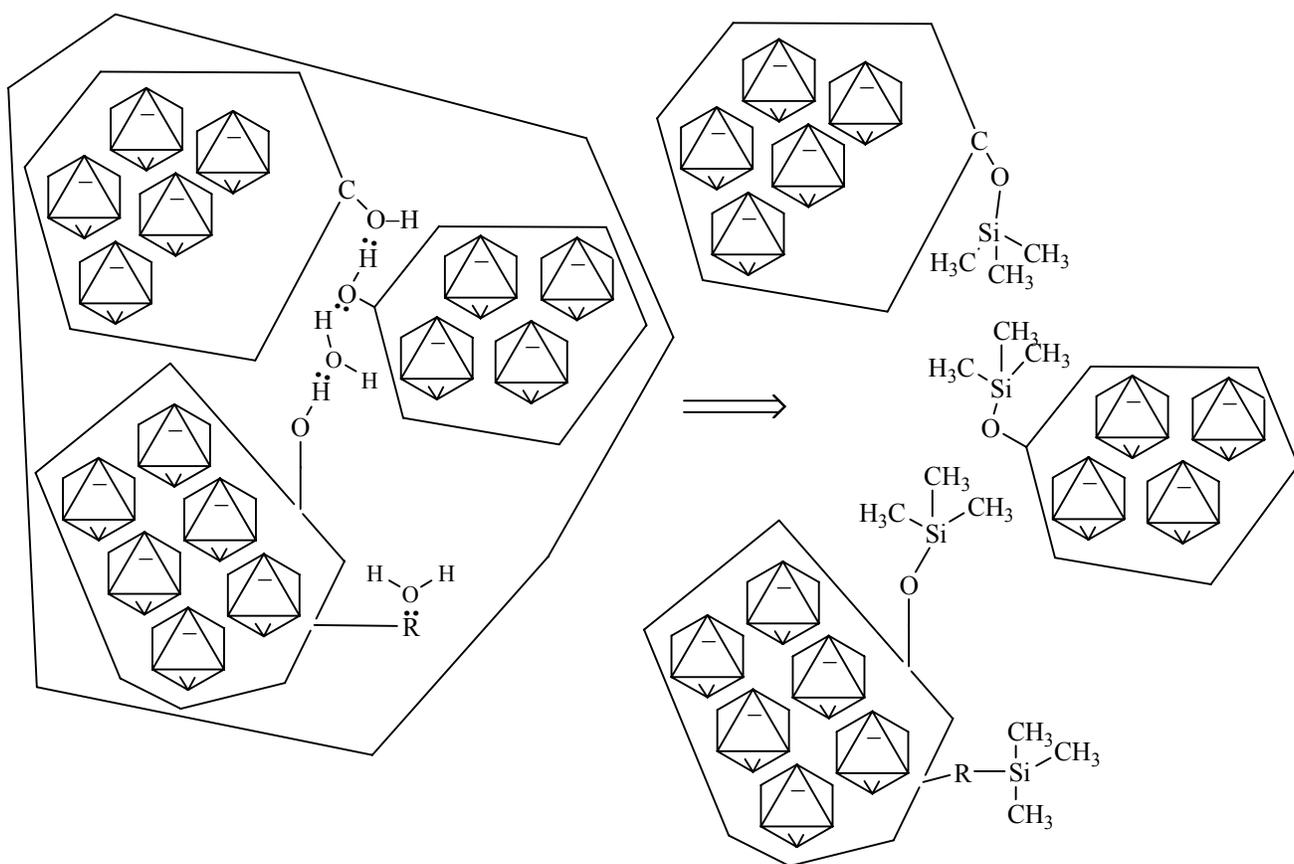
где R – газовая постоянная, T – температура, V_R^{n+1} , V^n – удерживаемые объемы для n -алканов с числом атомов углерода ($n+1$) и n . При использовании в качестве сорбатов n -алканов только неполярные силы вносят вклад в $\Delta G^0[A(CH_2)]$ и, следовательно, эта величина соответствует работе адгезии между неполярной жидкостью и твердой поверхностью.

