

УПРОЧНЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И БИООРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НАНОЧАСТИЦАМИ

Кедров В.В.¹⁾, Классен Н.В.¹⁾, Кобелев Н.П.¹⁾, Рыженков А.В.¹⁾, Покидов А.П.¹⁾, Соловьева И.В.¹⁾, Шахрай О.А.¹⁾, Шмытько И.М.¹⁾, Клубович В.В.²⁾ Кулак М.М.²⁾

¹⁾Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия
klassen@issp.ac.ru

²⁾Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь

Модифицирование органических полимеров неорганическими наполнителями применяется для повышения их механической и электрической прочности, улучшения огнестойкости и т.д. [1-3]. Наши исследования композитов из ряда органических и биоорганических полимеров (полистирол, полиэтилен, коллаген и др.) с неорганическими наночастицами показали, что в ряде случаев взаимное влияние этих компонентов друг на друга приводит к особенностям атомарной структуры, электронных свойств, реакций на механические, температурные и радиационные воздействия. Например, при рентгеновском облучении композитов из полистирола, активированного 2,5-дифенилоксазолом, и частиц сульфата цезия или фторида лутетия возникает интенсивная люминесценция органического активатора, которая без неорганических наполнителей не наблюдается [4,5]. Этот факт указывает на образование достаточно прочных электронных связей между неорганическими частицами и органическими молекулами, обеспечивающих эффективный перенос электронных возбуждений между ними. Композиты этого типа при комнатной температуре оказываются значительно тверже исходных органических компонентов без наполнителя. Но вблизи температуры стеклования полистирола (90 - 100° С) ситуация инвертируется: в интервале температур от 80° С до 90° С тверже становится полистирол без наполнителя. О том, что именно электронные взаимодействия компонентов формируют эти особенности механической прочности, указывает тот факт, что возбуждение указанных материалов ультрафиолетовым излучением приводит к их сильному разупрочнению [6].

Композиты из белка коллагена с диэлектрическими наночастицами двуокиси кремния (SiO_2) и титаната бария (BaTiO_3) демонстрируют сильное упрочнение и заметные изменения атомарной структуры по сравнению с исходным коллагеном. Исходный коллаген при часовой выдержке в вакууме или аргоне при температурах выше 240° С полностью разлагается, оставляя углеродную сажу. Но с добавлением сравнительно небольшого количества наночастиц двуокиси кремния (объемная концентрация – 20 %) термочувствительность коллагена значительно возрастает: часовая выдержка при 300°С в тех же атмосферах вакуума или аргона не приводит к разложению или другим существенным изменениям в характеристиках композита. Калориметрия композитов в диапазоне от комнатной температуры до 300° С показывает, что площадь температурного максимума на 240° С, соответствующего терморазложению молекул коллагена, в композите оказывается значительно меньше.

О том, что обнаруженное упрочнение обусловлено взаимодействиями белковых молекул с наночастицами, свидетельствует сканирующая электронная микроскопия композитов: в то время как наночастицы без органических связующих стремятся сформировать гексагональную плотную упаковку, в смеси с коллагеном такие же наночастицы выстраиваются в цепочки длиной порядка 300 микрон (что соответствует длине молекулы коллагена) – рис. 1.

Смешивание коллагена с наночастицами титаната бария приводит к заметным изменениям в атомарной структуре белка. Рентгеновские дифрактограммы, приведенные на рис. 2, показывают два новых рефлекса в малоугловой части, что свидетельствует о возникновении дополнительного упорядочения внутри молекул коллагена с периодом порядка 7 – 10 ангстрем. При использовании более чистого белка рефлексы видны отчетливее.

Следует отметить, что применение ультразвука при смешивании водного раствора коллагена с наночастицами приводит к намного более четкой структуре по сравнению с механическим смешиванием. Это можно объяснить двумя факторами: разделением агломератов наночастиц на отдельные частицы и улучшением связывания белка с этими частицами.

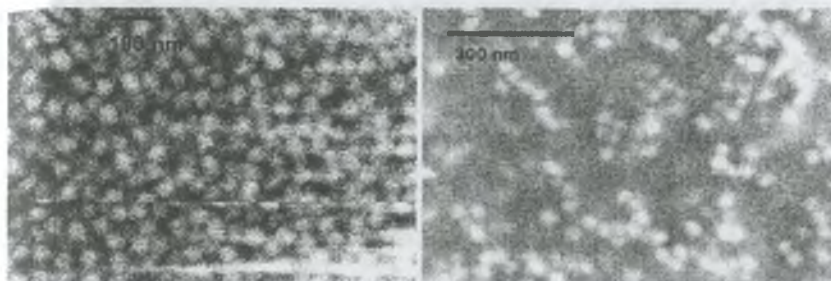


Рис. 1. Сканирующая электронная микроскопия композита из белка коллагена и наночастиц двуокиси кремния.

