УДК 54.05

Водорастворимые гибридные наночастицы типа ядро-оболочка с ядром диоксида титана и оболочкой полиакриловой кислоты

© 2023 г. Е.Л. Краснопеева^{1,*}, Г.Г. Панова², С.Г. Лаишевкина¹, Е.Ю. Меленевская¹, Н.В. Захарова¹, Е.Н. Власова¹, А.В. Якиманский¹

¹ Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук 199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

² Агрофизический научно-исследовательский институт 195220 Санкт-Петербург, Гражданский пр., 14

*e-mail: opeeva@gmail.com

Поступила в редакцию 14.11.2023 г. После доработки 12.12.2023 г. Принята к публикации 25.12.2023 г.

Рассмотрен синтез новых водорастворимых гибридных наночастиц титана-триэтоксивинилсилан-полиакриловая кислота диоксид типа ядро-оболочка, состоящих из ядра диоксида титана с модифицированной поверхностью – оболочкой полиакриловой кислоты. Синтез наночастиц диоксид титана-триэтоксивинилсилан-полиакриловая кислота проводили в две стадии. На первой стадии поверхность наночастиц диоксида титана модифицировали триэтоксивинилсиланом. Введенные таким образом поверхностные винильные группы наночастиц диоксид титана-триэтоксивинилсилан были использованы прививки ДЛЯ полиакриловой кислоты. Для этого на второй стадии проводили свободнорадикальную полимеризацию акриловой кислоты в присутствии наночастиц диоксид титана-триэтоксивинилсилан Молекулярные характеристики полученных наночастиц диоксид титана-триэтоксивинилсилан-полиакриловая кислота определены методами статического и динамического светорассеяния, их структура доказана методом инфракрасной спектроскопии. Предложенная методика модификации поверхности диоксида титана открывает возможности получения водорастворимых материалов на его основе для различных приложений.

ВВЕДЕНИЕ

С каждым годом в мировой литературе растет количество публикаций, посвященных различным вопросам получения композиционных материалов и их модификаций. Роль диоксида титана (TiO₂) в композитах с органическими полимерами сложно переоценить, так как TiO₂ является одним из важнейших оксидов металлов и применяется в самых различных областях [1-8]. Своими ценными свойствами TiO₂ во многом обязан дефектам поверхности. В частности, для ряда отраслей промышленности и сельского хозяйства востребованы фотокаталитические [9–14], фотолюминесцентные его [15, 16]. полупроводниковые [17–19], пигментные [20] и биологические [21–23] свойства. Например, кристаллический диоксид титана широко пигмент составе материалов используется как В ИЗ различных полиолефинов не только благодаря крайне малому размеру частиц, но и потому, что он обладает хорошей кроющей способностью, низкой летучестью, хорошо включается в состав полимерной матрицы, улучшает термостойкость и устойчивость к пожелтению, а также механические свойства. В то же время он снижает воздействие УФ-облучения за счет увеличения светостойкости и долговечности [24]. Также диоксид титана все чаще применяется для получения биомедицинских материалов,

поскольку его частицы приобретают антибактериальные свойства в результате фотоактивации и поглощают излучение определенной длины волн в зависимости от модификации (анатаз, рутил, брукит). К.Cai с сотрудниками в 2010 г., успешно получили чувствительную к изменениям температуры систему доставки и высвобождения лекарства, состоящую нанотрубок TiO₂, 3-ИЗ покрытых гидрогелем на основе N-изопропилакриламида, триметоксисилилпропилметакрилата, И акриламида. Высвобождение препарата из такой системы при 25 °С происходит медленнее, чем из чистых нанотрубок, так как при этой температуре композитный гидрогель находится в набухшем состоянии; при повышении температуры до 38 °C, препарат высвобождается более интенсивно [25]. D.Tekin с соавторами в 2020 г. [1] провели оценку литературы по использованию наночастиц в качестве антибактериальных материалов и применению диоксида титана в комбинации с различными полиолефинами. Основное внимание уделялось механизму действия этих частиц в биологических системах и возможностям модификации с целью повышения их фотокаталитической активности при облучении видимым Многие полиолефины светом. (гомополимеры или сополимеры), содержащие диоксид титана, используются в упаковке, поскольку обладают необходимыми прочностными свойствами для применения в сельском хозяйстве/пищевой промышленности. Диоксид титана

совместим с другими компонентами, содержащимися в полимерных продуктах, различными добавками (УФ-стабилизаторы, светостабилизаторы на основе затрудненных аминов, которые могут предотвращать фотоокисление, пластификаторами, ПАВ, антиоксидантами) [26].