Работа адгезии дается известным выражением Фаукса:

$$W_A = 2(\gamma_1^* \gamma_2^L)^{1/2}, \quad (3)$$

где γ_1 – поверхностное натяжение неполярной жидкости, γ_2^L – лондоновская компонента поверхностного натяжения второго компонента. Комбинация уравнений (2) и (3) дает выражение для расчета γ_2^L :

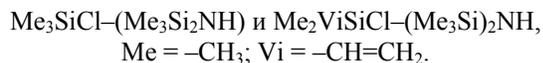
$$\Delta \bar{G}[A(CH_2)] / Na(CH_2) = 2[\gamma^*(CH_2) \gamma_2^L]^{1/2}. \quad (4)$$



Химическая модификация частиц НАДС: R – функциональная группа, содержащая «активный» протон (-OH; -NH₂; -COOH и т.д.).

Полученные данные приведены в табл. 1. Как можно заключить из анализа данных табл. 1, действительно, повышение дисперсности приводит к снижению поверхностной активности.

Диспергирование ДНА в неполярных средах требует химической модификации поверхности. Эффективным способом блокирования активных функциональных групп, содержащих лабильный протон на поверхности твердых тел, является реакция силилирования. Силилирование проводили эквимольной смесью



Мы предполагали, что характер поверхности будет определяться «привитыми» триметилсилильными группами, т.е. будет осуществлена гидрофобизация поверхности, а также обеспечено ее освобождение от адсорбционной воды и гидроксильных функциональных групп. Однако, данная

модификация поверхности ДНА привела к парадоксальному и сложно предсказуемому явлению – увеличению дисперсности ДАН в полярных средах (среднечисленный диаметр частиц ДНА уменьшился с 23 нм до 15 нм). Работа по установлению причин такого поведения привела к модели агрегата частиц ДНА, стабилизированного водородными связями функциональных групп различной природы (см. рисунок). Агрегат стабилизирован за счет водородных связей различных функциональных групп внутренней поверхности частиц, а также молекулами воды «цеолитного» типа. В процессе силилирования происходит разрушение стабилизирующих связей и, формируется новая поверхность.

Фрактальная модель агрегатов ДНА теоретически предполагает возможность их распада на *N* исходных частиц. Однако стерические затруднения прохождения реакции

силилирования делают возможным распад только наиболее рыхлых агрегатов, после чего система вновь стабилизируется.

Несомненный интерес представляло также проследить, как влияет процесс подготовки ДНА на концентрацию групп с лабильным протоном на их поверхности. С этой целью мы использовали метод Чугаева–Церевитина.

Данные показывают, что, несмотря на проведенную работу по гидрофобизации поверхности, число поверхностных гидроксильных групп даже несколько возрастает с 2.78 до 2.94, что свидетельствует о выходе латентных групп на вновь сформированную поверхность. Таким образом, эти данные подтверждают справедли-

вость предложенной модели стабилизации агрегатов ДНА водородными связями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шугалей, И.В., Судариков, А.М., Возняковский, А.П., Целинский, И.В., Гарабаджиу, А.В., Илюшин, М.А., *Химия поверхности детонационных наноалмазов как основа создания продукции биомедицинского назначения*, СПб.: ЛГУ им. А.С. Пушкина, 2012, 150 с.
2. Магамедов, М.Н., *Журн. физ. хим.*, 2005, Т. 79, № 5, С. 829.
3. Voznyakovskii, A.P., Kudoyarov, M.F., *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2008, vol. 16, nos. 5–6, p. 644.

Surface Characteristics of the Particles of Detonation Nanodiamonds

A. P. Voznyakovskii^a and I. V. Shugalei^b

^a *Lebedev Institute of Synthetic Rubber,
ul. Gapsal'skaya 1, St. Petersburg, 198035 Russia
e-mail: sektor2niisk@ya.ru*

^b *St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University),
Moskovskii pr. 26, St. Petersburg, 190013 Russia*

Abstract—The features of the formation of stable suspensions of DNA in media of different polarity were observed. The relationship of dispersion of particles with DNA surface activity was traced. It was found that the surface activity of the particles in the nanorange of 10–100 nm was significantly (4-fold) below the surface activity of submicron range, which indicates that a satisfactory environmental parameters of nanoparticles DNA. The attempt to reduce the surface energy of the particles by grafting hydrophobic radicals caused a significant increase in dispersion particle ensemble DNA and thus provide risk reduction of harmful effects on the DNA of the environment.

Key words: detonation nanodiamonds, surface energy, surface water-repellency treatment, environment of the nanoparticles.