Слева – несвязанные наночастицы, справа – наночастицы в связке с коллагеном

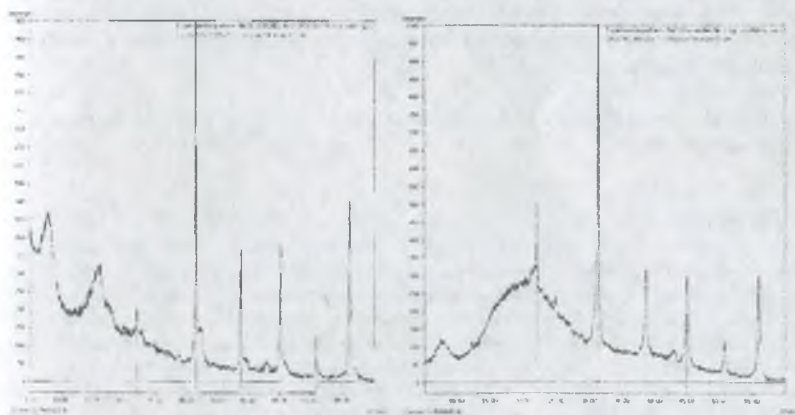


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы композита из белка коллагена и наночастиц титаната бария. Вертикальными прямыми отмечены рентгеновские рефлексы титаната бария. В левой части дифрактограмм видны два новых рефлекса, указывающие на внутреннее упорядочение белковых молекул. Левая дифрактограмма, где эти рефлексы видны более отчетливо, соответствует коллагену повышенной чистоты

Еще один экспериментальный факт, свидетельствующий об пространственном упорядочении в системе наночастиц титаната бария и коллагена, получен нами при изучении оптической анизотропии указанных композитов методом поляризационно – оптического анализа. Если массив белковых молекул без наполнителя оптически изотропен, то при введении наночастиц титаната бария возникает отчетливо регистрируемая в поляризационном микроскопе анизотропия. Тем самым возникает не только внутримолекулярное упорядочение, обнаруживаемое по рентгеновской

дифрактометрии, но и макроскопическое ориентационное упорядочение белковых молекул.

Результаты по упрочнению и упорядочению белковых молекул коллагена наночастицами представляют интерес с биомедицинской точки зрения, т.к. коллаген является одним из основных компонентов мягких и костных тканей человеческого организма. В частности, обработка соответствующими наночастицами травмированных мягких и костных тканей может способствовать ускорению их регенерации посредством направленного воздействия на коллагеновые образования. Композиты из коллагена с наночастицами могут служить основой биосовместимых имплантантов кровеносных сосудов и т.д.

Обнаружение прочных электронных связей между органическими и биоорганическими молекулами и диэлектрическими наночастицами указывает на возможность не только механического и термического упрочнений органических материалов наночастицами, но и на радиационное упрочнение. Это обусловлено тем, что обычно разрывы электронных связей внутри полимерных молекул, индуцированные радиацией или ультрафиолетом, приводят к их необратимым изменениям за счет пространственного расхождения возникших при разрыве незаполненных связей с последующим их связыванием с какими-либо другими фрагментами. Если же полимерная молекула пространственно зафиксирована связями с поверхностью наночастицы, пространственное расхождение берегов возникшего разрыва становится затруднительным. Тем самым значительно повышается вероятность обратного восстановления разорванных связей в том же виде, какими они были до разрыва. Быстрому восстановлению разорванных связей может способствовать и донорное действие наночастицы, поставляющей электроны на место выбывших в результате радиационного воздействия.

Данная работа поддержана совместным грантом РФФИ и фонда фундаментальных исследований Беларуси.

Список литературы

1. М. Бартенев, Ю. В. Зеленов. Физика и механика полимеров. М.: Высшая школа, 1983.
2. Дж. Дж. Мэнсон, П. Сперлинг. Полимерные смеси и композиты. М., Химия, 1979.
3. В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев. Структура и механические свойства полимеров, М., Химия, 1972.
4. О.А. Шахрай. Особенности рентгенолюминесценции композитов из неорганических и органических скнтилляторов, автореферат кандидатской диссертации, Черноголовка, 2012.
5. С.З. Шмурак, В.В. Кедров, Н.В. Классен, О.А. Шахрай. «Импульсная рентгенолюминесценция композитов из неорганических частиц и органических люминофоров», Письма в ЖТФ. 2012, т. 38, в. 15, стр. 10 – 17.
6. А.П. Покидов. Влияние электромагнитного облучения на пластичность композитов из неорганических наночастиц и органических молекул. Дипломная работа Факультета фундаментальной физико-химической инженерии МГУ, Москва – Черноголовка, 2012.