Сельскохозяйственные приложения наночастиц диоксида титана включают фотокаталитическое разложение пестицидов и фотокаталитическую очистку воды [27], борьбу с болезнями растений [28–30], обработку семян с целью ускорения прорастания семян и вегетации сельскохозяйственных культур [31–36].

В указанных приложениях диоксид титана зачастую необходимо использовать в виде его стабилизированных водных дисперсий (которые образуются, например, при взаимодействии с триэтаноламином [37]), или в виде наночастиц ядро-оболочка с ядром из TiO₂ и водорастворимой оболочкой. Самый перспективный синтетический метод получения таких структур ядро-оболочка заключается в модификации поверхности наночастиц диоксида титана ковалентно привитыми цепями [38-42]. В работе поверхностную настоящей ΜЫ рассмотрим модификацию диоксида титана полиакриловой кислотой (ПАК), в результате которой образуются водорастворимые наночастицы типа ядро-оболочка, перспективные для различных приложений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использовали наночастицы TiO₂, триэтоксивинилсилан (**ТЭВС**), (97%, "Acros Organics") без дополнительной очистки, ДМФА (х.ч., "Вектон"), акриловую кислоту (**AK**), (>98.0% "Acros Organics"), ДАК), HCl, NaOH (Акционерное общество "Экос").

Методы

Синтез наночастиц TiO₂–TЭВС. 0.5 г частиц TiO₂ прокаливали в вакууме при 120°С в течение 4 ч, после охлаждения до комнатной температуры стравливали аргоном. Триэтоксивинилсилан растворяли в ДМФА, отдегазировали 3 раза, продували аргоном и добавляли к подготовленным частицам TiO₂. Смесь выдерживали 1 сутки при постоянном перемешивании в аргоновой среде при комнатной температуре. Частицы выделяли центрифугрованием, промывали 3 раза ДМФА и 3 раза CH₂Cl₂. Выход 0.51 г.

Синтез частиц ядро-оболочка TiO₂–TЭВС–ПАК. 0.2 г TiO₂–TЭВС диспергировали в ДМФА и добавляли 1.3 г АК. Смесь дегазировали 3 раза, затем стравливали аргоном и добавляли ДАК. Реакционную смесь выдерживали 24 ч при постоянном перемешивании в аргоновой среде при 100 ⁰С. Для очистки от непрореагировавших низкомолекулярных веществ

и мономера полученные частицы помещали в полупроницаемую целлюлозную мембрану и отмывали в течение 3 суток в посуде с дистиллированной водой с постоянным перемешиванием с помощью магнитной мешалки. Воду меняли каждые 3 часа. Затем очищенные растворы лиофильно высушивали до постоянной массы. Выход 0.6 г.

Динамическое светорассеяние. Размеры измеряли для частиц TiO₂. ТіО₂–ТЭВС, ТіО₂–ТЭВС–ПАК и ζ -потенциал — для частиц TiO₂-ТЭВС-ПАК. Для этого использовали разбавленные дисперсии частиц, измерения проводили на приборе "Zetasizer Nano ZS" ("Malvern") при 25 °C. Прибор работал на длине волны 633 нм и при угле 173°. В качестве растворителя для частиц TiO₂. TiO₂-TЭВС использовали смесь воды и глицерина (объемное соотношение 80 : 20) с целью замедлить седиментацию частиц, частиц ТіО2–ТЭВС–ПАК a ДЛЯ бидистиллированную воду. Перед измерением образцы отфильтровывали от крупных частиц (более 6 мкм). Для каждого образца проводили не менее трех измерений для проверки репрезентативности результатов, анализ которых выполняли с использованием программного обеспечения Zetasizer.

Титрование частиц TiO₂-TЭВС-ПАК. Титрование осуществляли с помощью кондуктометра "Mettler Toledo S70 SevenMulti" (Швейцария). Для этого в 100 мл дисперсии частиц TiO₂-TЭВС-ПАК (0.1 мас.%)

вводили 3 мл HCl (0.01 N), после чего ее оттитровывали, добавляя по 100 мкл NaOH (0.01 N). Титрование проводили при постоянном перемешивании в токе аргона.

Гидродинамическое исследование ТіО2–ТЭВС–ПАК. Значения ММ и гидродинамического радиуса R_{h-D} макромолекулы TiO_2- ТЭВС–ПАК измеряли методами статического и динамического рассеяния света в разбавленных растворах в 0.1 н NaCl при 21.0 °C. Светорассеяние изучали на установке "Photocor Complex" ("Photocor Instruments Inc.", Россия), источником света служил диодный лазер "Photocor-DL" (мощность 5–30 мВт, длина волны $\lambda = 659.1$ нм). Калибровку прибора осуществляли по толуолу (RV = 1.38×10^{-5} см⁻¹). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали с помощью коррелятора "Photocor-PC2" с числом каналов 288 и обрабатывали с программного обеспечения DynalS. помощью Асимметрия светорассеяния в указанных растворах отсутствовала, поэтому $M_{\rm w}$ методу Дебая. сополимеров находили ПО Данные обрабатывали процедурой регуляризации кумулятивным методом И Тихонова. Гидродинамические радиусы $R_{h-D}(c)$ рассеивающих частиц при концентрации с рассчитывали из уравнения Стокса–Эйнштейна

$$R_{h-D}(\mathbf{c}) = kT_{\mathrm{a}}/6\pi\eta_0 D_0,$$

где $T_{\rm a}$ — абсолютная температура, D_0 — коэффициент диффузии частиц, *k* — постоянная Больцмана. Гидродинамические радиусы объекта исследования R_{h-D} макромолекул были получены как средние значения $R_{h-D}(c)$. Инкремент показателя преломления dn/dc измеряли на "Refractometer RA-620" (KEM, Япония). рефрактометре Термодинамическое качество растворителя (0.1н NaCl) для данной системы является хорошим.

ИК-спектроскопия. Были сняты инфракрасные спектры образцов ТіО₂, ТіО₂-ТЭВС и ТіО₂-ТЭВС-ПАК. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре "Vertex 70" фирмы "Bruker" при комнатной температуре в диапазоне 400–4000 см⁻¹ (разрешение 4 см⁻¹, число сканов 30). Съемку ИК-спектров проводили двумя способами. Первый – с применением микроприставки однократно нарушенного полного отражения (ОНПВО) "Pike" с рабочим внутреннего элементом, изготовленным из ZnSe. При регистрации спектров ОНПВО вводили поправку, учитывающую глубину проникновения в зависимости от длины волны. Приставка "Pike" позволяет регулировать прижим образца к рабочему элементу. Одинаковый прижим в свою очередь дает возможность считать одинаковыми толщину образцов и напрямую сравнивать интенсивности полос поглощения. Второй способ – метод прессования с KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез частиц ядро-оболочка TiO₂-TЭВС-ПАК с ядром двуокиси титана и оболочкой полиакриловой кислоты проводили в несколько стадий, согласно схеме, приведенной ниже.



Синтезированные частицы TiO₂–TЭВС–ПАК обладают высоким отрицательным зарядом (ζ-потенциал частиц равен –20 мВ). Появление отрицательного заряда связано с формированием оболочки ПАК, содержащей карбоксильные группы. При этом содержание карбоксильных групп в синтезированных частицах составляет 0,89 × 10⁻³ г-экв/г.

Измерение размера частиц на каждом этапе синтеза показало, что модификация поверхности частиц TiO₂ предложенным способом

приводит к уменьшению размера самих частиц (рис. 1а), что свидетельствует об их редиспергировании. Основной вклад в общее количество вносят частицы размером около 5 нм, что видно на рис. 16.

Рис.2

В спектре TiO₂ (рис. 2) имеется интенсивная полоса в области 650-590 см⁻¹. В спектре TiO₂–TЭВС появляется полоса 1651 см⁻¹, относящаяся к колебаниям связи C=C. В области 1200–1000 см⁻¹ наблюдаются полосы, характерные для групп Si–O. Кроме того, заметно увеличение интенсивности полос в области 650–590 см⁻¹. Вероятно, это связано с большей интенсивностью поглощения Ti–O–Si по сравнению с Ti=O.

Рис.3

В спектрах TiO₂ и TiO₂–TЭВС, приготовленных методом прессования с KBr (рис. 3a) имеются те же полосы, что и в спектрах ОНПВО (рис. 2), однако полосы в области 1200–1000 см⁻¹ видны плохо. ИК-спектры ПАК, полученной без наночастиц, и TiO₂–TЭВС–ПАК практически полностью совпадают (рис.36). О присутствии наночастиц TiO₂ можно судить по изменению контура полосы в области 660–600 см⁻¹. Если для ПАК в этой области выделяется максимум поглощения 617 см⁻¹, то для TiO₂–TЭВС–ПАК увеличивается интенсивность 640 см⁻¹, что совпадает с полосой поглощения для TiO₂.

По данным статического светорассеяния молекулярная масса M_w исследованного сополимера TiO₂–TЭВС–ПАК расна 9.4 × 10³ при

измерении в 0.1 н NaCl соответственно. Значения M_w , A_2 , dn/dc, R_{h-D} и [I] полученного полимера составляют 9.1 × 10³, 5.22 × 10³ см³ моль г⁻², 0.1524 см³/г, 2.67 ср. (2.5 экстр.) и 9.9 см³/г соответственно. Для исследованных образцов методом динамического рассеяния света в 0.1н NaCl зафиксировано унимодальное распределение рассеивающих объектов, гидродинамический радиус R_{h-D} частиц при комнатной температуре практически не зависит в пределах погрешности от концентрации. Такое значение R_{h-D} отвечает M_w и характеристической вязкости образца, т.е. данные частицы являются изолированными молекулами. Кроме того, исследования динамического светорассеяния выявили одну моду для растворов сополимера в 0.1 н NaCl (рис. 4)

Рис.4

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модификация поверхности наночастиц диоксида титана водорастворимыми полимерами представляет большой интерес для различных практических приложений и может рассматриваться как перспективное направление. Полученные данной работе В водорастворимые наночастицы типа ядро-оболочка с ядром диоксида титана и оболочкой полиакриловой кислоты могут быть использованы для обработки семян сельскохозяйственных культур с целью улучшения их всхожести и увеличения скорости роста за счет повышения

эффективности фотосинтеза, благодаря фотокаталитическим свойствам ядра из диоксида титана, и водорастворимости, придаваемой оболочкой полиакриловой кислоты. Эти работы являются предметом наших дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда согласно соглашению 25.03.2022 г. № 22-26-20087 (проект 22-26-20087) и Санкт-Петербургского научного фонда в соответствии с соглашением от 12.04.2022 г. № 01/2022 (проект 22-26-20087).

Подписи к рисункам

Рис. 1. Динамическое рассеяние света: зависимость интенсивности рассеянного света (а) и количества (б) от размера частиц TiO₂ (1), TiO₂– TЭВС (2) и TiO₂–TЭВС–ПАК (3). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Рис. 2. ИК-спектры TiO₂ (1) и TiO₂–TЭВС (2), снятые с применением микроприставки ОНПВО.

Рис. 3. ИК-спектры TiO₂ (1), TiO₂–TЭВС (2) (а) и ПАК (1), TiO₂– ТЭВС–ПАК (2) (б), снятые в режиме поглощения. Образцы изготовлены методом прессования с KBr.

Рис. 4. Зависимость относительной интенсивности рассеянного света I/I_{max} от гидродинамического радиуса R_h рассеивающих объектов для раствора TiO₂–TЭВС–ПАК при c = 0.029 г/см³ (2.9276 г/дл) в 0.1 н NaCl при $T = 21^{\circ}$ С. I_{max} – максимальная интенсивность рассеянного света при данной концентрации и температуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Tekin D., Birhan D., Kiziltas H. // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 251.
 P. 123067.
- Barala P., Hooda V. // J. Soil Sci. Plant Nutrition. 2022. V. 22. № 3.
 P. 2992.

3. *Diebold U.* // Surf. Sci. Rep. 2002. V. 48. № 1. P. 53.

4. Ziental D., Czarczynska-Goslinska B., Mlynarczyk D. T., Glowacka-Sobotta A., Stanisz B., Goslinski T. and Sobotta L. // Nanomaterials. 2020.
V. 10. № 2.

5. Warheit D. B., Brown S. C. // Toxicol. Lett. 2019. V. 302. P. 42.

6. Jitan S. Al., Palmisano G., Garlisi C. // Catalysts. 2020. V. 10. № 2.

7. *Hu W., Yang S., Yang S.* // Trends Chem. 2020. V. 2. № 2. P. 148.

8. *Veronovski N.* // Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment. 2018.

Byrne C., Subramanian G., Pillai S.C. // J. Environment. Chem. Eng.
 2018. V. 6. P. 3531.

Colmenares J.C., Varma R.S., Lisowski P. // Green Chem. 2016. V. 18.
 P. 5736.

11. Krasilin A.A., Bodalyov I.S., Malkov A. A., Khrapova E. K., Maslennikova T. P., Malygin A. A. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2018. V. 9. P. 410.

12. *Kolesnik I.V., Lebedev V.A., Garshev A.V. //* Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2018. V. 9. P. 401.

Kozlov D.A., Lebedev V.A., Polyakov A. Yu., Khazova K. M., Garshev A.
 V. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2018. V. 9. P. 266.

14. Szanyi J., Kwak J.H. // J. Molec. Catal. A. 2015, V. 406. P. 213.

15. Ulyanova E.S., Zamyatin D.A., Kolosov V.Yu., Shalaeva E.V. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2020. V. 11. P. 480.

16. Zavialova A.Yu., Bugrov A.N., Smyslov R.Yu., Kirilenko D.A., Khamova

T.V., Kopitsa G.P., Licitra C., Rouchon D. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2019. V. 10. P. 361.

17. Wang Y., Sun C., Zhao X., Cui B., Zeng Z., Wang A., Liu G., Cui H. // Nanoscale Res. Lett. 2016. V. 11. 529.

 Morozova P.A., Petukhov D.I. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2017. V. 8. P. 823.

 Ganeshraja A.S., Anbalagan K. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2013. V. 4. P. 276.

20. Gazquez M.J., Bolivar J P., Garcia-Tenorio R., Vaca F. // Mater. Sci. Appl. 2014. V. 5. P. 441. 21. Dimkpa C.O. // J. Basic Microbiol. 2014. V. 54. P. 889.

22. Peller J., Wies O., Kamat P.V. // J. Phys. Chem. A. 2004, V. 108.
P. 10925.

23. Hou J., Wang L., Wang C., Zhang S., Liu H., Li S., Wang X. // J. Environment. Sci. (China). 2019. P. 7540.

24. Rella R.,. Rizzo A, Licciulli A., Sicilianoa P., Troisid L., Vallic L. // Mater.
Sci. Eng. C. 2002. V. 22. № 2. P. 439.

25. Cai K., Jiang F., Luo Z., Chen X. // Adv. Eng. Mater. 2010. V. 12. № 9.
P. 565.

26. Curcio M. S., Canela M. C., Waldman W. R. // Eur. Polym. J. 2018.
V. 101. P. 177.

27. *Guan H.N., Chi D.F., Yu J., Li X.C. //* Pesticide Biochem. Physiol. 2008.
V. 92. P. 83.

28. Yao K.S., Wang D.Y., Ho W.Y., Yan J.J., Tzeng K.C. // Surf. Coat. Technol. 2007. V. 201. P. 6886.

29. Yao K.S., Wang D.Y., Chang C.Y., Weng K.W., Yang L.Y., Lee S.J., Cheng T.C., Hwang C.C. // Surf. Coat. Technol. 2007. V. 202. P. 1329.

30. *Cui H., Yang G., Jiang J., Zhang P., Gu W. //* Austral. J. Crop Sci. 2013.
V. 7. P. 99.

31. Shilova O.A., Khamova T.V., Panova G.G., Kornyukhin D.L., Anikina
L.M., Artemyeva A.M., Baranchikov A.E. // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93
(1). P. 25.

32. Khot L.R., Sankaran S., Maja J.M., Ehsani R., Schuster E.W. // Crop Protect. 2012. V. 35. P. 64.

33. Zheng L., Hong F., Lu S., Liu C. // Biol. Trace Element Res. 2005. V.
104. P. 83.

34. Song G., Gao Y., Wu H., Hou W., Zhang C., Ma H. // Environment. Toxicol. Chem. 2012. V. 31. P. 2147.

35. Yang F., Liu C., Gao F., Su M., Wu X., Zheng L., Hong F., Yang P. //
Biol. Trace Element Res. 2007. V. 119. P. 77.

36. Raliya R., Biswas P., Tarafdar J.C. // Biotechnol. Rep. 2015. V. 5.P. 22.

37. Palmqvist N.G.M., Bejai S., Meijer J., Seisenbaeva G. A., Kessler V. G.
// Scientific Rep. 2015. V. 5. P. 10146.

Wang Y., Liu L., Jiang S., Li S., Lan T., Zu L., Dong S. // Chem. Select.
 2020. V. 5. P. 4695.

39. Kopec M., Spanjers J., Scavo E., Ernens D., Duvigneau J., Julius Vancso, G. // Eur. Polym. J. 2018. V.106. P. 291.

40. *Mai T.B., Tran T.N., Bach L. G., Park J. M., Lim K. T. //* Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2014. V. 602. P. 118.

41. Zhang G., Lu S., Zhang L., Meng Q., Shen C., Zhang J. // J. Membr. Sci.
2013. V. 436. P. 163.

42. Gong Z.-L., Tang D.-Y., Guo Y.-D. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 16872.



Рис. 1.



Рис. 2



Рис. 3



Рис. 4.